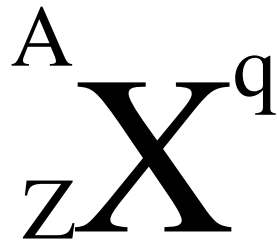


Chapitre I :

Les Atomes

A - Les Constituants de l'atome

Notations



X : élément considéré

Z : nombre de protons (et d'électrons)
numéro atomique

N : nombre de neutron

A : nombre de masse ($A = Z + N$)

q : nombre de charge

Notion d'élément

Un élément est caractérisé par son nom (X)
ou son numéro atomique (Z)

Ainsi l'élément C (carbone) est l'élément 6

Notion d'isotope

Pour un numéro atomique donné, un isotope est caractérisé par son nombre de masse (chaque isotope est un nucléide)

^{14}C possède donc 2 neutrons de plus que ^{12}C

Notion d'ion

Un ion est une entité chargée, on distingue
les cations : chargés positivement (perte d'électron)
les anions : chargés négativement (gain d'électron)

B - Nombres quantiques et orbitales atomiques

Le principe d'incertitude d'Heisenberg : On ne peut connaître avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule avec précision

$$\Delta X \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2m\pi}$$

Rayon d'un atome : $\approx 1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

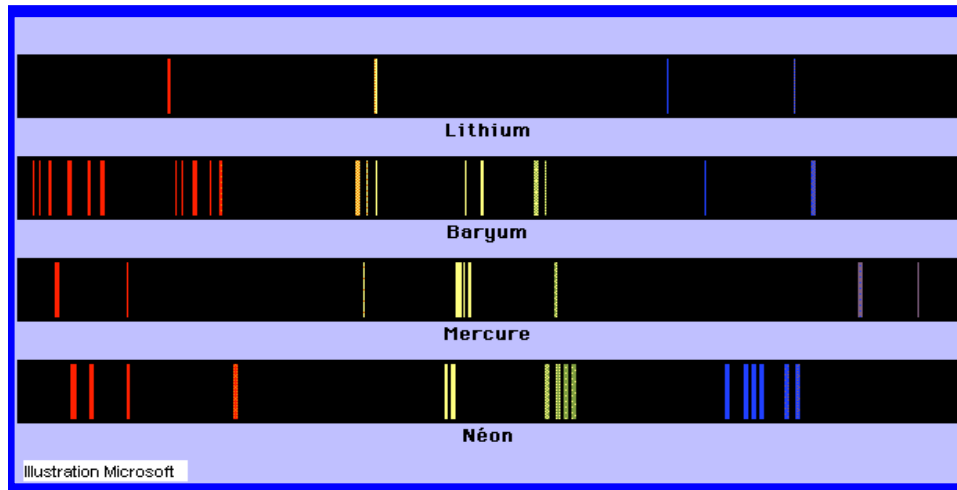
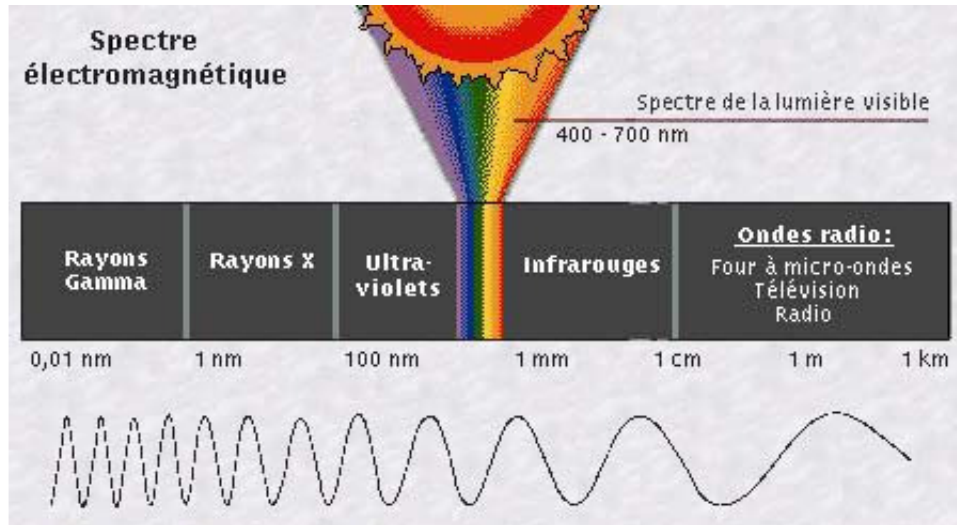
Vitesse d'un électron : $v \approx 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$

On considère que pour que l'électron soit dans l'atome, on doit connaître sa position à 0.005 nm près (5-10% d'erreur)

$$\text{A.N. : } \Delta v \geq 2,32 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$$

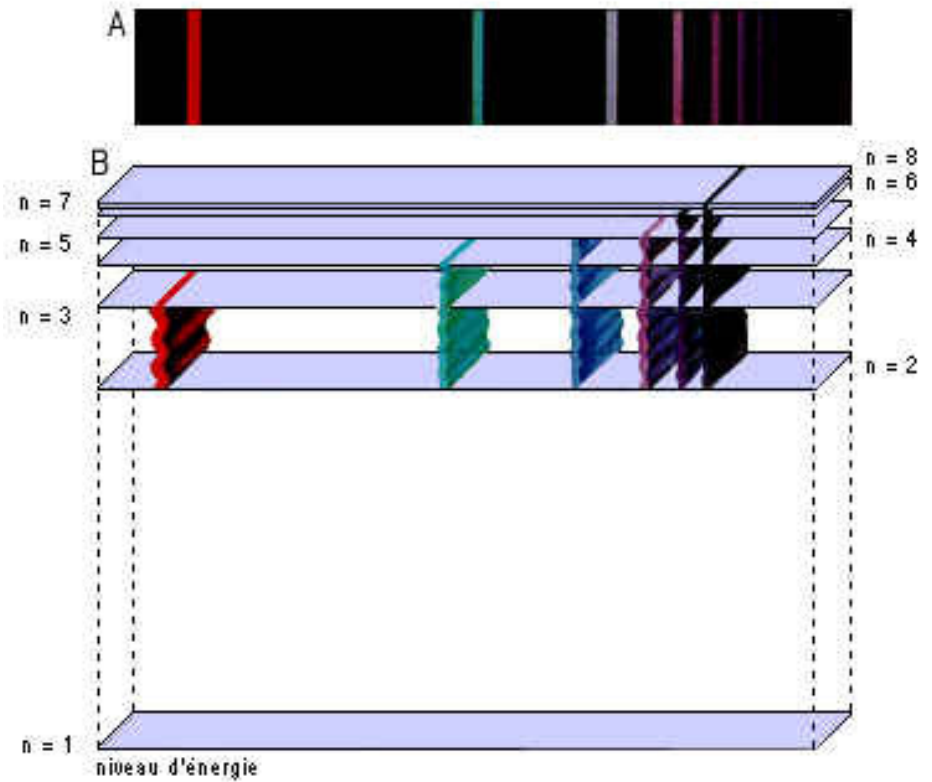
On ne peut plus parler de trajectoire; on introduit la notion de probabilité de présence

Spectre de raies.



Transitions d'états

Les énergies sont quantifiées



Transitions d'états

Energie des électrons des atomes d'hydrogène

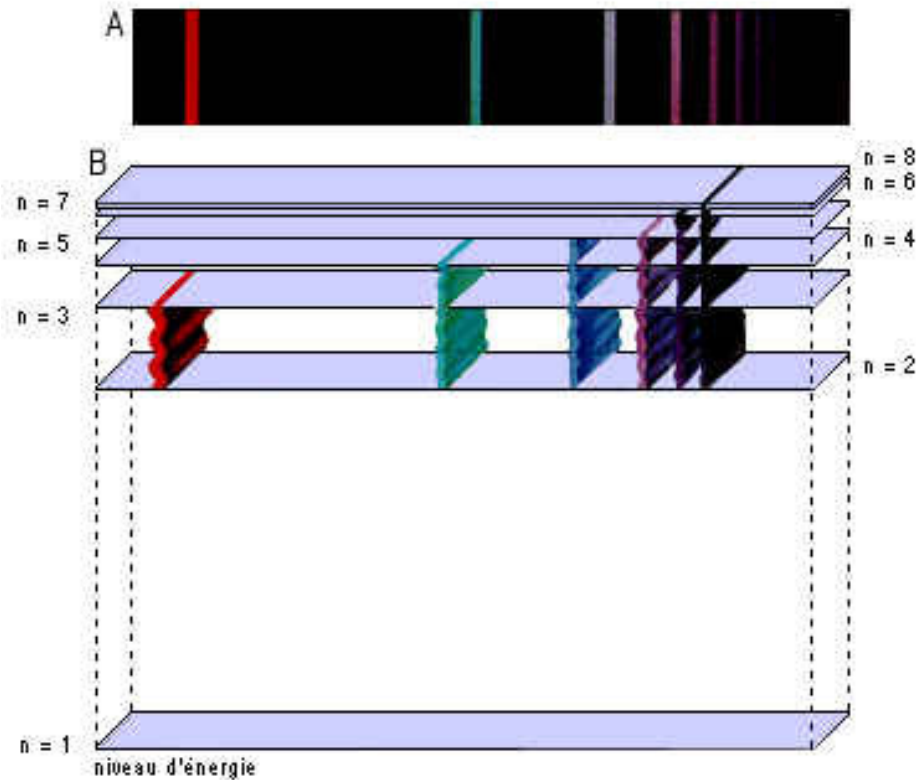
$$E_n = - \frac{R_H \cdot h \cdot c}{n^2}$$

Extension aux atomes hydrogénoïdes

Atome hydrogénoïde : même structure électronique que l'atome d'hydrogène: 1 électron

$$E_n = - R_H \cdot h \cdot c \frac{Z^2}{n^2}$$

Les énergies sont quantifiées



Formalisme Physique : Equation de Schrödinger

$$H \psi = E \psi$$

H : opérateur hamiltonien

Les solutions sont de la forme : $\Psi = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$

$R_{n,l}$: partie radiale, fonction de n et l

$Y_{l,m}$: partie angulaire, fonction de l et m

Apparition de nombres quantiques

n : nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}^*$

l : nombre quantique secondaire $0 \leq l < n ; l \in \mathbb{N}$

m : nombre quantique magnétique $-l \leq m \leq l ; m \in \mathbb{Z}$

m_s ou s : spin $m_s = \pm 1/2$

Nomenclature et nombres des orbitales atomiques

$l =$	0	1	2	3
$m =$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
$n = 1$	□			
$n = 2$	□	□ □ □		
$n = 3$	□	□ □ □	□ □ □ □ □	
$n = 4$	□	□ □ □	□ □ □ □ □	□ □ □ □ □ □ □
	s	p	d	f

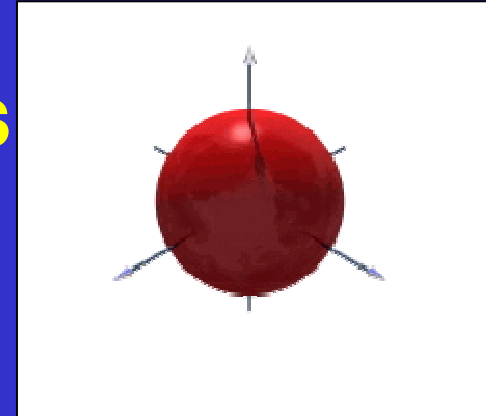
Le nombre d'orbitales associées aux valeurs de l correspond à une dégénérescence des états énergétiques permis

Exemples de notation :

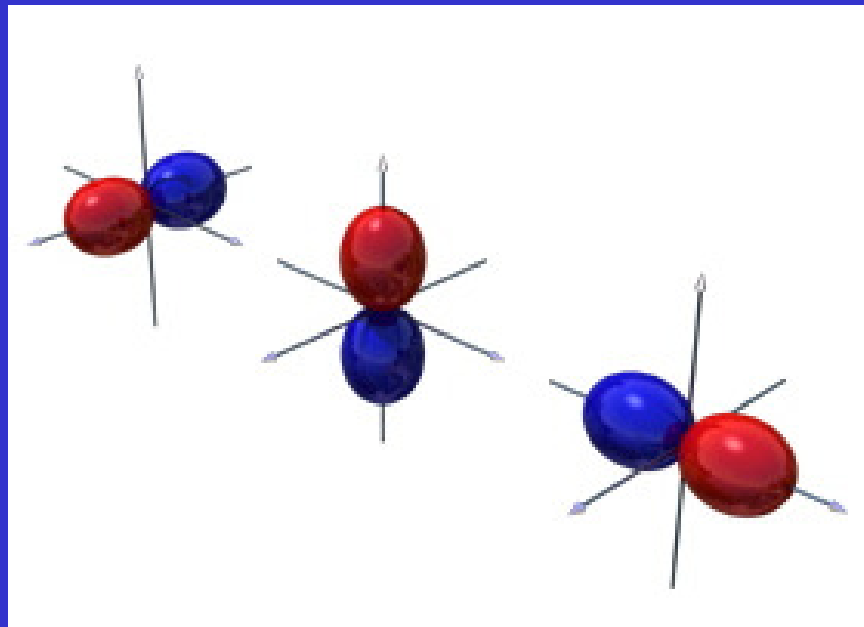
- $n = 1; l = 0 : 1s$
- $n = 3; l = 2 : 3d$
- $n = 5; l = 3 : 5f$

Orbitales atomiques

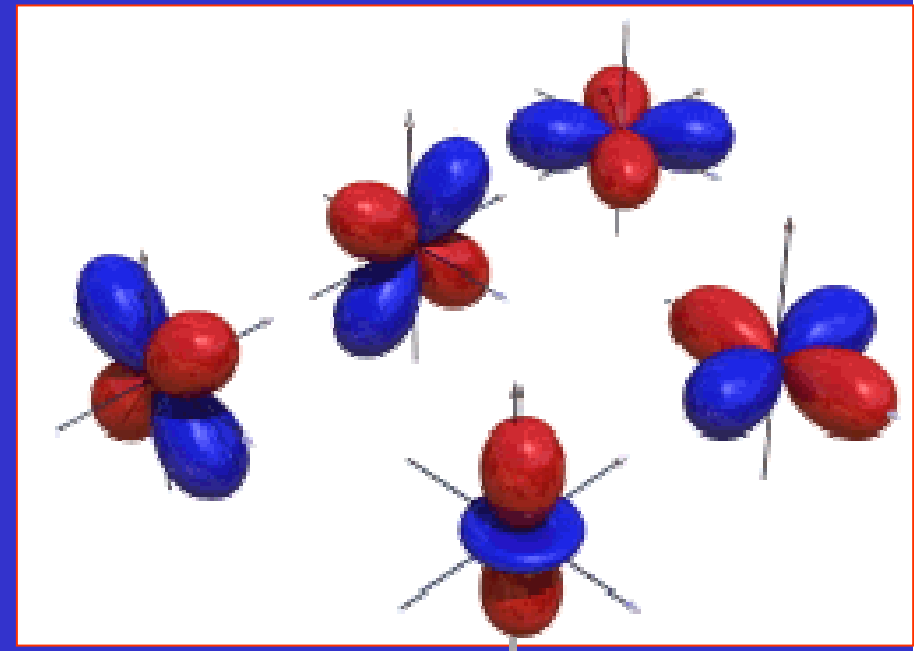
type s



type p



type d



Remplissage

Règle de Pauli : dans un atome, deux électrons doivent différer par au moins la valeur d'un nombre quantique.

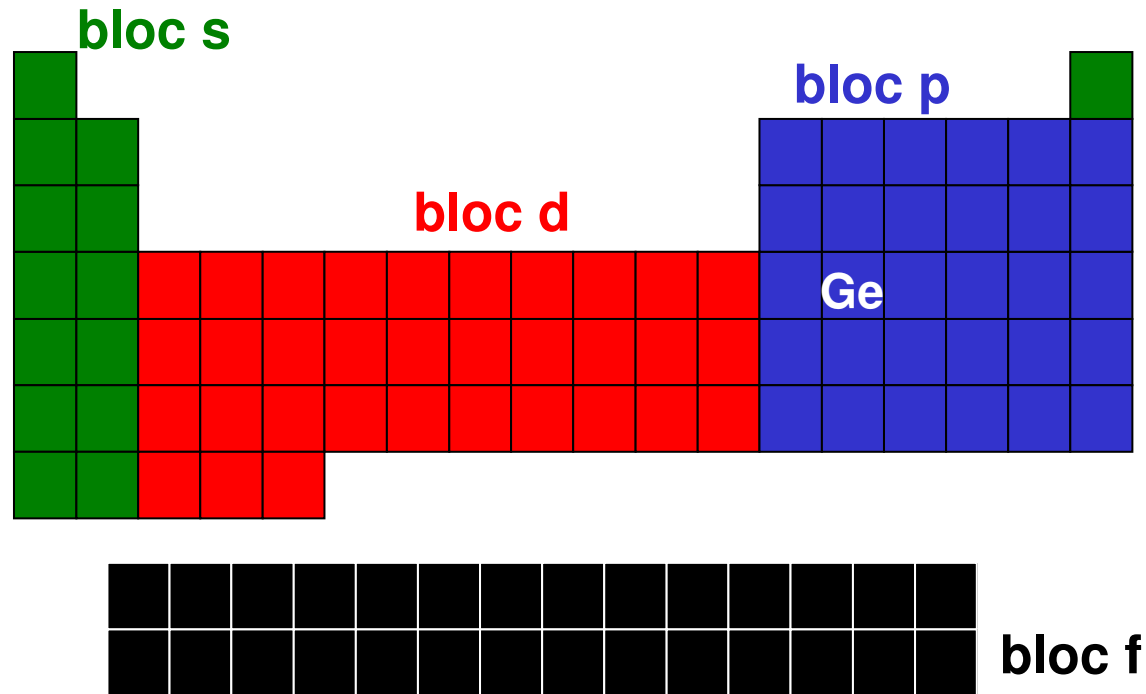
Règle de Hund : pour des états de même énergie, les électrons se placent à raison de 1 par case, avec la même valeur de spin et ne s'apparient en doublet que s'ils sont plus nombreux que les états.

(Règle de Klechkowski) ou règle du $(n+l)$ minimal : parmi les couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la valeur de $(n+l)$ est la plus petite. Dans le cas d'une indétermination, celle qui a le n le plus petit se remplit la première.

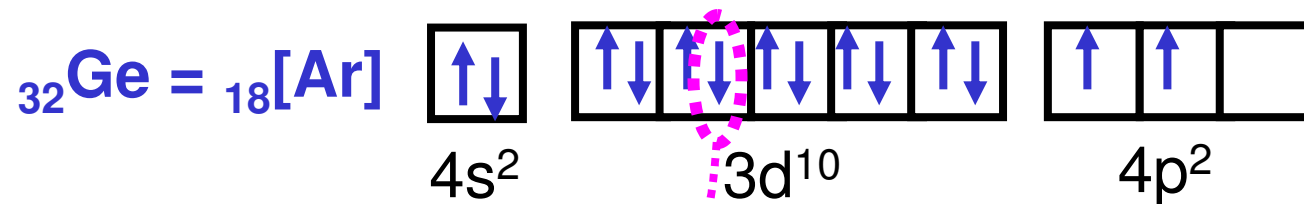
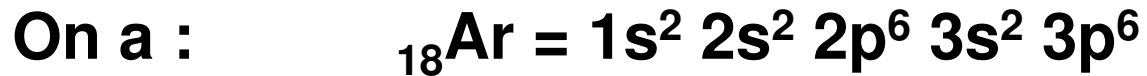
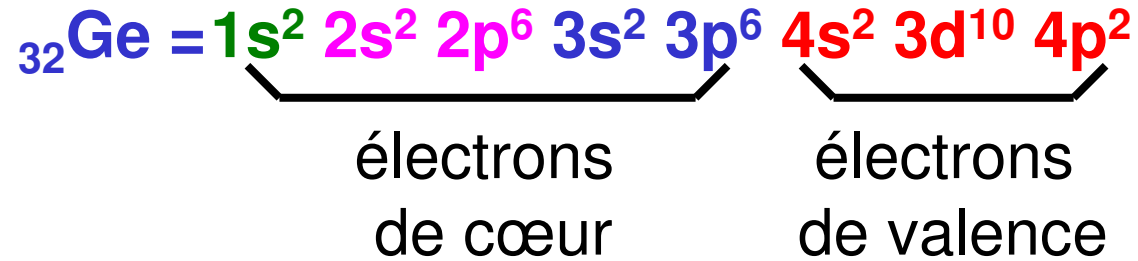
Remplissage : Structure électronique de Ge (Z = 32)

Ordre de remplissage: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s ...

Pour Ge, on écrit : ${}_{32}\text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$



Electrons de cœur / électrons de valence



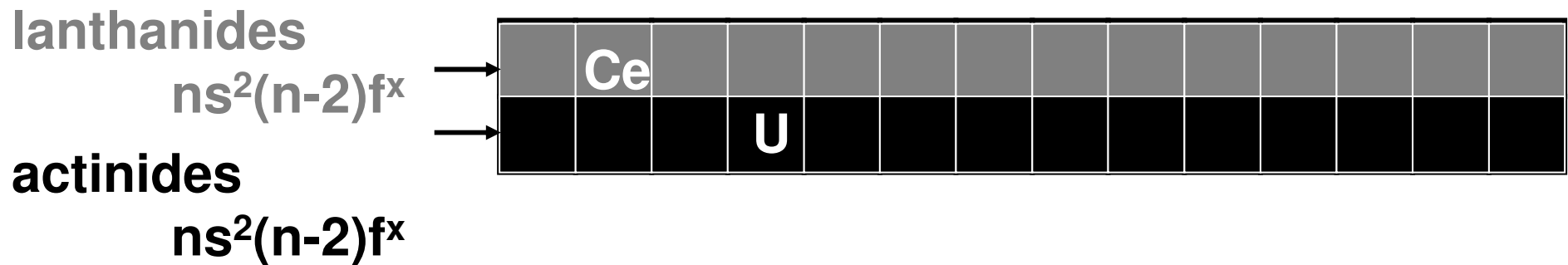
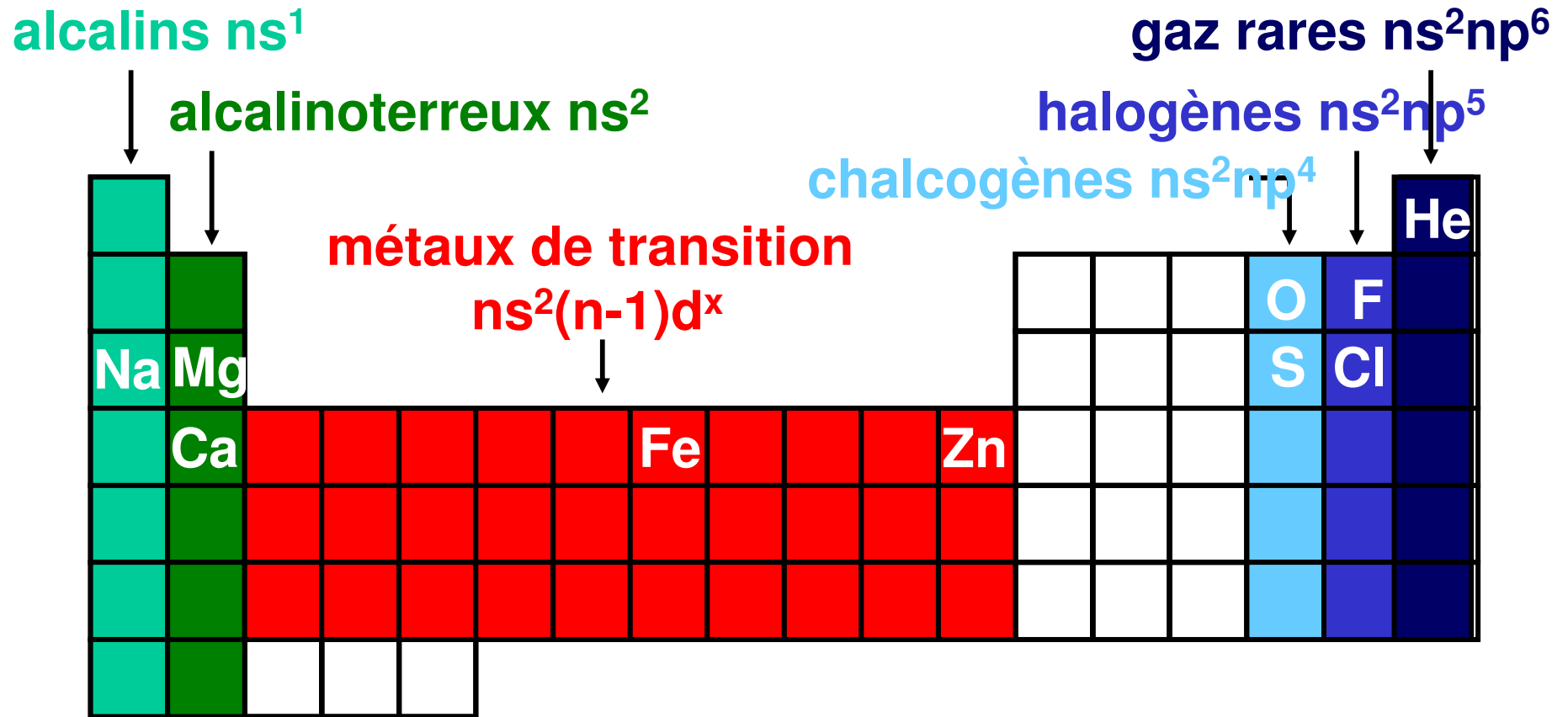
$n = 3$
 $l = 2$
 $m = -1$
 $s = -1/2$

C – Propriétés des Atomes

et

Classification Périodique

Familles d'éléments atomiques

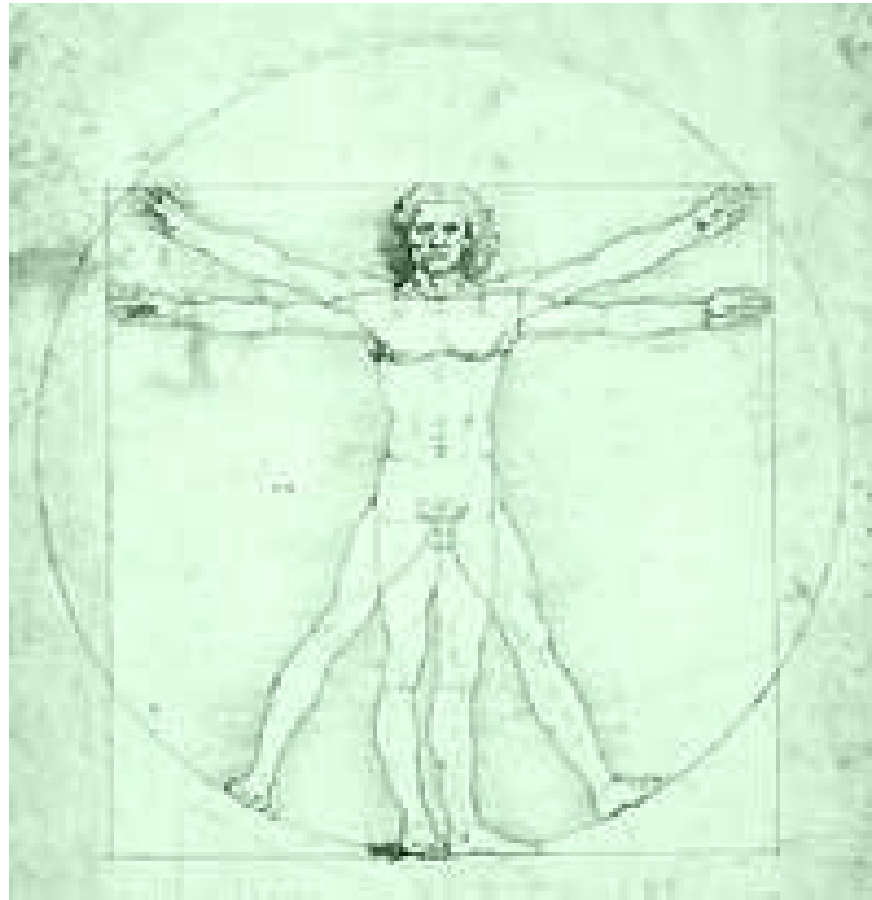


97,5 % du poids

- 65 % oxygène (O)
- 18 % carbone (C)
- 10 % hydrogène (H)
- 3 % azote (N)
- 1,5 % calcium (Ca)

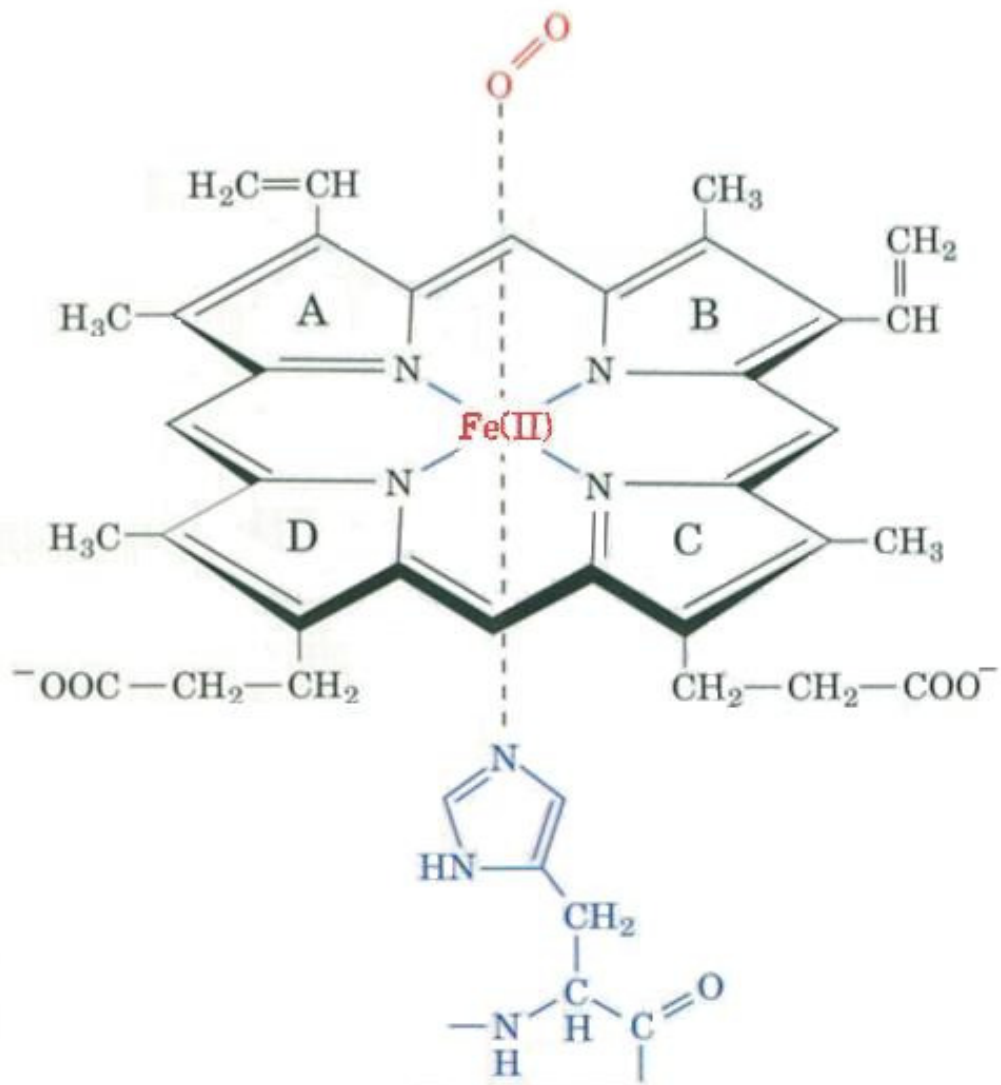
1,75 % du poids

- 1 % phosphore (P)
- 0,2 % potassium (K)
- 0,25 % soufre (S)
- 0,15 % sodium (Na)
- 0,15 % chlore (Cl)

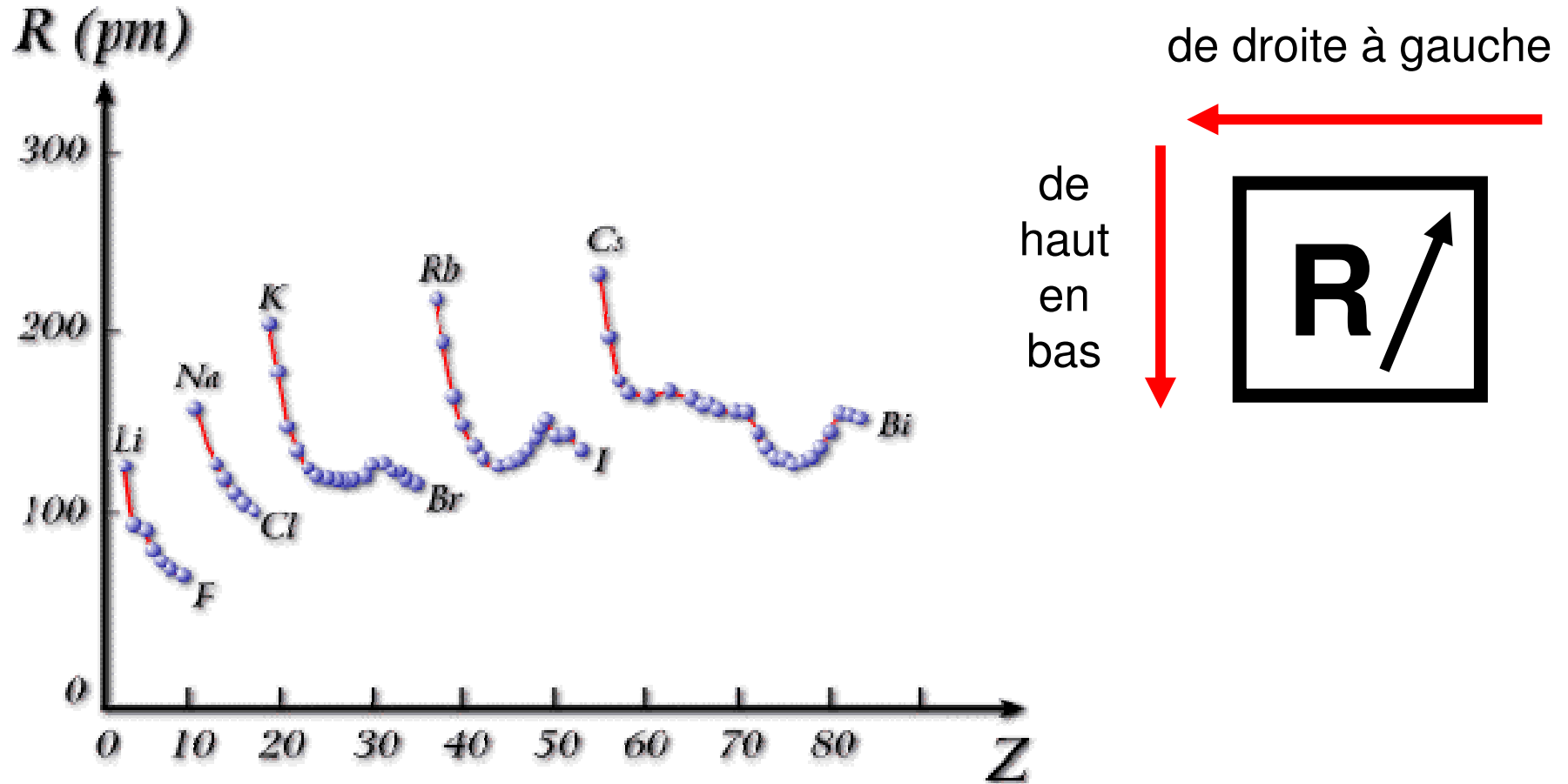


0,75 % du poids, oligo-éléments

magnésium (Mg)-fluor (F)-fer (Fe)-silicium (Si)-zinc (Zn)-
cuivre (Cu)-iode (I)-étain (Sn)-sélénium (Se)-vanadium (V)-
manganèse (Mn)-molybdène (Mo)-chrome (Cr)-cobalt
(Co)-nickel (Ni)

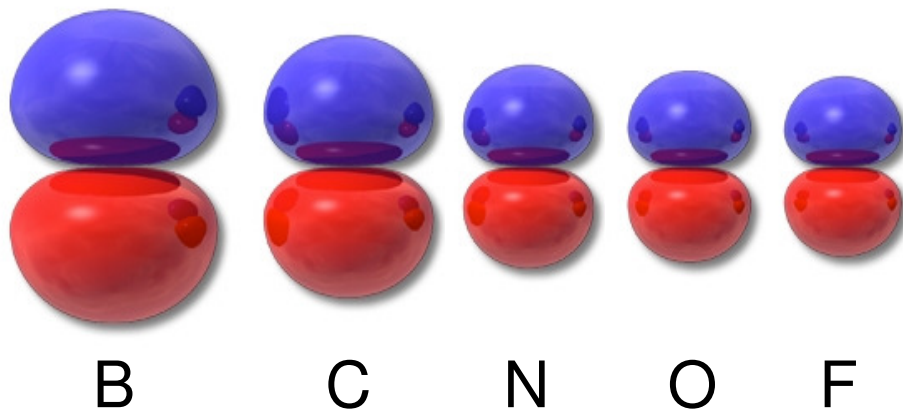


Evolution du rayon atomique

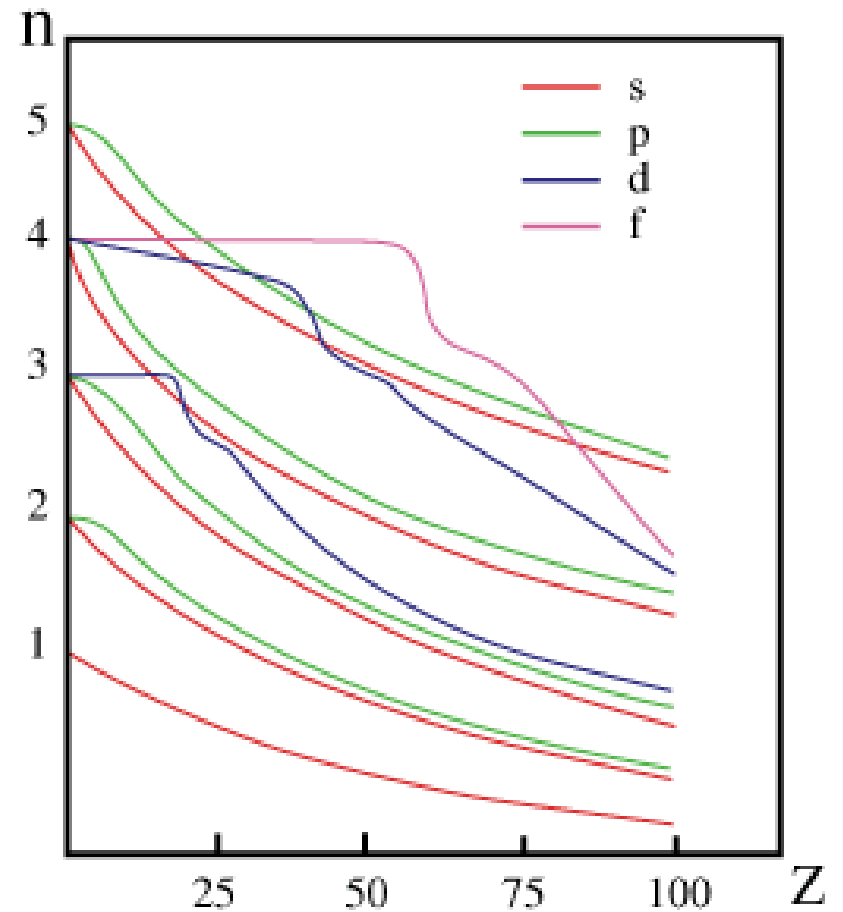


Il y a donc globalement une augmentation de l'attraction exercée sur les électrons externes et une réduction de la taille de l'atome le long de la période de gauche à droite

Taille des orbitales en fonction de Z



Energie des orbitales en fonction de Z



Energies d'ionisation

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



.....



Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau

Energies d'ionisation : exemple du carbone




Expérimentalement on trouve $E = 11,26 \text{ eV}$

On constate une augmentation des énergies d'ionisation avec le degré d'ionisation :

$$E.I_1 < E.I_2 < E.I_3 \dots$$

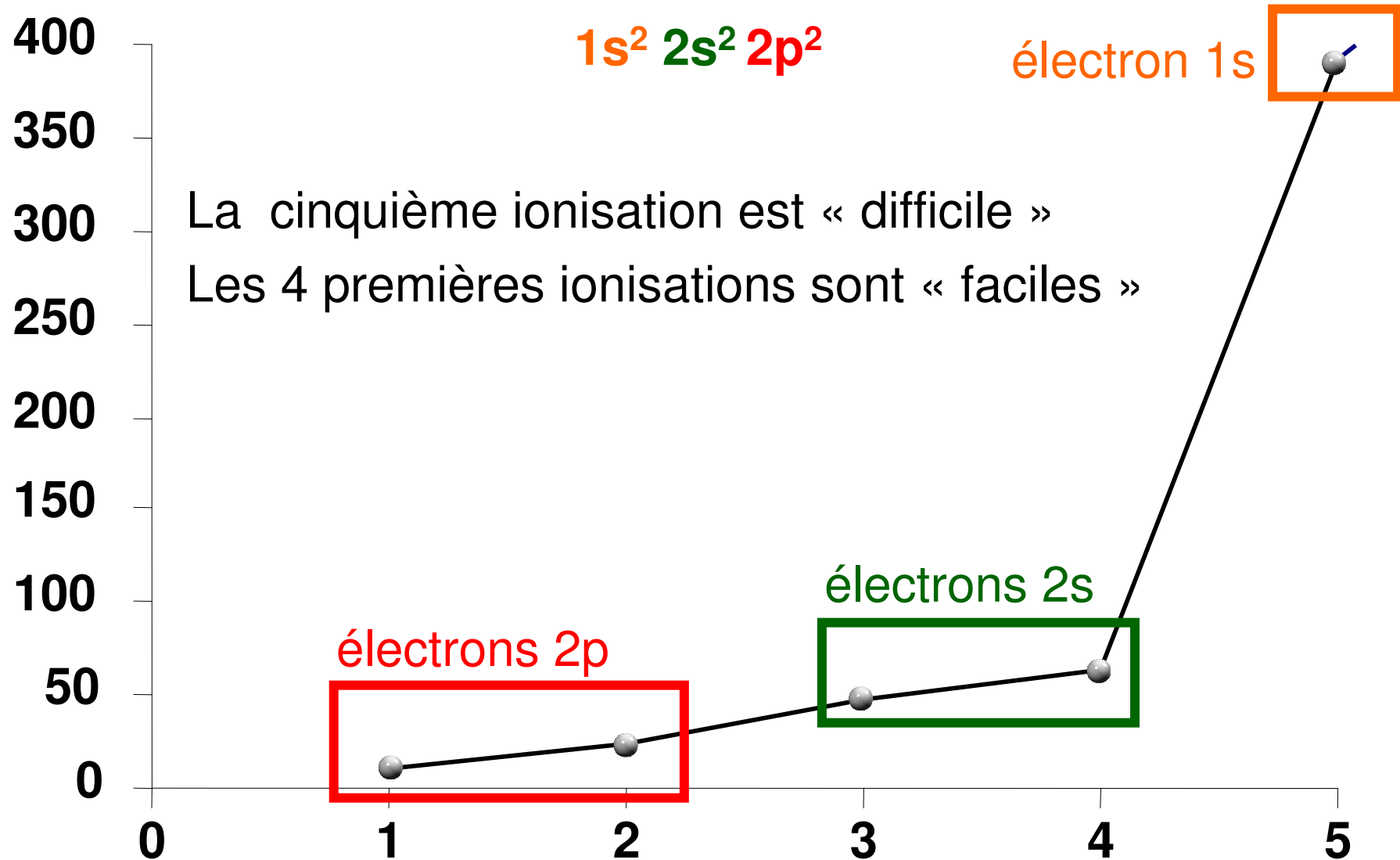
Pour le Carbone

1	2	3	4	5	6
11,26	24,38	47,89	64,49	392,07	489,98



Les électrons partent dans l'ordre inverse de leur énergie.

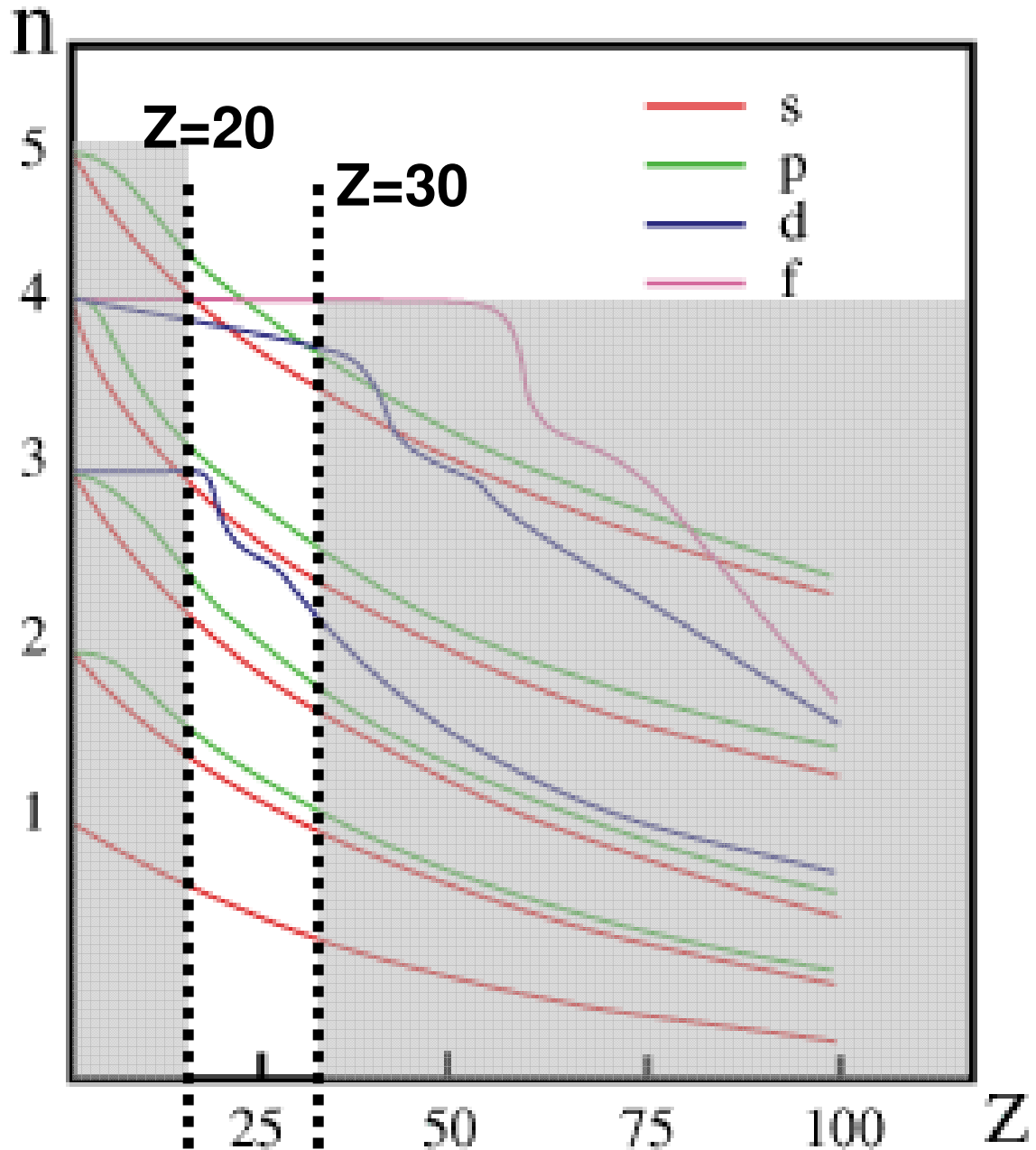
Energies d'ionisation : exemple du carbone



Energies d'ionisation

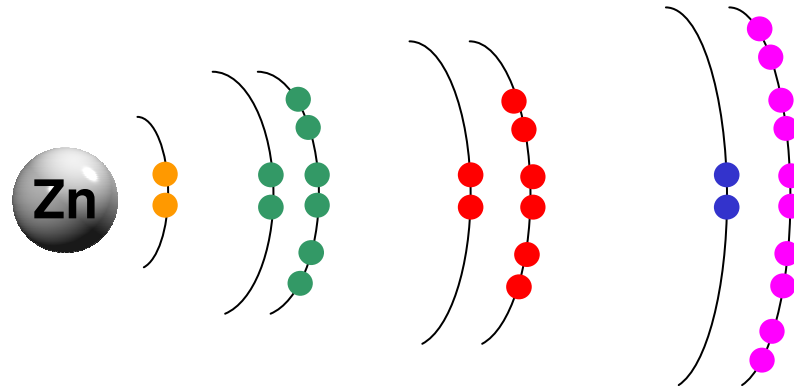
Energie des orbitales en fonction de Z

Inversion des énergies des orbitales 4s et 3d

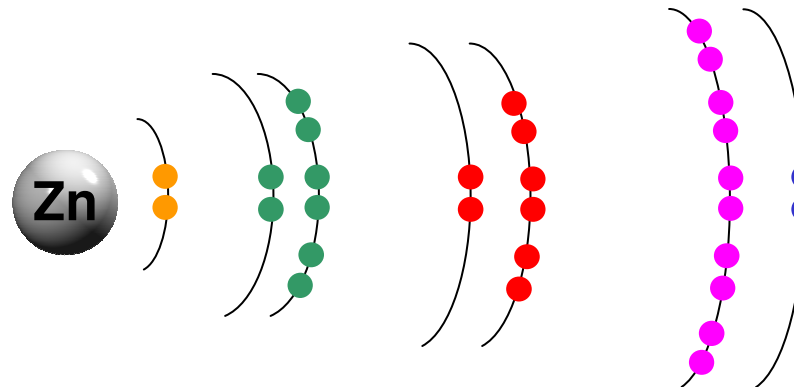


Energies d'ionisation : ordre d'arrachement des métaux de transition

Exemple du Zinc
Z = 30



Remplissage : ${}_{30}\text{Zn} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

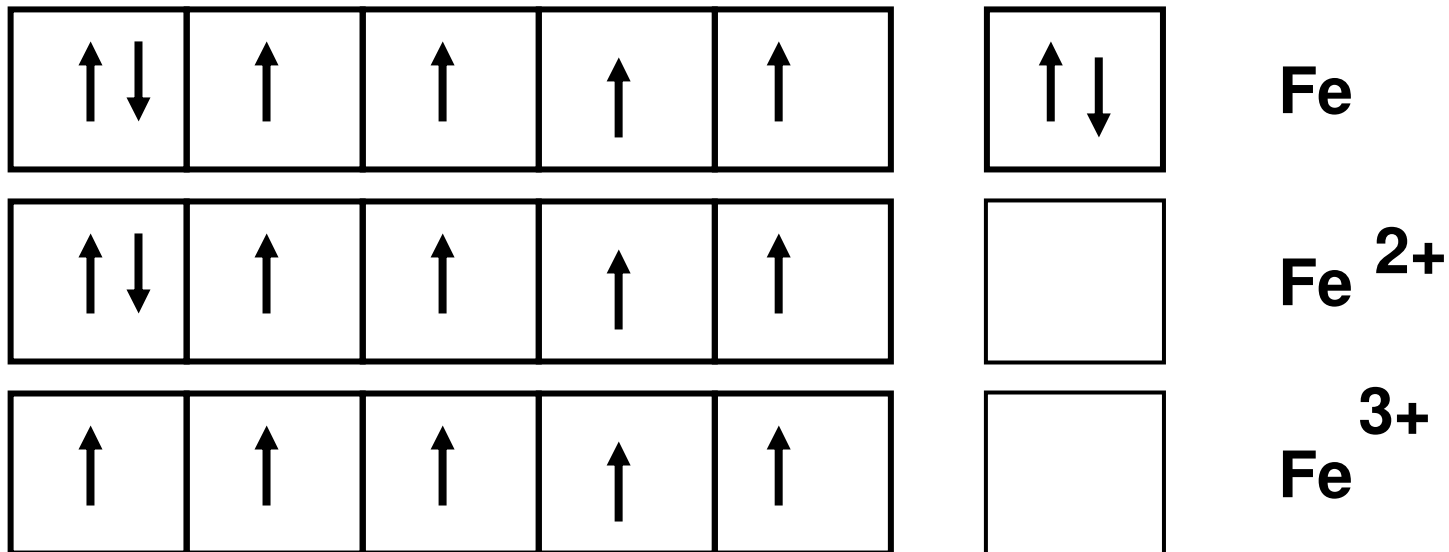


Arrachement : ${}_{30}\text{Zn} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les électrons 4s seront arrachés les premiers.

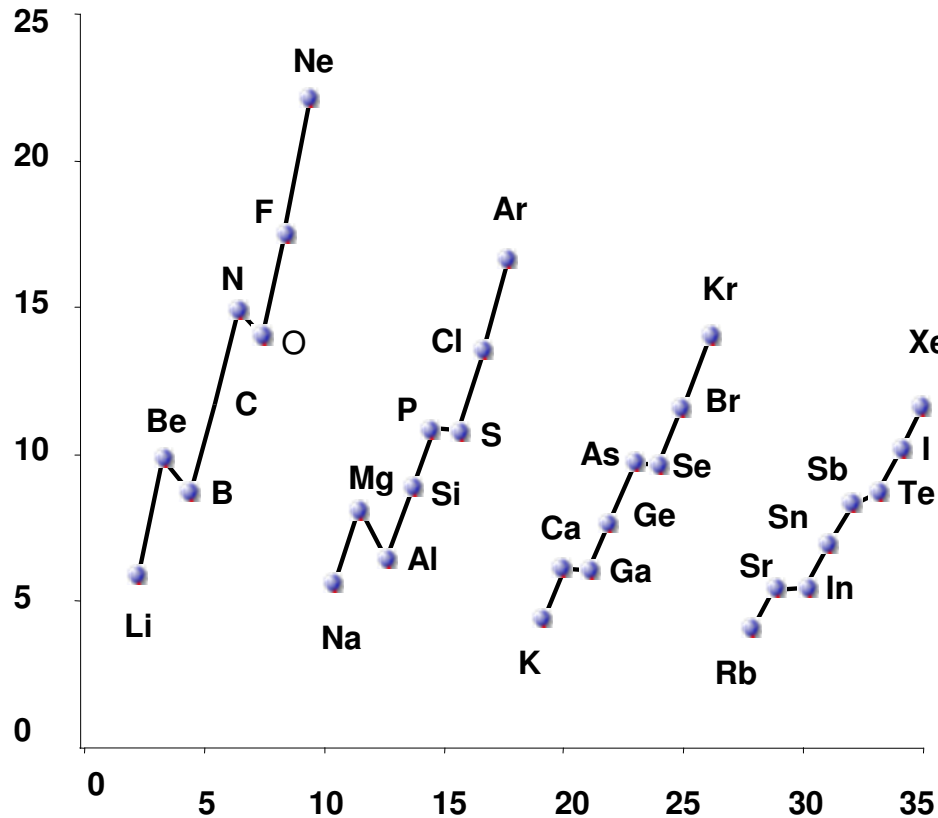
Energies d'ionisation : ordre d'arrachement des métaux de transition

Ce résultat est du reste valable pour tous les éléments du bloc d



Couche demi remplie = stabilité

Energies de première ionisation : évolution périodique



de gauche à droite

de bas en haut

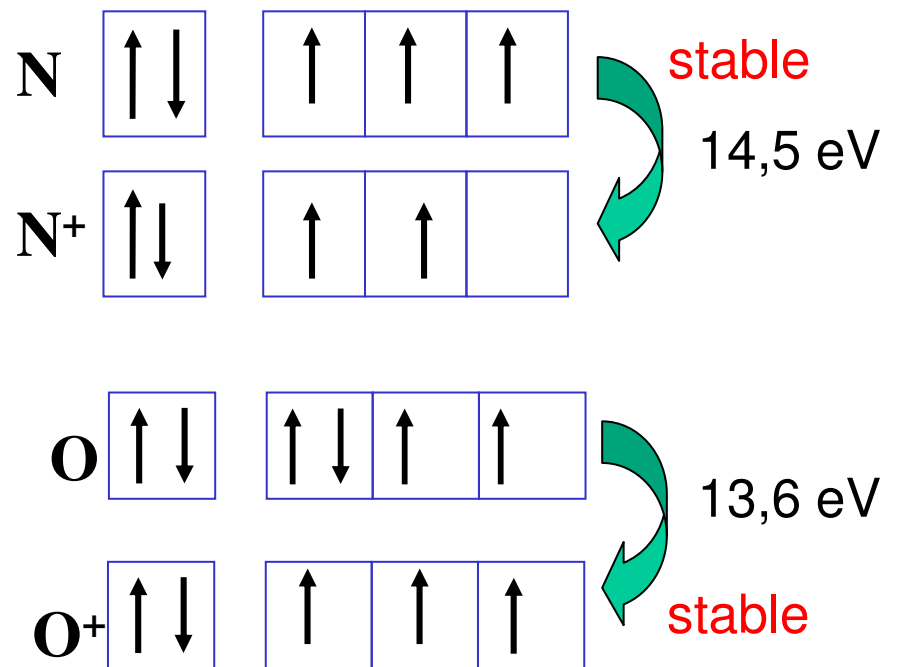
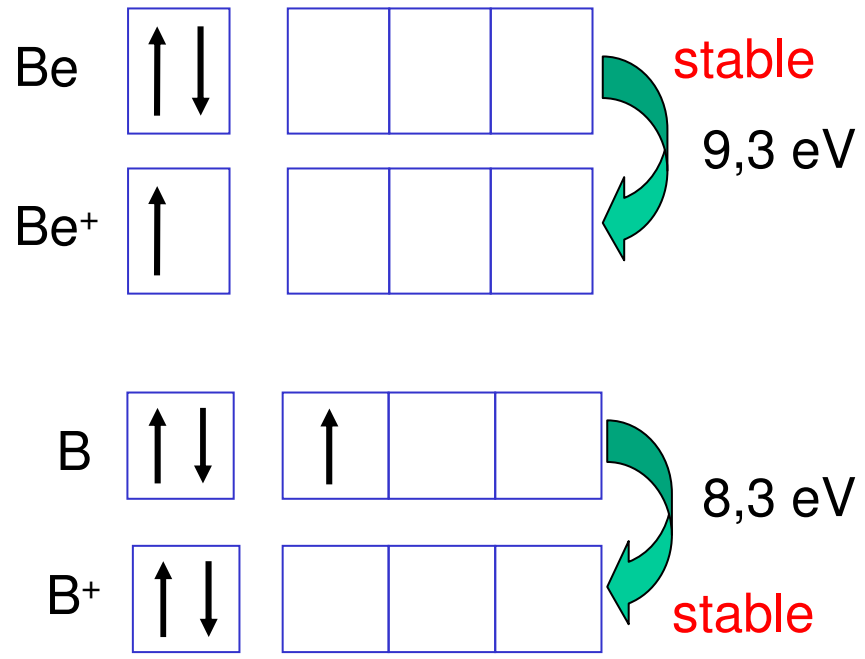
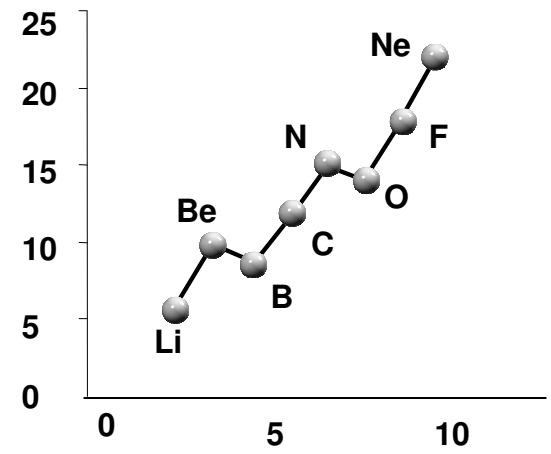
EI₁

E.I₁ varie en sens inverse du rayon atomique.

- dans une même ligne E.I₁ augmente de gauche à droite
- dans une même colonne E.I₁ diminue de haut en bas

Energies de première ionisation : évolution périodique

Evolutions le long d'une période



Energies d'ionisation : conclusions

Il est très facile d'arracher un électron d'un atome de la première colonne

Il est très difficile d'arracher un électron d'un atome de la dernière colonne

Conclusions : stabilité des Anions et Cations

Un atome aura tendance à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche

Plus généralement, un atome aura tendance à prendre une configuration pour laquelle la sous-couche en cours de remplissage est totalement pleine ou totalement vide

Affinité électronique

C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



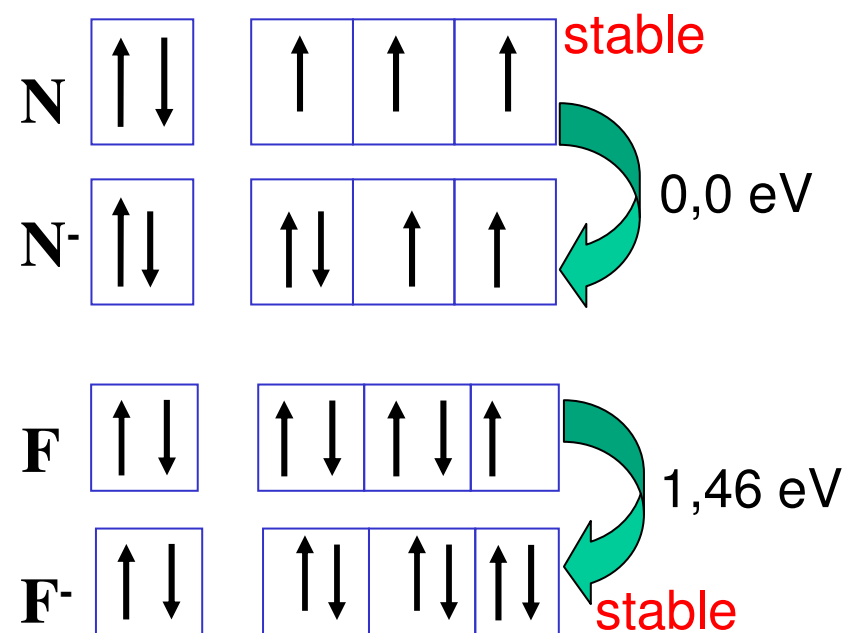
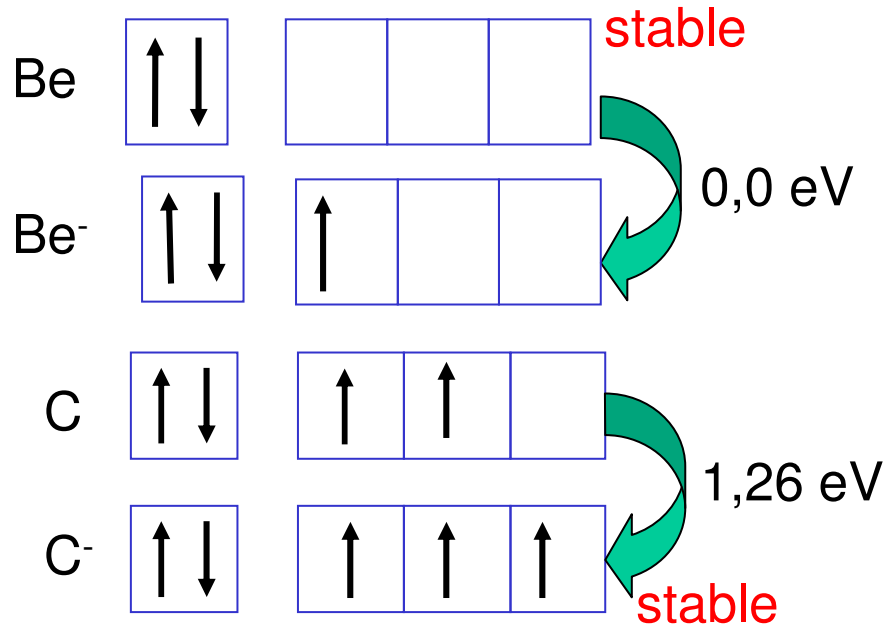
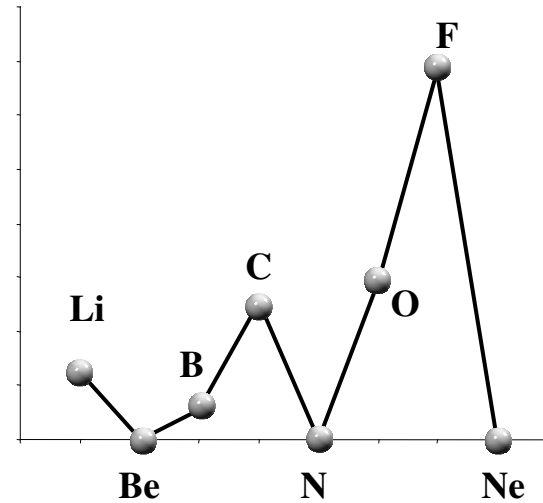
L'affinité électronique est généralement négative. On la note A.E. Dans la pratique, on considère la réaction inverse :



Les affinités électroniques sont difficilement mesurables expérimentalement. Généralement seule la première est connue.

Affinité électronique

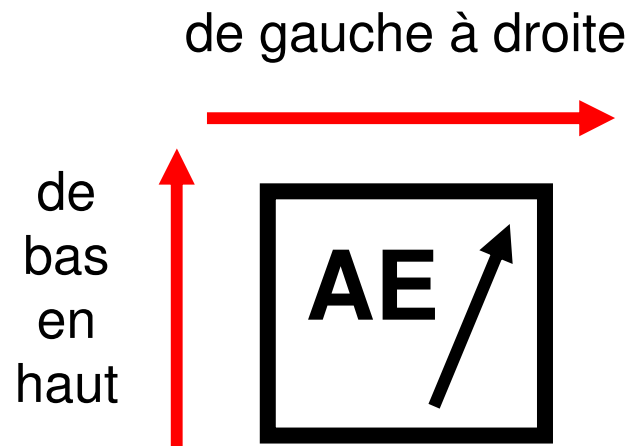
Evolutions le long
d'une période



Conclusions générales

Il est difficile de rajouter un électron à un atome possédant une couche ou une sous-couche remplie. (les dernières colonnes de chaque bloc et surtout la dernière colonne de chaque période)

Il est relativement facile de rajouter un électron à un atome pour remplir complètement ou à moitié une de ses sous-couches (ex : la première colonne, ou l'avant dernière)



L'affinité électronique varie comme l'énergie d'ionisation

Electronégativité

- L'électronégativité caractérise la tendance d'un atome à prendre des électrons en présence d'un autre atome.
- C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes, pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaire.
- L'électronégativité s'exprimera sans unité.

un atome électronégatif, possède

**une grande énergie d'ionisation
et une grande affinité électronique**

un atome électropositif, possède

**une faible énergie d'ionisation
et une faible affinité électronique.**

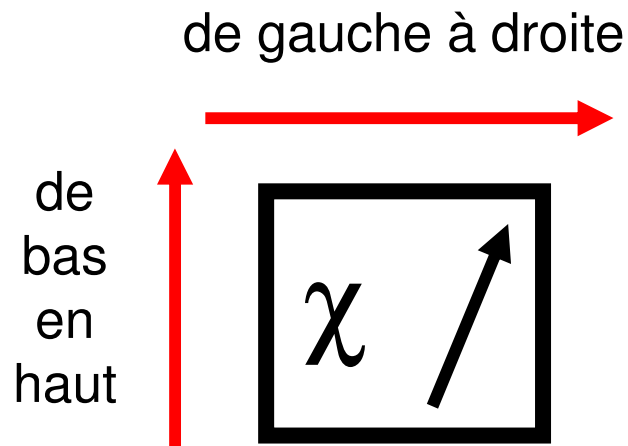
Electronégativité : échelle de Pauling

Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\Delta \chi)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons exprimée en eV

L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de $\chi_F = 4$



L'électronégativité varie
comme l'énergie
d'ionisation

Conclusions générales

A travers ces trois grandeurs on remarque que les atomes ont tendance à former des anions ou des cations qui possèdent

- la structure électronique de la couche remplie la plus proche (la dernière colonne)
- la structure électronique de la sous-couche remplie la plus proche

