

CHAPITRE AM1

Structure électronique des atomes

I. Constitution des atomes, définitions

1. Structure du noyau et cortège électronique
2. Définitions

II. Niveaux d'énergie quantifiés des atomes

1. Notion d'interaction rayonnement-matière
2. Quantification des niveaux électroniques
3. Spectres optiques des atomes
 - a. Spectre d'absorption
 - b. Spectre d'émission
 - c. Exemple de l'atome d'hydrogène

III. Introduction des nombres quantiques

1. Nombre quantique principal n
2. Nombre quantique secondaire ou azimutal l
3. Nombre quantique magnétique m_l
4. Notion de spin, Nombre quantique magnétique de spin m_s

IV. Diagrammes énergétiques

1. Cas de l'atome d'hydrogène
2. Cas des atomes polyélectroniques

V. Atomes polyélectroniques : configuration électronique à l'état fondamental

1. Règles de remplissage des sous-couches
 - a. Principe d'exclusion de Pauli
 - b. Règle de Klechkowski
 - c. Exceptions à la règle de Klechkowski
 - d. Règle de Hund
2. Nombre d'électrons célibataires à l'état fondamental
3. Electrons de cœur et de valence
4. Configuration électronique d'un ion

Lu dans les rapports de jury

- Il y a chez certains candidats une confusion regrettable entre le numéro atomique et le nombre de masse ! (CCP)
- 50% des candidats ne font pas le lien entre la masse molaire relative à un isotope AX et son nombre de masse A ($M(^AX)$ presque égal à A en g/mol)) (Mines-Ponts)
- On constate que les candidats connaissent par cœur le principe de remplissage des électrons pour les configurations électroniques, mais pas le lien entre ces configurations et les nombres quantiques. (ENS)
-

Extrait du programme officiel

Isotopes, abondance isotopique, stabilité. Ordres de grandeur de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau.	Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique.
Quantification de l'énergie et spectroscopies (UV-Visible, IR, RMN).	Associer un type de transition énergétique au domaine du spectre électromagnétique correspondant. Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.
Nombres quantiques n , l , m_l et m_s	Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné.
Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible). Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental. Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.

Bref historique de la composition d'un atome :

❑ Les philosophes de la Grèce Antique avaient déjà postulé l'existence d'une particule infiniment petite, invisible et indivisible, qui serait le terme ultime du fractionnement de la matière :

☺ *Atome = essence de toute chose*

❑ Lavoisier, Proust, Dalton et Gay-Lussac développèrent la première théorie atomique entre 1789 et 1815.

Les atomes sont les particules fondamentales de la matière.

Les atomes s'associent en molécules.

❑ Mendeleïeff introduisit en 1868 une classification périodique des éléments, prélude de notre classification actuelle.

❑ Le début du XX^{ème} siècle vit une accélération prodigieuse dans le domaine atomique :

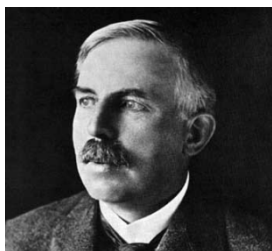
■ découverte du noyau (Rutherford, 1911) puis du neutron (Chadwick, 1932) ;

■ modèle classique de l'atome (Bohr, 1913 et Sommerfeld, 1915) ;

■ base de la théorie ondulatoire (De Broglie, 1923) : la porte était ouverte à la

mécanique quantique.

En effet, de nombreux phénomènes mis en évidence et demeurant sans interprétation ont conduit les physiciens et les chimistes à abandonner le modèle classique de la mécanique newtonienne en particulier et à introduire un nouveau modèle : celui de la mécanique quantique. Elle se révèle indispensable pour décrire tout phénomène intervenant à l'échelle submicroscopique (noyaux atomiques, atomes, molécules...).



Ernest Rutherford
Prix Nobel 1908



James Chadwick
Prix Nobel 1935



Niels Bohr
Prix Nobel 1922

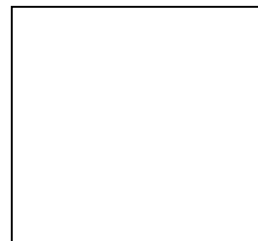


Louis Victor de Broglie
Prix Nobel 1929

I. CONSTITUTION DES ATOMES, DEFINITIONS

1. Structure du noyau et cortège électronique

Le modèle planétaire de l'atome (Bohr et Sommerfeld) considère celui-ci comme un noyau autour duquel gravitent des électrons (cortège électronique).



Structure du noyau :

Cortège électronique

☺ *Remarque : la masse de l'atome est presque totalement concentrée dans le noyau. La densité ou la masse volumique du noyau atomique est donc gigantesque !!!*

Quelques chiffres dont il faut savoir les ordres de grandeur

Taille d'un atome : 10^{-10} m

Taille d'un noyau : 10^{-14} m

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C

$m_{e^-} = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

$m_{\text{proton}} = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg

$m_{\text{neutron}} = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg

2. Définitions

Elément chimique :

☛ **Attention** : un élément n'est pas caractérisé par sa masse atomique car, par suite de l'existence d'isotopes, la valeur moyenne peut être la même pour deux éléments différents.

Remarque : la notation X et Z est redondante puisque la donnée de Z définit l'élément X.

La notion d'élément est plus générale que celle de l'atome.

☺Exemple : Cas de l'élément chlore :

Entité chimique : tout atome, ion ou molécule pouvant être identifié individuellement. Une entité chimique peut être isolée, il s'agit d'une notion liée à l'échelle microscopique de la matière.

Espèce chimique : Ensemble d'entités chimiques identiques. Notion liée à l'échelle macroscopique de la matière. Exemple : un verre d'eau contient l'espèce chimique H₂O.

Isotopes

On appelle isotopes des atomes ayant même numéro atomique Z et un nombre de neutrons A-Z différent. Ils ont donc des nombres de masse A différents.

L'atome d'un élément X est noté A_ZX

Les isotopes ont la même structure électronique donc les mêmes propriétés chimiques. Ils ont aussi les mêmes propriétés physiques sauf pour celles qui dépendent de la masse.

Exemples :

${}^{12}_6C$ (isotope le plus courant du carbone), ${}^{14}_6C$ (radioactif, utilisé dans la datation), ${}^{13}_6C$ (utilisé en RMN)

1_1H ; 2_1H (deutérium) et 3_1H (tritium, radioactif) sont trois isotopes de l'hydrogène.

Stabilité des noyaux :

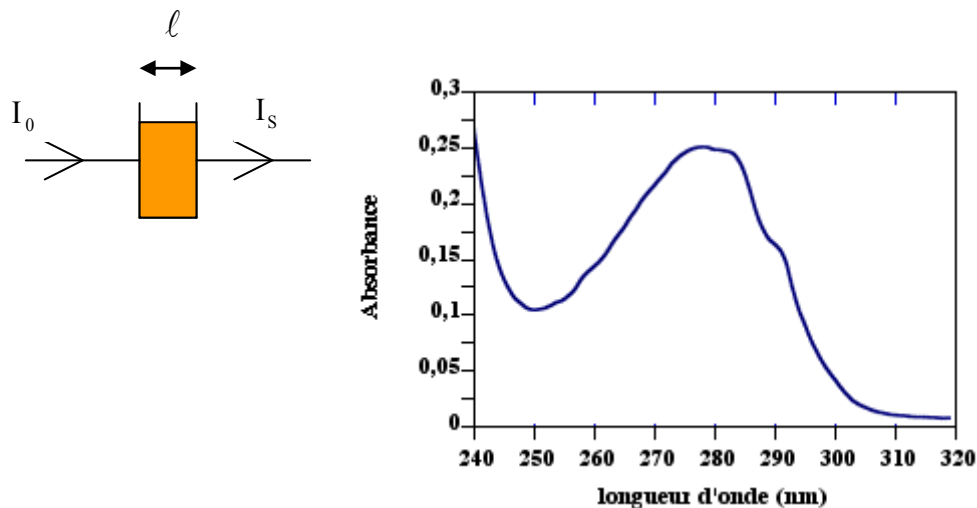
Certains noyaux naturels (comme ${}^{14}C$) ou créés artificiellement sont instables (voir chap. TF1). Leurs nombres de masse A et/ou leurs nombres de charge Z évoluent dans le temps, ils sont dits **radioactifs**. Ils se transforment par émission de rayonnements vers un état énergétique plus stable.

Abondance isotopique :

II. NIVEAUX D'ENERGIE QUANTIFIES DE L'ATOME

1. Notion d'interaction rayonnement-matière

Lorsque l'on fait un TP sur la spectrophotométrie, le phénomène d'interaction rayonnement - matière est mis en évidence : lorsqu'on irradie un échantillon par une lumière monochromatique, une partie de celle-ci est transmise, l'autre partie étant absorbée. La mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde donne un spectre d'absorption.



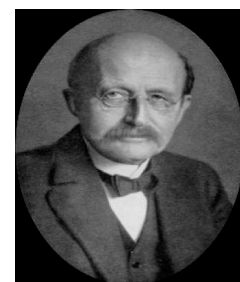
On peut s'intéresser à l'inverse à la lumière émise par une molécule après une excitation. On obtient alors un spectre d'émission.

☛ Qu'observe-t-on expérimentalement lorsqu'on étudie le spectre d'émission d'un atome?

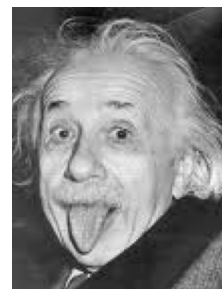
2. Quantification des niveaux électroniques

La quantification de l'énergie a été introduite en 1900 par **Max Planck** pour interpréter le rayonnement émis par des corps lorsqu'ils sont chauffés à température uniforme : il a postulé que les échanges d'énergie entre la matière et un rayonnement monochromatique de fréquence γ ne peuvent se faire que par **des quantités finies d'énergie appelées quanta**.

En 1905, Albert Einstein extrapole le concept de Planck, en introduisant **le photon**, comme la particule assurant le transport de l'énergie quantifiée. Le photon est équivalent à un « **grain d'énergie rayonnante** ». **C'est une particule de charge et de masse nulles, se propageant à la vitesse de la lumière et possédant un quantum d'énergie :**



Max Planck
Prix Nobel 1918



Albert Einstein
Prix Nobel 1921

La spectroscopie est une méthode d'observation qui utilise l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière.

A l'échelle microscopique, les entités chimiques ont une énergie quantifiée. Pour qu'une interaction ait lieu entre un photon et une entité chimique, il faut que le photon soit résonant c'est à dire que **son énergie soit égale à l'écart entre deux niveaux énergétiques de l'entité chimique considérée.**

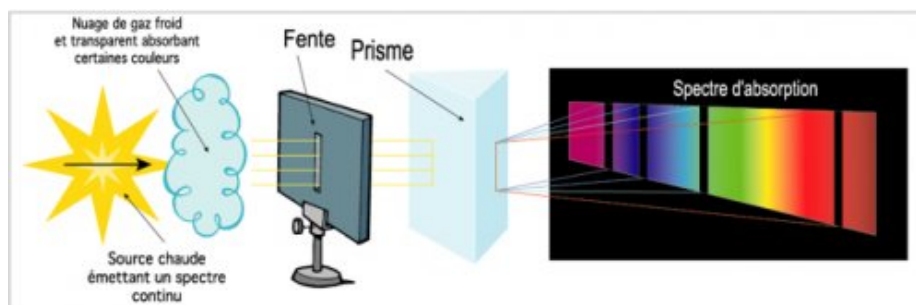
On distingue :

- **les spectroscopies d'absorption** où le photon est absorbé par l'entité chimique et où on a $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$.
- **les spectroscopies d'émission** où le photon est émis par l'entité chimique et où $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$.

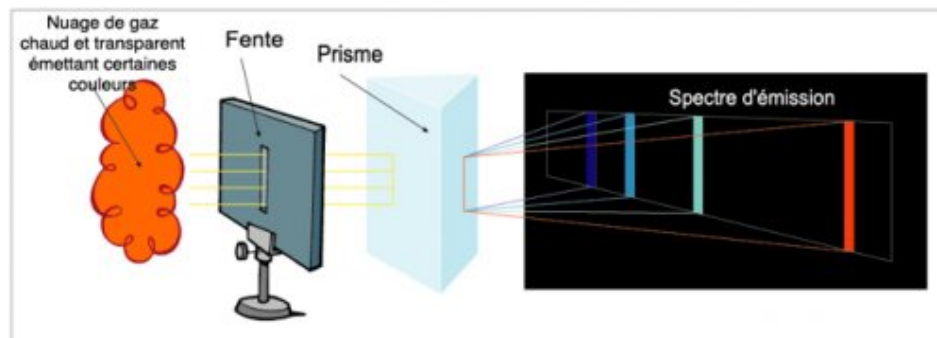
3. Spectre optique des atomes

Deux types de spectres atomiques :

- **-Spectres d'absorption** (le photon est absorbé par l'entité chimique et où on a $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$): si l'on dispose d'une source émettant un spectre continu de lumière et si on l'analyse après la traversée d'un échantillon atomique, fixé initialement dans son état non excité (état fondamental), on obtient un spectre discontinu de raies noires sur fond coloré.



- **-Spectres d'émission** (le photon est émis par l'entité chimique et où $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$) : si l'on fournit de l'énergie à la matière sous forme de chaleur ou de décharge électrique, la matière alors excitée émet un spectre discontinu de raies colorées (longueurs d'onde dans le visible) sur fond noir.

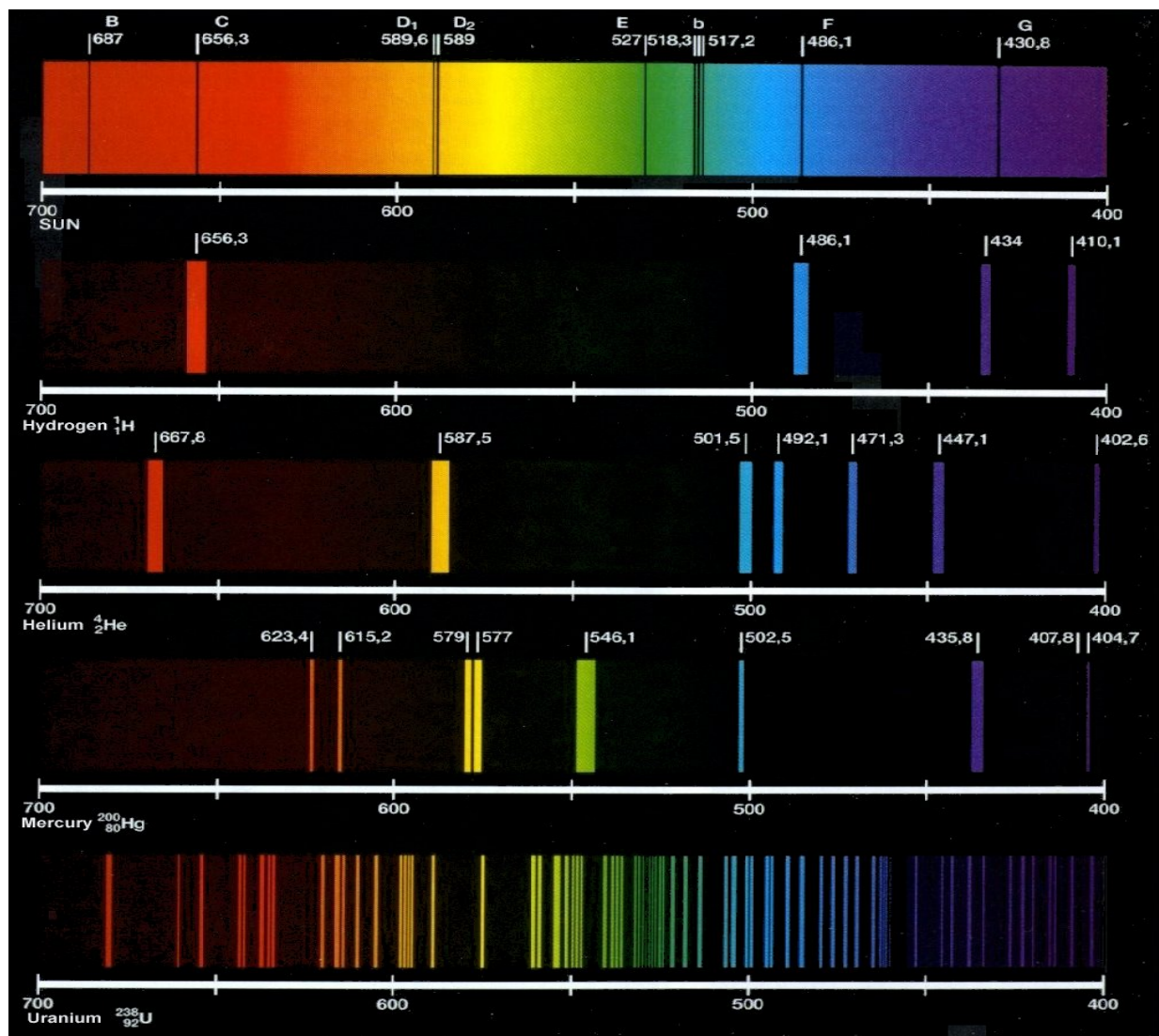


Les atomes isolés à haute T absorbent et émettent de l'énergie sous forme de radiations lumineuses X, UV, IR ou visible.

Les radiations émises ne contiennent que certaines longueurs d'onde caractéristiques de l'élément. Les radiations émises appartiennent à la liste précédente.

Chaque radiation correspond à une énergie :

Pour un même élément chimique, on constate donc expérimentalement que les spectres d'absorption et d'émission sont quantifiés, les longueurs d'onde des raies ne prenant que les valeurs bien déterminées caractéristiques de l'élément.



Suivant la valeur de λ , les ondes électromagnétiques prennent des noms différents.

On retiendra que :

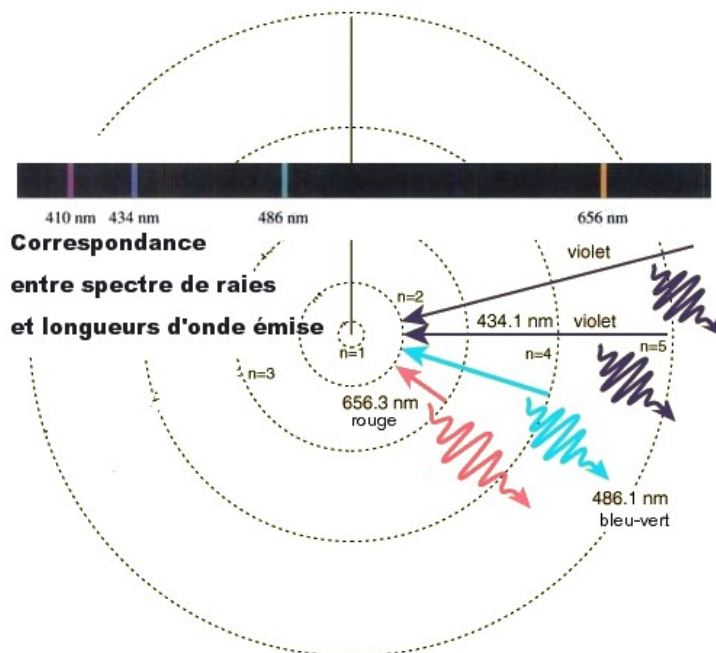
- la lumière visible correspond à des λ comprises entre 400 et 800 nm.
- les ultra-violets (UV) sont plus énergétiques que la lumière visible : λ plus petite.
- les infra-rouges (IR) sont moins énergétiques que la lumière visible : λ plus grande.

Exemple pour l'atome d'hydrogène :

Si le modèle planétaire de Rutherford était valide, le spectre d'émission de l'hydrogène devrait être un continuum. C'est-à-dire qu'il devrait présenter l'ensemble des longueurs d'onde accessibles : un arc-en-ciel en somme.

La réalité est effectivement tout autre car le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre de raies. L'électron de l'atome d'hydrogène n'a accès qu'à **certains niveaux d'énergie** ; en d'autres termes, son énergie est **quantifiée**. Ainsi les sauts électroniques d'un niveau d'énergie à un autre entraînent l'émission d'une longueur d'onde particulière. L'ensemble de ces longueurs d'onde constitue le spectre de raies de l'atome d'hydrogène.

Ci-dessous, un schéma représentant la **série de Balmer** :



III. INTRODUCTION DES NOMBRES QUANTIQUES

Le monde microscopique n'obéit pas à la mécanique classique dont Newton a posé les bases. Pour s'en convaincre, on peut considérer le principe d'incertitude d'Heisenberg, issu de la mécanique quantique : **on ne peut pas connaître à la fois la position et la vitesse d'un électron !!!!**

La notion de trajectoire n'a alors plus aucun sens.

Document 7 : Le chat de Schrodinger (ne pas retenir, contrairement au reste!)

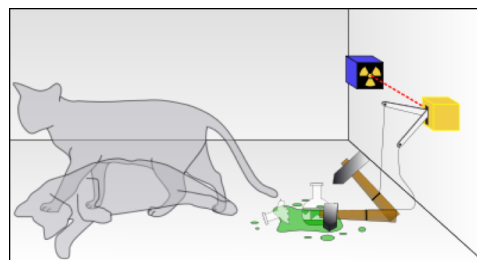
Erwin Schrödinger a imaginé une expérience dans laquelle un chat est enfermé dans une boîte avec un dispositif qui tue l'animal dès qu'il détecte la désintégration d'un atome d'un corps radioactif ; par exemple : un détecteur de radioactivité type Geiger, relié à un interrupteur provoquant la chute d'un marteau cassant une fiole de poison — Schrödinger proposait de l'acide cyanhydrique, qui peut être enfermé sous forme liquide dans un flacon sous pression et se vaporiser, devenant un gaz mortel, une fois le flacon brisé.

Si les probabilités indiquent qu'une désintégration a une chance sur deux d'avoir eu lieu au bout d'une minute, la mécanique quantique indique que, tant que l'observation n'est pas faite, l'atome est *simultanément* dans deux états (intact/désintégré). Or le mécanisme imaginé par Erwin Schrödinger lie l'état du chat (mort ou vivant) à l'état des particules radioactives, de sorte que le chat serait *simultanément* dans deux états (l'état *mort* et l'état *vivant*), jusqu'à ce que l'ouverture de la boîte (l'observation) déclenche le *choix* entre les deux états. Du coup, on ne peut absolument pas dire si le chat est mort ou non au bout d'une minute.

La difficulté principale tient donc dans le fait que si l'on est généralement prêt à accepter ce genre de situation pour une particule, l'esprit refuse d'accepter facilement une situation qui semble aussi peu *naturelle* quand il s'agit d'un sujet plus familier comme un chat.



Erwin Schrodinger



La mécanique quantique propose comme alternative à la mécanique classique de décrire les électrons par des **orbitales atomiques¹ (notées O.A.), qui représentent la densité de probabilité de présence de l'électron.**

Pour l'instant, il nous suffit d'admettre que l'électron peut être décrit par quatre nombre quantiques

- ① Le nombre quantique principal n ;
- ② Le nombre quantique secondaire ou azimutal ℓ ;
- ③ Le nombre quantique magnétique orbital m_ℓ ;
- ④ Le nombre quantique magnétique de spin m_s .

¹ La notion d'orbitale atomique sera examinée plus en détail en deuxième année.

1. Nombre quantique principal n **2. Nombre quantique secondaire ou azimutal l**

Les initiales s, p, d, f viennent des termes anglais *sharp*, *principal*, *diffuse* et *fundamental*. Cette écriture a été adoptée à la fin du 19^{ème} siècle par les spectroscopistes.

3. Nombre quantique magnétique m_l

Chaque O.A. d'un atome est caractérisée par un triplet de ces 3 premiers nombres quantiques (n, l, m_l).

Niveau n	Valeur de l	Valeur de m_l	Nom de la sous-couche	Orbitales atomiques (OA)	Schéma
1					
2					
3					
...	...	...	...	...	...

4. Notion de spin, Nombre quantique magnétique de spin m_s

Une expérience réalisée par Stern et Gerlach en 1922 a montré que la description correcte de l'état d'un électron devait faire intervenir un quatrième nombre quantique, le nombre magnétique de spin m_s . L'intervention de ce nouveau moment magnétique est un effet purement quantique et ne peut en rien être expliqué par la mécanique classique.

Ainsi, un électron est caractérisé par un quadruplet quantique :

IV. DIAGRAMMES ENERGETIQUES

C'est la représentation des différents niveaux d'énergie des électrons dans un atome.

L'état de plus basse énergie est

Les états supérieurs sont

1. Cas de l'atome d'hydrogène

C'est un cas particulier car il n'y a qu'un seul électron :

Les niveaux d'énergie ne dépendent que de n , nombre quantique principal.

Le niveau de référence, égal à 0, correspond à l'atome ionisé.

Valeur des niveaux d'énergie discrets :

- ☐ n est un entier strictement positif caractérisant l'état de l'électron ;
- ☐ $1 \text{ eV} = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (c'est l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré par une d.d.p. de 1V)

👉 Application : Pour l'atome d'hydrogène, quelle est la longueur d'onde de la radiation émise lors de la désexcitation du niveau E_4 vers le niveau E_2 ?

3. Cas des atomes polyélectroniques

Pour les atomes polyélectroniques, il existe une interaction coulombienne entre les deux électrons. Cette interaction entraîne une levée partielle de la dégénérescence : l'énergie des niveaux accessibles aux électrons dépend alors des nombres quantiques n et ℓ

V. ATOMES POLYELECTRONIQUES : CONFIGURATION ELECTRONIQUE DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL

Maintenant que les « tiroirs » sont prêts, il faut les assembler pour construire « l'armoire à électrons. »

On appelle configuration électronique d'un atome la distribution des électrons sur les niveaux d'énergie.

1. Règles de remplissage des sous-couches

a. Principe d'exclusion de Pauli

Le principe d'exclusion de Pauli date de 1925.

☺ Remarque : Les électrons dans un atome se comportent comme les billes dans un verre : aucune ne peut se trouver dans le même état – c'est-à-dire au même endroit – qu'une autre. Néanmoins plusieurs peuvent se trouver à la même hauteur, dans une même couche, ayant ainsi la même énergie.

Conséquence directe :

De façon analogue on aura :

b. Ordre de remplissage des orbitales atomiques : règle de Klechkowski

Enoncé :

Dans l'état fondamental (état de plus basse énergie), les sous-couches sont remplies par ordre croissant d'énergie c'est-à-dire par valeurs croissantes de $n + \ell$ et, pour deux valeurs identiques de $n + \ell$, selon n croissant

Procédé mnémotechnique :

1s
 2s 2p
 3s 3p 3d
 4s 4p 4d 4f
 5s 5p 5d 5f ...
 6s 6p 6d

👉 Applications :

X	Configuration électronique
$Z = 1$	H
$Z = 2$	He
$Z = 3$	Li
$Z = 4$	Be
$Z = 5$	B
$Z = 10$	Ne
$Z = 26$	Fe
$Z = 30$	Zn

- ❑ Il ne faut pas oublier que la règle de Klechkowski est une règle empirique qui souffre de nombreuses exceptions.
- ❑ Par ailleurs, quand n augmente, les niveaux énergétiques se rapprochent et la règle de Klechkowski n'est plus applicable. Il est alors vain de rechercher la configuration électronique d'un élément comme le Plomb ($Z = 82$).

c. Règle de Hund

Lorsque plusieurs électrons occupent **partiellement des orbitales atomiques dégénérées**, la configuration électronique la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins parallèles (dans le même sens) est maximal.

Remarques :

- Les configurations avec tous les spins up sont équivalentes à celles avec tous les spins down.
- Une configuration dans laquelle toutes les sous-couches électroniques sont pleines est particulièrement stable. Dans une moindre mesure, il en est de même pour une configuration dans laquelle la dernière sous-couche est à moitié remplie.

d. Exceptions à la règle de Klechkowski

- e. Nous allons en citer deux :

2. Nombre d'électrons célibataires à l'état fondamental

Exemples :

3. Electrons de cœur et électrons de valence

Les sous-couches les plus profondes (celles dont l'énergie est la plus basse) correspondent aux électrons les plus liés à l'atome, dont on ne peut connaître les propriétés que par spectroscopie X. On parle d'**électrons de cœur**.

Les sous-couches superficielles correspondent au contraire aux électrons dont l'énergie de liaison à l'atome est la plus petite. Il s'agira des électrons responsables des propriétés chimiques. On parle d'**électrons de valence**.

Attention : Pour les comptabiliser, on compte les électrons correspondant au nombre n le plus élevé ainsi que ceux des couches en cours de remplissage.

Exemples :

4. Configuration électronique d'un ion

☐ **Pour un anion :** La configuration électronique est obtenue à partir des mêmes règles. Les électrons supplémentaires peuplent les niveaux d'énergie vacants les moins élevés.

PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIERE

☐ **Pour un cation** : On enlève un ou plusieurs électrons à la sous-couche la plus externe c'est à dire à celle de plus grand n même si ce n'est pas celle qui a été remplie en dernier.

●***Attention : NE PAS APPLIQUER LA REGLE DE KLECHKOWSKI DIRECTEMENT AU CATION !!!!!!!!!!!!!!!**

☐ **Prévision de la formule d'un ion monoatomique d'un élément :**