

# FICHE 1 - Atomistique

## 1.1 F1- Atomistique - L'atome

STRUCTURE DE LA MATIÈRE				
Caractéristiques	Particules	Nombre	Charge	Masse
Atomes				
Noyau ${}^A_ZX$	Nucléons =	A		
	Protons	Z	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p \simeq 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
	+ Neutrons	A-Z	Nulle	$m_n \simeq 1,6745 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Cortège électronique	Électrons	Z	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e \simeq 0,91 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$

### Définitions

1. Le nombre **Z** de protons est le **numéro atomique**.
2. Le nombre de nucléons est le **nombre de masse** (et donc le nombre de neutrons est  $N = A - Z$ ).
3. Le couple (Z,A) est appelé **nucléide**. On distingue :
  - les **isotopes**, nucléides de même Z mais de A différents, représentant le même **élément chimique**
  - les **isobares**, nucléides de même A et de Z différents
  - les **isotones**, nucléides de même N
  - les **isomères**, nucléides de mêmes A et Z, mais qui diffèrent par leur énergie (états métastables).
4. **La mole** : C'est le nombre  $N_A$  d'atomes de carbone  ${}^{12}_6C$  contenus dans 12 g de cet élément.  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  est le **nombre d'Avogadro**.

**Remarque** : il y a environ  $N_A$  moles d'atomes d'hydrogène (ou de nucléons) dans 1g d'hydrogène.

5. **Unité de masse atomique** = 1/12 de la masse d'un atome de  ${}^{12}_6C$  :

$$1 \text{ u.m.a} \simeq 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

## 1.2 Le photon

ÉCHANGES LUMIÈRE-ATOME				
Niveaux d'énergie de l'atome				
	Hydrogène	Hydrogénoïdes	Atomes lourds	Commentaires
Niveaux d'énergie	$E_n = \frac{-13,6}{n^2} (eV)$	$E_n = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} (eV)$	$E_n = \frac{-13,6 \cdot (Z - \sigma)^2}{n^2} (eV)$ <small>(<math>\sigma</math> = coefficient de Slater)</small>	Formule atomes lourds peu utilisée en PASS
Excitation - Désexcitation de l'atome d'hydrogène				
Excitation par absorption de lumière	Absorption	avec $E = h\nu$	Permet de passer	Le photon doit avoir exactement la bonne énergie $E_n - E_p$  (spectres d'absorption)
	d'un photon d'énergie E	$E = E_n - E_p$ $E(eV) = 13,6 \cdot [\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}]$	du niveau p  au niveau n ( $p < n$ )	
Désexcitation avec émission de lumière	Émission	avec $E = h\nu$	Accompagne la retombée	Photons émis caractéristiques des niveaux d'énergie  (spectres d'émission)
	d'un photon d'énergie E	$E = E_n - E_p$ $E(eV) = 13,6 \cdot [\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}]$	du niveau n ( $n > p$ )  au niveau p	

### Formule de Duane Hunt

L'énergie d'un photon est donc donnée par

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du photon d'énergie E. Si on exprime les énergies en eV et les longueurs en nm, on a la formule (très utilisée) de Duane-Hunt :

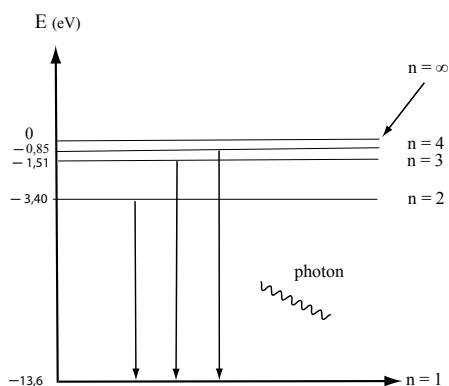
$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

L'énergie du niveau fondamental est égale à  $E_1 = \frac{-13,6}{1^2} = -13,6 eV$

Des calculs numériques simples donnent les valeurs suivantes des premiers états excités

$$E_2 = -3,40 eV \quad E_3 = -1,51 eV \quad E_4 = -0,850 eV...$$

FIGURE 1.1 – Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène



et finalement

$$E_{\infty} = 0$$

Chaque niveau (correspondant à une valeur donnée de  $n$ ) a une **énergie négative** : on dit que ces niveaux correspondent à des **états liés**. Les états d'énergie positive ou nulle correspondent à un **électron libre** : l'atome est alors dit **ionisé**.

### 1.3 Cas particuliers de spectres d'émission

Dès qu'un atome est excité, il se désexcite quasi-instantanément (moins de  $10^{-9}$ s) vers le niveau fondamental, en passant éventuellement par des niveaux intermédiaires (dans chaque formule,  $\lambda$  est **exprimé en nanomètres**). Les 3 points qui suivent concernent l'atome d'hydrogène :

- **Série de Lyman** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau  $n = 1$ . Les radiations obtenues sont **ultraviolettes**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq \frac{13,6}{1240} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 1 \quad n > 1 \quad (1.1)$$

- **Série de Balmer** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau  $p = 2$ . Les radiations obtenues sont **visibles**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 2 \quad n > 2 \quad (1.2)$$

- **Série de Paschen** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau  $p = 3$ . Les radiations obtenues sont **infrarouges**. Elles sont calculables par la formule :

LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE		
Définitions	Propriétés	Commentaires
Onde de Louis de Broglie	Toute particule de masse $m$ et de vitesse $v$ est une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ est la constante de Planck.
Dualité onde-corpuscule	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toute onde lumineuse de longueur d'onde <math>\lambda</math> est une particule (photon) d'énergie <math>E = h\nu</math></li> <li>Toute particule de quantité de mouvement <math>p = mv</math> est une onde de longueur d'onde <math>\lambda = \frac{h}{p}</math></li> </ul>	
Postulats de la mécanique ondulatoire	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'état d'une particule est déterminé à tout instant <math>t</math> par une fonction <math>\psi(x,y,z,t)</math> dite <b>fonction d'onde</b> ou <b>orbitale</b></li> <li>La probabilité de présence de la particule dans le volume <math>dV</math> entourant le point <math>M(x,y,z)</math> est donnée par <math>dP =  \psi ^2 dV</math></li> </ul>	La fonction d'onde des états stationnaires est obtenue par l'équation de <b>Schroedinger</b>

LES NOMBRES QUANTIQUES		
Définitions	Propriétés	Commentaires
Nombre quantique principal	$n = 1,2,3,\dots$	Définit la couche
Nombre quantique secondaire	$l = 0,1,2,\dots,(n-1)$	Définit la sous-couche
Nombre quantique magnétique	$-l \leq m \leq +l$	Définit l'inclinaison
Nombre quantique de spin	$s = +\frac{1}{2}$ ou $s = -\frac{1}{2}$	

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left( \frac{1}{32} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 3 \quad n > 3 \quad (1.3)$$

## 1.4 La mécanique ondulatoire

### 1.4.1 Les principaux résultats

Ils sont consignés dans le tableau ci-dessus.

### 1.4.2 Remarques

- La couche ( $n=1$ ) est la couche K, ( $n=2$ ) la couche L, ( $n=3$ ) la couche M etc.

2. la sous-couche ( $l=1$ ) est la sous-couche s (aucun rapport avec le spin), la sous-couche ( $l=2$ ) la sous-couche p, la sous-couche ( $l=3$ ) la sous-couche d, la sous-couche ( $l=4$ ) la sous-couche f...
3. L'état d'un électron est défini par les 4 nombres quantiques  $n, l, m$  et  $s$  :  $n, l$  et  $m$  ne suffisent pas car 2 électrons de spins opposés peuvent cohabiter dans une orbitale (ou case quantique)  $\psi(n, l, m)$ .

### 1.4.3 Principe d'incertitude de Heisenberg

On ne peut connaître avec certitude la position **et** la vitesse d'une particule. Si  $\Delta p$  et  $\Delta x$  sont les incertitudes sur la quantité de mouvement  $p$  et la position  $x$  respectivement (cas d'un problème à une dimension  $x$ ), on a le **principe d'incertitude** :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar \quad \text{où} \quad \hbar = h/2\pi \quad (1.4)$$

### 1.4.4 Orbitale atomique

Le mot **orbitale** présente deux acceptions :

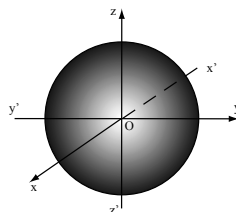
- 1- d'une part, c'est, comme nous l'avons vu, l'autre nom de la fonction d'onde.
- 2- d'autre part, c'est une zone de l'espace où l'électron a 95% de chances de se trouver. **L'orbitale a donc aussi un aspect géométrique.**

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ces formes géométriques ont été calculées par l'équation de Schroedinger.

### 1.4.5 Les orbitales de l'atome d'hydrogène

#### Les orbitales s

FIGURE 1.2 – Les orbitales s



Dans la couche  $n$ , elles correspondent à la valeur  $l=0$ .

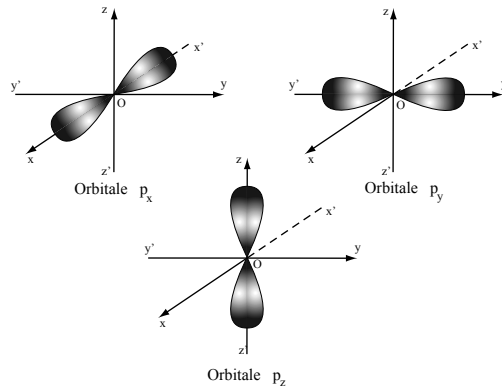


FIGURE 1.3 – Les orbitales p

Dans ce cas, on a aussi  $m = 0$  : dans chaque couche  $n$ , il n'y a donc qu'une seule orbitale  $s$  (on parlera éventuellement de l'orbitale  $ns$ , ou  $\psi(n,0,0)$ ). Ces orbitales ont une forme géométrique sphérique.

### Les orbitales p

Elles correspondent à la valeur  $l = 1$ , ce qui impose que  $n$  soit au moins égal à 2. Dans ce cas, on a 3 orbitales correspondant aux valeurs de  $m = -1, 0$  et 1.

Ces orbitales ont une forme bilobée. On les note  $np_x$ ,  $np_y$  et  $np_z$  avec  $n > 1$ .

## 1.5 Le cortège électronique

### Règles de remplissage.

1. **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques. La conséquence est qu'une case quantique (une orbitale) peut accueillir 2 électrons à condition que leurs spins soient opposés (on dit aussi antiparallèles), ayant donc les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ .

Dans une couche donnée, il y a  $2l+1$  cases quantiques correspondant au nombre quantique secondaire  $l$ . Les sous-couches  $l$  peuvent donc contenir jusqu'à  $2(2l+1)$  électrons.

Deux électrons antiparallèles d'une même case quantique sont dits **appariés**. Si la case ne contient qu'un électron (de spin  $+1/2$ ), cet électron est dit **célibataire**.

2. **Règle de Hund** : à l'intérieur d'une même sous-couche (correspondant à une valeur donnée de  $l$ ), les électrons occupent le maximum de cases quantiques (ou orbitales) **avec des spins de mêmes sens (ou parallèles)**.
3. **Règle de Klechkowski** : le remplissage minimise l'énergie. Celle-ci augmente avec  $(n+1)$ , et pour deux valeurs identiques de  $(n+1)$ , avec  $n$ . Dans

ces conditions, les cases vont se remplir en suivant l'ordre des flèches dessinées sur le tableau ci-dessous.

Cette règle implique que la couche la plus externe ne peut contenir plus de 8 électrons. Mais les couches internes peuvent en contenir plus (la couche  $n$  peut contenir jusqu'à  $2n^2$  électrons).

### 1.5.1 Exemple 1 : atome de soufre ( $Z = 16$ )

FIGURE 1.4 – Remplissage électronique des cases quantiques du soufre (cases contenant des petites flèches représentant les spins).

$n \backslash l$	$l=0$ (s)	$l=1$ Orbitales p	$l=2$ Orbitales d	$l=3$ Orbitales f
$n=1$ Couche K	↑↓			
$n=2$ Couche L	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		
$n=3$ Couche M	↑↓	↑↓ ↑ ↑	□ □ □ □ □	
$n=4$ etc.	□	□ □ □	□ □ □ □ □ □ □	□ □ □ □ □ □ □ □ □
$n=5$	□	□ □ □	□ □ □ □ □ □ □	□ □ □ □ □ □ □ □ □
$n=6$	□	□ □ □	□ □ □ □ □ □ □	etc.
$n=7$	etc.	etc.		

### La formule électronique

L'atome de soufre possède :

1. dans la couche 1 : 2 électrons dans la sous-couche s
2. dans la couche 2 : 2 électrons dans la sous-couche s et 6 électrons dans la sous-couche p.
3. dans la couche 3 : 2 électrons dans la sous-couche s et 4 électrons dans la sous-couche p.

Sa formule électronique est donc :

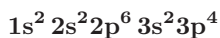
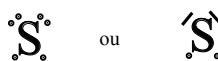
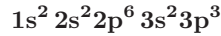


FIGURE 1.5 – Schéma de Lewis de l'atome de soufre

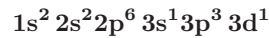


**Exemple 2 : atome de phosphore ( $Z = 15$ )**

1. À l'état fondamental :



2. À l'état excité :

**1.5.2 Deux cas particuliers importants.**

Ces exceptions sont à connaître.

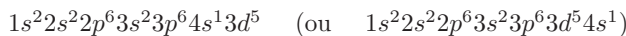
1. Atome de chrome
- $Z = 24$

La formule électronique est *a priori* (en suivant la règle de Kleckowski) :



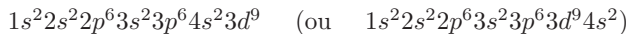
En réalité, la configuration  $3d^5$  est plus stable que la configuration  $3d^4$  (plus symétrique) : dans ces conditions, un électron quitte la sous-couche **4s** et rejoint la sous-couche **3d**.

La formule électronique du chrome est alors :



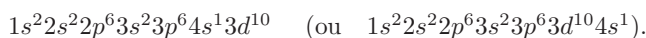
2. Atome de cuivre
- $Z = 29$

La formule électronique est *a priori* (en suivant la règle de Kleckowski) :



En réalité, la configuration  $3d^{10}$  est plus stable que la configuration  $3d^9$  (plus symétrique) : dans ces conditions, un électron quitte la sous-couche **4s** et rejoint la sous-couche **3d**.

La formule électronique du cuivre est alors :




---

1. présentation équivalente possiblement choisie par le professeur.