

Chapitre 1

Atomistique

1. Structure de l'atome

La notion élémentaire dont on a besoin, lorsqu'on étudie la constitution de la matière, est celle de *l'atome* ; cette notion est née sur les bords de la mer Egée, il y a près de 2500 ans, lorsque les philosophes grecs *Leucippe* et *Démocrète*, pour tenter de répondre aux questions portant sur le commencement et la fin du cosmos, ont suggéré que toute matière était composée de particules infimes et invisibles à l'œil nu. Mais c'est seulement au 19^{ème} siècle que l'atome put être étudié et modélisé.

Les planètes, l'air, l'eau, les pierres, les êtres vivants... tous les corps de la nature sont constitués à partir d'atomes ou d'assemblages d'atomes (molécules...). Contrairement à son étymologie, *l'atome* n'est pas indivisible. Comment est-il constitué?

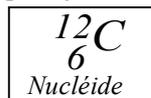
- Un atome est composé d'un *noyau* très dense, chargé positivement, entouré d'*électrons* portant une charge électrique négative.

Le *noyau*, dans une description très simple, est constitué de deux types de particules (*protons* et *neutrons*) appelées *nucléons*. Cependant, la physique nucléaire attribue au noyau une structure plus complexe avec de nombreuses particules comme *les fermions*, *les leptons*, *les quarks*, etc.

		Charge électrique	Masse
Noyau	Proton	$q = +1,602 \cdot 10^{-19} C$	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} kg = 1836 m_e$
	Neutron	0	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} kg = 1839 m_e$
Electron		$q = -1,602 \cdot 10^{-19} C$	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} kg$

Tableau 1.1 Caractéristiques du proton, du neutron et de l'électron.

Un *nucléide* est une espèce atomique symbolisée par $\frac{A}{Z}X$.



Il est défini par un *numéro atomique*, Z , qui désigne le nombre de protons d'un noyau et un *nombre de masse*, A . Dans l'atome, la masse n'est pas répartie de façon homogène. Les *protons* et les *neutrons* ont à peu près la même masse, mais ils sont environ 2000 fois plus lourds qu'un électron, si bien que le noyau concentre quasiment toute la masse de l'atome (Tableau 1.1). Pour estimer la masse d'un noyau, il suffit donc de connaître son nombre de nucléons. Par conséquent, le *nombre de masse* $A = Z + N$ où N représente le nombre de *neutrons* d'un noyau.

Des *nucléides* ayant le même nombre de protons (même *numéro atomique* Z) correspondent au même *élément*. Ils portent le même symbole.

○ **Exemple** : Magnésium : ${}_{12}^{24}\text{Mg}$, ${}_{12}^{25}\text{Mg}$, ${}_{12}^{26}\text{Mg}$

▪ Les *isotopes* d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z , mais des nombres de masse A différents.

○ **Exemple** : ${}_1^1\text{H}$ hydrogène et ${}_1^2\text{H}$ deutérium.

▪ La *masse atomique réelle* est la masse d'un atome réel ; elle s'exprime en kg ou en *u.m.a.* (*unité de masse atomique*). L'isotope ${}_{6}^{12}\text{C}$ sert de référence ; on postule qu'un atome réel qui pèse $1,99625 \cdot 10^{-26}$ kg correspond à 12 *u* exactement avec $1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27}$ kg.

D'où, 1 *unité de masse atomique*, *u.m.a.* = $\frac{1}{12}$ de la masse de l'atome ${}_{6}^{12}\text{C}$
 $\approx 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg

▪ La *mole* est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de ${}_{6}^{12}\text{C}$.

▪ Le *nombre d'Avogadro* N_A est le nombre d'atomes contenus dans une *mole* de l'isotope ${}_{6}^{12}\text{C}$ du carbone.

$$N_A = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{1,99625 \cdot 10^{-26}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

▪ La *masse atomique moyenne d'un élément* est la masse de cet élément en *u.m.a.* en tenant compte de tous ses *isotopes*.

$$M = \frac{\sum_i \tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$$

$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ sont les pourcentages (abondance) des différents isotopes de l'élément et M_1, M_2, \dots, M_n leurs masses atomiques respectives.

○ **Exemple** :

le chlore naturel contient 75 % de l'isotope ${}^{35}\text{Cl}$ et 25 % de l'isotope ${}^{37}\text{Cl}$.

La masse atomique *moyenne* est : $M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 u$

▪ La *masse molaire d'un élément* est la masse d'une mole (symbole : *mol*) de cet élément.

○ **Exemple :**

Masse atomique réelle d'un atome du nucléide $^{14}\text{N} \approx 14 u$.

Masse molaire d'une mole de ^{14}N , c'est-à-dire la masse de $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes de $^{14}\text{N} \approx 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse d'une mole (ou *masse molaire*) d'un nucléide exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est exactement égale à la masse atomique (d'un atome réel de ce nucléide) exprimée en u.m.a.

▪ La *masse molaire d'une molécule* est la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

○ **Exemple :** $M(\text{H}_2\text{O}) = (1 \times 2) + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Modèle corpusculaire : Cas de l'atome H

2.1 Objectif

Le principal objectif des modèles proposés pour décrire l'atome d'hydrogène est la compréhension de l'interaction entre le noyau et l'électron et la détermination de l'énergie totale de l'atome d'hydrogène.

2.2 Modèle de Rutherford

Dans le modèle de *Rutherford*, l'électron de masse m et de charge électrique e , décrit une orbite circulaire de rayon r centrée sur le noyau immobile avec une vitesse v .

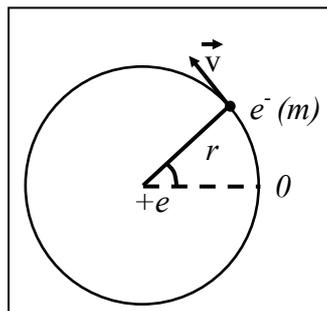


Fig. 1.1 Le modèle de Rutherford de l'atome H.

L'énergie totale E de l'atome H est la somme de l'énergie cinétique de l'électron et de l'énergie potentielle d'interaction du noyau et de l'électron.

Elle s'exprime par :

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \quad (1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

2.3 Modèle de Bohr

Le modèle de *Bohr* a été proposé pour palier l'insuffisance du modèle de *Rutherford* qui était en contradiction avec des observations expérimentales *spectroscopiques*. *Bohr* a émis les hypothèses suivantes :

1) L'électron ne peut se situer que sur certaines *orbites* bien précises ou *permises*, de telle sorte que son énergie reste constante.

2) Lorsque l'électron absorbe ou perd de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie. Les orbites permises ou possibles sont celles pour lesquelles le *moment cinétique* est égal à un nombre entier de fois $\frac{h}{2\pi}$ soit

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

n est un nombre entier *positif* et h la *constante de Planck*: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Compte tenu de ces contraintes, un calcul de mécanique classique conduit à une expression de l'énergie totale de l'atome:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

Cette énergie exprimée en eV , s'écrit :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ (eV)} \quad (2)$$

(On rappelle que $1 \text{ eV} = 96,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2.4 Transitions entre niveaux électroniques

▪ D'après la seconde hypothèse de *Bohr*, le passage de l'électron de l'atome d'hydrogène d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f , se fait par un échange d'un photon ou quantum d'énergie $\Delta E = h\nu$, où h est la *constante de Planck* et ν la *fréquence de la radiation*.

▪ La figure 1.2 montre les différents niveaux d'énergie de l'atome *H*. Chaque niveau est caractérisé par le nombre entier n . L'état de plus basse énergie ($n=1$) est appelé *état fondamental*. Les niveaux correspondants à n supérieurs 1 sont appelés *états excités*. Pour $n = \infty$, l'énergie de l'électron

est nulle. Cet état dans lequel l'électron a quitté l'atome est appelé « *état ionisé* ».

▪ L'absorption d'un *photon* fait passer l'atome *H* de l'état fondamental à l'état excité. Le retour de l'électron vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un *photon*. Ces « *mouvements* » électroniques entre les niveaux sont dits « *transitions électroniques* ». La fréquence ν du rayonnement absorbé ou émis est liée à l'écart entre le niveau de départ n_i et le niveau final n_f par la relation

$$|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

où ν est la fréquence de la radiation ; λ sa longueur d'onde ; c la vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur n_i à un niveau inférieur n_f , il y a émission d'un *photon (quantum)* d'énergie $|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i|$

L'écart d'énergie ΔE entre les deux niveaux n_i et n_f s'écrit :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i|$$

Soit :

$$|\Delta E| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (\text{en eV})$$

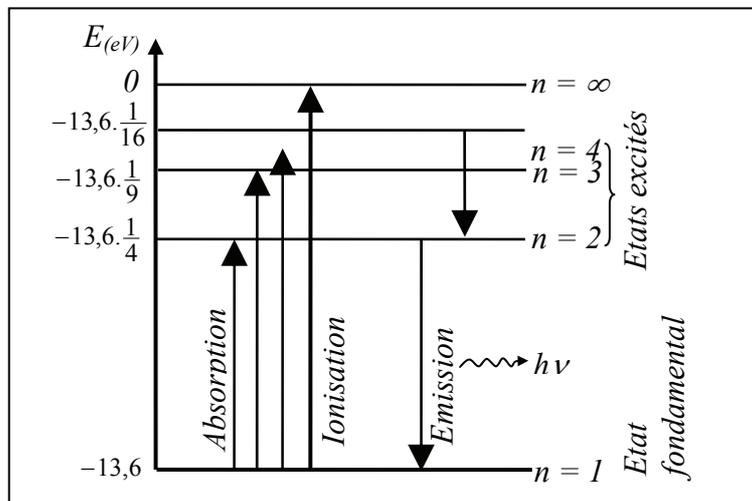


Fig. 1.2 Les niveaux d'énergie électroniques permis de l'atome H.

■ Formule de Ritz

La longueur d'onde λ de la radiation émise ou absorbée est reliée aux niveaux n_i et n_f par la *formule de Ritz* :

$$\left(\frac{1}{\lambda} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

R_H étant la constante de Rydberg ; $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

On montre aussi que la *longueur d'onde* λ est reliée à ΔE par la relation simple :

$$\lambda_{(\text{\AA})} \approx \frac{12400}{|\Delta E_{(\text{eV})}|}$$

$$\left. \begin{aligned} |\Delta E_{(J)}| &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m/s)}}{\lambda_{(m)}} \\ |\Delta E_{(\text{eV})}| &= \frac{19,83 \cdot 10^{-26}}{\lambda_{(m)} 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{12,41 \cdot 10^{-7}}{\lambda_{(\text{\AA})} 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{avec } 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

2.5 L'aspect ondulatoire de la matière

En 1924, *Louis de Broglie* postule qu'à toute particule élémentaire de masse m et de vitesse v , on peut associer une onde telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Dès 1927, *C. Davisson et S. Germer* apportent la preuve expérimentale de l'aspect ondulatoire de la matière en créant un phénomène de *diffraction* d'un faisceau d'électrons sur un cristal. Ils vérifient que la valeur de la *longueur d'onde* obtenue par les calculs selon le postulat de *de Broglie* est en parfait accord avec la valeur expérimentale.

3. Nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire son énergie, son mouvement autour du noyau, la forme de son orbitale, *etc.* est défini par 4 paramètres appelés *nombres quantiques* :

1) *Le nombre quantique principal, n*

- Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont définis par le nombre quantique principal n
- n est un nombre entier positif, $n = 1, 2, \dots, \infty$. Il définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.
 $n = 1 \Rightarrow$ couche K ; $n = 2 \Rightarrow$ couche L ; $n = 3 \Rightarrow$ couche M ; *etc.*

2) Le nombre quantique secondaire ou azimutal, l

- *Sommerfeld* apporte une amélioration à la théorie de *Bohr* en introduisant des orbites stationnaires permises *elliptiques* ; le mouvement circulaire n'étant donc qu'un mouvement très particulier.
- A chaque orbite circulaire correspondant à une valeur de n , on peut associer plusieurs orbites elliptiques, chacune d'elles étant caractérisée par le nombre entier l , appelé nombre quantique secondaire ou azimutal et tel que :

$$0 \leq l \leq n - 1$$

- Chaque valeur de l définit une *sous-couche électronique*, ou un *sous-niveau d'énergie*.
 $l = 0 \Rightarrow$ sous-couche s ; $l = 1 \Rightarrow$ sous-couche p
 $l = 2 \Rightarrow$ sous-couche d ; $l = 3 \Rightarrow$ sous-couche f

3) Le nombre quantique magnétique m_l

- Pour expliquer l'effet d'un champ magnétique sur le mouvement électronique, on postule que le plan de l'orbite ne peut avoir que certaines orientations par rapport à la direction du champ.
- Ces orientations sont quantifiées par le nombre entier m_l tel que

$$-l \leq m_l \leq l.$$

○ **Exemple :**

Pour $l = 2$ (sous-couche d); m_l prend les valeurs : -2, -1, 0, 1, 2, ce qui signifie qu'il y a 5 orbitales d ayant des orientations différentes.

4) Le nombre quantique de spin s

- Le nombre quantique de spin *généralement noté s* est lié à une propriété intrinsèque de l'électron. En effet, l'électron se comporte comme un aimant caractérisé par un vecteur \vec{M} , le *moment magnétique*, ayant pour expression :

$$\vec{M} = \gamma \vec{s}$$

où γ est une constante et \vec{s} un vecteur appelé *le spin*. Sous l'action d'un *champ magnétique* \vec{B} , l'électron, assimilé à un petit aimant, peut interagir avec ce champ et acquérir une certaine énergie, selon son orientation par rapport à \vec{B} . Le vecteur *spin* ne peut prendre que deux orientations par rapport à \vec{B} . Les projections m_s (en unité $h/2\pi$) de ce vecteur sur la direction du champ magnétique sont $m_s = +1/2$ (\uparrow) et $m_s = -1/2$ (\downarrow). Souvent, m_s est appelé « *spin de l'électron* ».

4. Représentation des orbitales atomiques

(Seules les O.A. s et p seront discutées)

4.1 Description de l'orbitale " s "

La condition $l = 0$ pour une orbitale s implique $m_l = 0$.

Pour les orbitales s , la densité de probabilité de présence de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r . L'orbitale s est dite de symétrie sphérique.

Remarque : A toute particule, on associe une fonction mathématique appelée fonction d'onde ψ .

Le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde de l'orbitale $1s$.

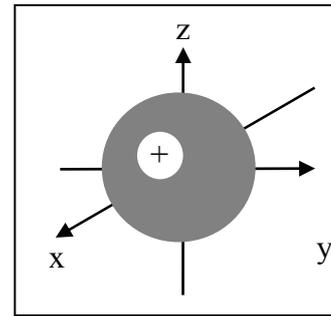


Fig. 1.3 Orbitale s .

4.2 Description des orbitales " p "

Les orbitales p ($l = 1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x , y et z du trièdre de référence. Il y a trois orbitales p puisqu'il y a trois valeurs possibles de m_l : -1 , 0 , $+1$. On les appelle donc " $n p_x$ ", " $n p_y$ " et " $n p_z$ " selon la valeur de m_l ($n \geq 2$).

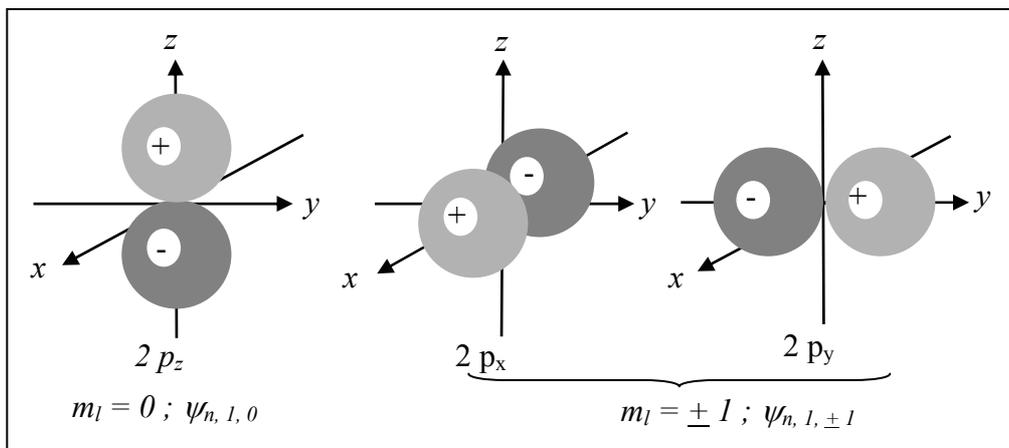


Fig. 1.4 Orientation relative des trois orbitales $2p$. Le signe + ou - indiqué dans chaque lobe est le signe de la fonction d'onde de l'orbitale np .