

CHAPITRE 1 – Interaction rayonnement/ matière & Structure de l'atome

I) La lumière

La lumière est une forme de **rayonnement électromagnétique**. Elle permet notamment l'analyse d'objets très petits comme les atomes ou les électrons.

Sa vitesse de propagation dépend du milieu qu'elle traverse. Dans le vide, sa vitesse aussi appelée célérité de la lumière est de : $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

La lumière possède un **comportement dual onde/particule**, c'est-à-dire un comportement à la fois ondulatoire et corpusculaire. Autrement dit, on peut donc considérer la lumière à la fois comme une onde et comme un flux de particules.

A) Caractère ondulatoire de la lumière :

La lumière étant une onde, elle possède une longueur d'onde que l'on peut calculer :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Avec:

- λ la longueur d'onde en m
- c la célérité de la lumière en m.s^{-1}
- ν la fréquence de l'onde en Hertz (Hz) ou s^{-1}

L'homme ne peut percevoir que les longueurs d'onde du spectre du visible, c'est-à-dire entre **380 et 740 nm** environ.

B) Caractère particulaire de la lumière :

La lumière peut aussi être considérée comme un flux de particules qui véhiculent de l'énergie.

Ces particules sont appelées **les photons** et chaque photon **transporte une quantité d'énergie** que l'on appelle un **quantum**. Cette quantité d'énergie peut aussi être calculée :

$$E = h\nu$$

Avec :

- ν = fréquence de l'onde
- E = qté d'énergie transportée par le photon de fréquence ν
- h = constante de Planck = $6,62 \times 10^{-34} \text{ J.Hz}^{-1}$ ou J.s

On peut aussi utiliser les deux formules introduites précédemment pour exprimer l'énergie transportée par un photon lumineux en fonction de sa longueur d'onde :

On sait que : $E = h \times \nu$ et $\lambda = c/\nu$

$$\Leftrightarrow \nu = E/h \text{ et } \nu = c/\lambda$$

$$\Leftrightarrow E/h = c/\lambda$$

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

$$\Leftrightarrow E = hc/\lambda$$

II) Interaction rayonnement-matière

La lumière (= un rayonnement électromagnétique) et la matière entrent en interaction. Lors de cette interaction le rayonnement EM peut être absorbé et un rayonnement EM différent peut être émis. Ce phénomène possède plusieurs applications comme la radiographie à rayon X par exemple.

La spectroscopie permet de mesurer ces rayonnements en réalisant des spectres. Il existe des spectres continus ou discontinus (sous forme de raies, ex : spectre monochromatique jaune de la lampe à vapeur de sodium)

A) L'électron dans l'atome

Le rayonnement électromagnétique qui est issu de la matière provient en fait des électrons qui composent les atomes.

Les électrons évoluent sur les paliers d'énergie notés « n ».

L'énergie totale E est négative et discontinue. Cela veut dire qu'elle est **quantifiée** : Les électrons évoluent sur des paliers discrets.

/!\ Niveau d'énergie fondamental : n=1

/!\ Premier niveau excité: n=2

Quand n augmente les niveaux d'énergie sont de plus en plus proches et l'énergie de l'électron devient grande et tend vers 0.

Nous allons à présent nous intéresser aux hydrogénoïdes, c'est-à-dire aux ions qui ne possèdent qu'un seul et unique électron (Ex: Hydrogène, ${}^2\text{He}^+$...)

La nature a tendance à favoriser les basses énergies donc l'unique électron des hydrogénoïdes sera retrouvé sur le niveau fondamental.

Calcul de E pour les hydrogénoïdes :

$$E(J) = \frac{-R \cdot h \cdot c \cdot Z^2}{n^2}$$

$$E(eV) = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} \quad ++$$

R = constante de Rydberg = $1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Conversion : **1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J**

A) Le phénomène d'absorption :

L'absorption d'un photon d'énergie quantifiée par un électron entraîne l'entrée de l'électron dans un état excité. L'électron change alors de niveau électronique « n » pour atteindre un niveau $n \geq 2$. C'est une transition électronique.

Afin d'être absorbée un photon doit être d'énergie **EXACTEMENT EGALE** à la différence d'énergie entre deux niveaux « n ».

Calcul de l'énergie permettant la transition électronique lors d'un phénomène d'absorption:

$$\Delta E_{n \rightarrow n'} = E_{n'} - E_n = 13,6 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

B) Le phénomène d'ionisation:

Si le photon absorbé est d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation alors l'excédent d'énergie est transmis sous forme d'énergie cinétique à l'électron éjecté.

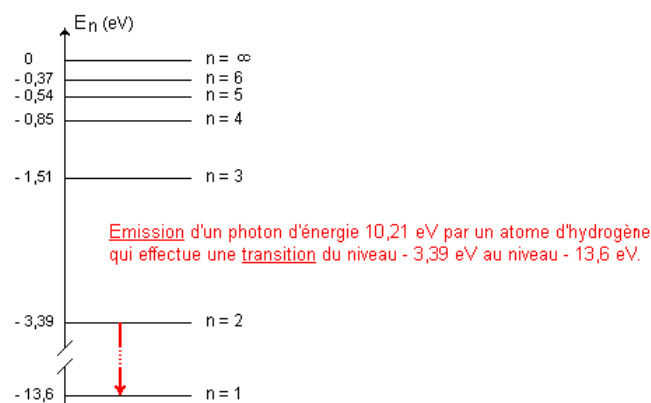
Calcul de l' E_c porté par l'électron éjecté:

$$E_c = E_{h\nu} - |E_{electron}|$$

C) Phénomène d'émission:

Par nature un électron a tendance à minimiser son énergie, il cèdera ainsi de l'énergie jusqu'à son retour vers l'état fondamental. Un photon sera émis lors la transition électronique d'un niveau supérieur n' à un niveau inférieur n voire à l'état fondamental.

Formule: identique à celle de l'absorption



On associe toujours absorption et émission car lorsqu'un électron absorbe de l'énergie en restant dans l'atome, il finira toujours par la réémettre.

III) Description de l'électron

A) Dualité onde/particule chez l'électron

Tout comme la lumière, l'électron a un comportement dualiste:

Dans l'atome, on définit l'électron comme un phénomène ondulatoire possédant une énergie quantifiée.

Hors de l'atome, on le définit comme une particule dotée d'une masse et d'une vitesse.

De Broglie montre alors que n'importe quel corps de masse m et de vitesse v peut-être représenté par une onde, et donc possède une longueur d'onde.

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

/!\ Les ondes de Broglie ne sont pas des ondes électromagnétiques mais des ondes de matière ++

/!\ Les ondes de matière traversent l'espace à la vitesse de la particule et NON de la lumière

B) Orbitales atomiques et nombres quantiques

- Les orbitales atomiques sont la représentation probabiliste d'une zone de l'espace
- Elles représentent chacune une solution à l'équation de Schrödinger
- Ces solutions dépendent de **4 paramètres** que l'on appelle « **nombres quantiques** »
- Les édifices ne possédant qu'un seul électron (type hydrogénoïdes) ne sont concernés que par un seul nombre quantique principal « n »

1) Le nombre quantique principal « n »

Il détermine le **niveau d'énergie** dans lequel évolue l'électron (énergie quantifiée)

Il correspond au « couches » K, L, M... vues au lycée.

n peut prendre toutes les valeurs entre 1 (niveau fondamental) et $+\infty$

2) Le nombre quantique secondaire (= azimutal) ℓ



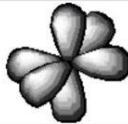
Sur un palier principal n on peut trouver plusieurs e- répartis dans plusieurs sous-paliers « ℓ » qui sont eux aussi quantifiés.

Le nombre « ℓ » peut prendre toutes les valeurs entre 0 et $(n-1)$

Exemple: on donne $n=3$, alors ℓ peut prendre les valeurs $\{0;1;2\}$

La valeur du nombre « ℓ » décrit la **forme** de la zone de l'espace dans laquelle la probabilité de trouver l'électron n'est pas nulle, c'est-à-dire une orbitale atomique.

Différentes formes d'orbitales en fonction de la valeur de ℓ :

Valeur de ℓ	Type d'orbitale	Représentation spatiale
0	s	
1	p	
2	d	

3) Le nombre quantique magnétique « m » :

Dans les sous paliers intermédiaires « ℓ » on retrouve des sous-niveaux « m » associés aux propriétés magnétiques des électrons.

Le nombre « m » peut prendre toutes les valeurs entre + ℓ et - ℓ

Exemple, on prend $n=3 \rightarrow \ell = \{0,1,2\} \rightarrow m = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$

La valeur de m définit la direction dans laquelle est dirigée l'orbitale atomique.

Par exemple, prenons $\ell=1$ (orbitale de type p) \rightarrow 3 valeurs de m possibles: -1, 0 et 1

On va donc avoir 3 OA possibles dans chaque sous niveau ℓ . Ces 3 OA pointeront dans 3 directions différentes et sont dégénérées = elles ont la même énergie.

4) Le nombre quantique de spin « s » :

Il fait référence à la rotation de l'électron sur lui-même.

L'e- ne peut tourner que de 2 façons différentes: vers la gauche ou vers la droite.

Le nombre « s » prend donc uniquement deux valeurs opposées:

\rightarrow Spin positif: $s = +1/2$

\rightarrow Spin négatif $s = -1/2$

/!\ 2 électrons ne peuvent pas avoir les 4 même nombres quantiques+++

Notation des orbitales atomiques :

Valeur de n – symbole associé à ℓ – direction associée à m

Exemple: $n=2$, $\ell=1$ et $m=0$

Notation de l'OA: $2p_z$ simplifié en $2p$

(Par convention, on associe à la valeur $m=0$ à l'axe z)

Une OA représente donc à la fois la valeur de l'énergie et la zone de l'espace associée à l'électron

IV) Configuration électronique

Comment écrire la configuration électronique d'un atome ?

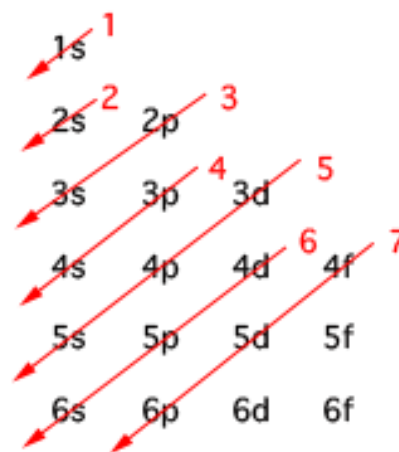
A) Diagramme de Klechkowski:

Méthode pour éviter d'avoir à apprendre la suite d'orbitales par cœur : créer un diagramme de Klechkowski :

Créer la « pyramide » ci-contre :

- Dès qu'on va à la ligne on augmente d'1 et on rajoute une orbitale.
- Ensuite on la lit en diagonale comme indiqué par les flèches

Conseil : dessiner la pyramide dès que vous avez un QCM : très rapide et évite les erreurs !



B) Remplir les orbitales :

Les orbitales de type **s** contiennent **2** électrons au maximum
 Les orbitales de type **p** contiennent **6** électrons au maximum
 Les orbitales de type **d** contiennent **10** électrons au maximum
 Les orbitales de type **f** contiennent **14** électrons au maximum

Exemple du carbone: Z=6

On lit le diagramme et on remplit les orbitales au fur et à mesure jusqu'à ce qu'on ait « casé » tous les électrons.

Configuration électronique du carbone : $1s^2 2s^2 2p^2$

On dit que le remplissage des OA est régi par la règle du « $n + l$ minimum » aussi appelée règle de Madelung
 Ex: $3p \Rightarrow \langle n + l \rangle = 4$ et $4s \Rightarrow \langle n + l \rangle = 4$.

C) Le cas des ions

On écrit la configuration de l'atome dont est issu l'ion en premier, puis on effectue l'ajout (anion) ou le retrait (cation) d'électrons.

Exemple Anion: Configuration électronique du C^- (Rappel Z du carbone =6)

Configuration du carbone: $1s^2 2s^2 2p^2$

Configuration du C^- (donc 1 e- en plus): $1s^2 2s^2 2p^3$

Exemple Cation: Configuration électronique du Ca^+ (Z du calcium =20)

Configuration du Calcium: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Configuration du Ca^+ (donc 1 e⁻ en moins): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

/!\ Pour les cations, les électrons de l'orbitale 4s seront enlevés avant ceux de l'orbitale 3d

Exceptions dans la configuration électronique: 3 exceptions +++

1) Les configurations se finissant par $4s^2 3d^4$ ou $4s^2 3d^9$ ne sont jamais rencontrées

→ On écrit $4s^1 3d^5$ et $4s^1 3d^{10}$

2) Le remplissage total des OA de type d (donc d^{10}) leur confère une grande stabilité les faisant passer avant les orbitales de type s

→ On écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^6 3d^{10}} 4s^2$

3) Les cations formés à partir d'atomes dont les configurations se finissent par $4s^2 3d^x$, $5s^2 4d^x$, etc... voient leurs électrons des OA « s » arrachés AVANT ceux des OA de type « d » (*exemple des cations précédemment*)

D) Couches de valence et de cœur

On définit 2 types d'électrons: les électrons de cœur et les électrons de valence

→ Electrons de cœur: les plus au cœur

→ Electrons de valence: les plus périphériques. Il se trouvent à droite de la première OA ayant le nombre quantique n le plus élevé.

Exemples:

Phosphore ($Z=15$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Germanium: ($Z=32$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10}} 4s^2 4p^2$

(/!\ bien prendre en compte les exceptions avant de déterminer quels sont les électrons de valence)

Raccourcis d'écriture:

Si les électrons de cœur correspondent à la configuration électronique d'un atome (**gaz noble** car dernière couche complète), on peut réduire la notation:

Exemple: Calcium: $Z=20$

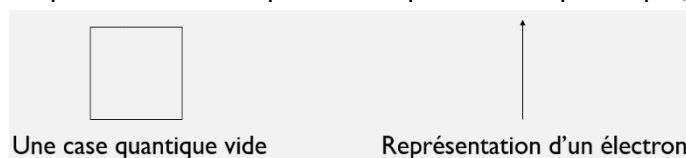
→ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Les électrons de cœur correspondent à la configuration électronique de l'Argon ($Z=18$)

On peut alors écrire la configuration du calcium ainsi: **$[\text{Ar}] 4s^2$** . On dit que le calcium a un cœur Argon.

E) Cases quantiques

Une fois que l'on connaît la configuration électronique d'un atome on peut en faire une représentation en utilisant des cases quantiques. 1 OA est représentée par 1 case quantique, 1 électron est représenté par 1 flèche.



2 règles pour remplir les cases quantiques ++:

1) Principe d'exclusion de Pauli: 2 e⁻ ne peuvent pas partager les 4 mêmes nombres quantiques. Par conséquent,

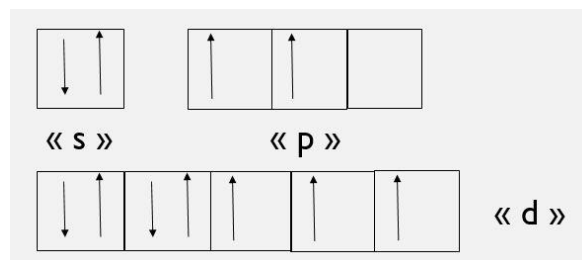
→ le nombre d'électrons par case se limite à 2

→ les 2 électrons qui partagent la case sont de spin opposé → flèches en sens opposé!

Orbitale « s »: 1 case

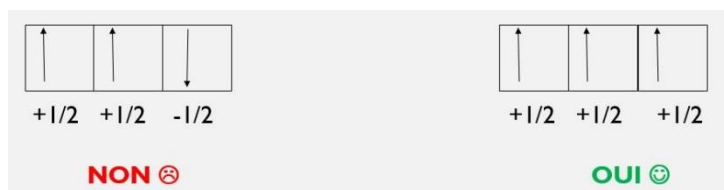
Orbitale « p »: 3 cases

Orbitale « d »: 5 cases



2) Règle de Hund: maximisation de la valeur du spin total

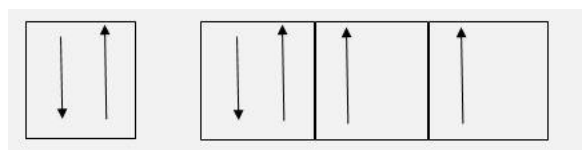
On dispose les électrons parallèlement dans les cases pour faire en sorte de maximiser la valeur du spin total



Exemple: L'oxygène Z=8

1) Configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^4$

2) Remplissage des cases quantiques: **On ne représente que les orbitales qui contiennent les électrons de valence** +++



F) Propriétés magnétiques

On distingue 2 types d'atomes:

Les atomes diamagnétiques: ils possèdent autant d'électrons de spin +1/2 et de -1/2 ⇔ Pas d'électrons célibataires (=seul dans 1 case quantique)

Les atomes paramagnétiques: ils ont un nombre différent autant d'électrons de spin +1/2 et de -1/2 ⇔ 1 ou plusieurs électrons célibataires

/!\ Un atome possédant un nombre pair d'électron n'est pas toujours diamagnétique!

G) Attachement électronique et énergie d'ionisation:

- Stabilité: Les configurations électroniques remplies à 100% sont plus stables que celles remplies à 50%
→ $p_6 > p_3$
- Attachement électronique: énergie nécessaire pour gagner des électrons
→ fort attachement électronique = je gagne facilement un électron
- Energie d'ionisation: énergie nécessaire pour perdre un électron
→ faible énergie d'ionisation = je perds facilement un électron
- Electronégativité: capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui dans la liaison hétéroatomique.
C'est aussi la capacité de l'atome à garder des e- de valence.

V) classification des éléments

ALCALINS

ALCALINO-TERREUX

MÉTAUX DE TRANSITION

GAZ RARES

HALOGENES

Tableau périodique des éléments avec les familles indiquées par des flèches et des étiquettes. Les éléments sont colorés et numérotés par période et groupe.

Lignes= période ou couches: même nombre quantique principal « n »
Colonnes=famille: même nombre d'électrons de valence

Les éléments Alcalins :

- Ils sont de type « ns^1 » (= finissant en ns^1)
- Première colonne du tableau périodique
- Faible énergie d'ionisation et faible attachement électronique.
- Facilement des **mono-cations** (X^+) car ils ont un électron de plus que les gaz rares, ils ont donc intérêt à perdre un électron pour être plus stable

ATTENTION: L'hydrogène n'est PAS un alcalin

Moyen mnémotechnique :

Homme Libre Naît Kelquesfois Robuste c'est le Casen France

Les Alcalino-terreux:

- Deuxième colonne du tableau périodique
- Se termine en « ns^2 »
- 1^{ère} énergie d'ionisation assez élevée mais en revanche une faible énergie de 2^{ème} ionisation et un faible attachement électronique
- Rapidement des dications (X^{2+}) car ils ont 2 électrons de plus que les gaz rares, ils ont donc intérêt à perdre ces 2 électrons pour être plus stable.

Les halogènes :

- Se finissent en « $ns^2 np^5$ »
- Avant-dernière colonne du tableau périodique
- Attachement électronique est élevé
- Ils deviendront facilement des mono-anions (Ex : Cl^- , F^- , etc...) car ils ont un électron de moins que les gaz rares. Ils ont donc intérêt à gagner 1 électron pour être plus stable.

Moyen mnémotechnique :

Florentin **C**laqua **B**rutaleme^{nt} **I**rène **A**terre

Les gaz rares (ou gaz nobles) :

- De type « $ns^2 np^6$ »
- Dernière colonne du tableau périodique
- Très stables, respectent la règle du duet (pour l'hélium) ou de l'octet
- Il n'ont ni un grand attachement électronique, ni une faible énergie d'ionisation

Attention: Hélium (type $1s^2$) est un gaz rare

Moyen mnémotechnique :

Hercule **N**égligea d'**A**rracher le **K**orsagede **X**éna et **R**onfla

Autres moyens mnémotechniques :

2^{ème} ligne: **L**ili **B**ésa **B**ien **C**hez **N**otre **O**ncle **F**lorentin **N**estor

3^{ème} ligne : **N**apoléon **M**angea **A**llègrement **S**ix **P**oulet **S**ans **C**laquer d'**A**rgent