

Tut'entrée Chimie Générale Cours n°1



I/ Rappels sur la lumière

- La lumière est une forme de **rayonnement électromagnétique**.
- La célérité de la vitesse de la lumière dans le vide est de :

$$c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

- Elle possède un **caractère ondulatoire**, c'est une onde à laquelle on associe une **longueur d'onde (λ)** en mètres et une **fréquence (ν)** en Hertz (s^{-1}).
- On peut relier ces caractéristiques par la formule suivante (1) :

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

- La lumière possède également un **caractère corpusculaire** (particulaire) en transportant des particules chargées en énergie appelées **photons**.
- Cette énergie transportée est quantifiée par la relation (2) :

$$E = h \cdot \nu$$

- Après intégration de (1) on obtient la formule (3) suivante :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

- Avec la **constante de Planck (h)** :

$$h = 6.62.10^{-34} \text{ J.Hz}^{-1} \text{ ou J.s}$$

II/ Interactions rayonnement / matière

- **Rappels** : La lumière a une **dualité « onde/particule »**
La notation d'un élément chimique se fait de la façon suivante :



X = Symbole de l'élément chimique

A = Nombre de masse (Neutrons + Protons = Nucléons)

Z = Numéro atomique (Protons ou Electrons si forme atomique)

q = Charge de l'élément

A) Les Hydrogénoïdes

- Désigne l'ensemble des atomes et des ions ne possédant **qu'un seul électron** (*Ex : Atome d'hydrogène, ${}^2\text{He}^+$, etc...*)
- On introduit la notion d'énergie **strictement quantifiée** évoluant par **paliers discrets**, chaque palier représentant un niveau « **n** »
- **Remarque** : Le premier niveau ou **n = 1** correspond à l'**état fondamental** \neq **n = 0** !
- L'énergie de liaison l'électron est **négative** (l'absorption d'énergie aura tendance à faire rapprocher cette valeur de zéro)
- L'énergie de l'électron appartenant à un hydrogénoïde est calculée par la formule (4) :

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

$$\text{Constante de Rydberg (R)} = 1.10^7 \text{m}^{-1}$$

- En calculant en eV et non plus en Joules (4) devient (5) :

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

B) Interaction électron / onde électromagnétique

1) Absorption

- Lorsqu'un photon d'énergie E_{hv} (**strictement égale** à la différence des énergies entre deux niveaux énergétiques « n » quelconques d'un atome) rencontre un électron il y a alors **absorption** de ce photon.
- L'électron transitionne donc vers un **état « excité »**
- E_X : Absorption d'un photon d'énergie $\Delta E_{n1 \rightarrow n2}$, qui permet le passage de l'état fondamental $n = 1$, de l'électron vers son 1^{er} état excité $n = 2$.
- Remarque : L'électron peut être **ionisé** lorsqu'il rencontre un photon dont l'énergie est supérieure à son énergie de liaison à l'atome c'est l'**ionisation**.
- E_X : Absorption d'un photon d'énergie $E_{hv} = 14\text{eV}$ par l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental $n = 1$ ($E_{n1} = -13,6\text{eV}$)
- Rappel : L'énergie de liaison l'électron est toujours négative ! On soustrait alors sa valeur absolue dans les calculs
L'électron est alors éjecté de l'atome avec une énergie cinétique
 $E_c = E_{hv} - |E_{n1}| = 14 - 13,6 = 0,4\text{eV}$

2) Émission

- L'électron par nature à tendance à minimiser son énergie afin de revenir à son état fondamental il procède donc à sa **désexcitation**
- L'électron cède alors un photon d'énergie toujours égale à la transition entre deux niveaux « n » :

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

Remarque : Cette formule est réutilisable pour les cas d'absorption

III/ Description de l'électron

A) Dualité onde / particule de l'électron

- A l'instar du photon lumineux l'électron est caractérisé par une dualité onde/particule.
- Son énergie varie de façon quantifiée dans l'atome (phénomène ondulatoire), alors qu'en dehors elle varie de façon continue avec une masse et une vitesse (phénomène particulaire)
- Il existe alors pour l'électron sous la forme de particule isolée de l'atome une longueur d'onde de *de Broglie* donnée par la relation (6) :

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

- Où m = masse de l'électron (kg) et v = vitesse de l'électron ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
Ou encore $mv = p$ (quantité de mouvement)

- Attention : Les ondes de de Broglie sont des **ondes de matière** et non des **ondes électromagnétique** (CC 2013-2014) !

B) Orbitales atomiques

1) Définition

- En mécanique **ondulatoire** il n'est pas possible pour une particule de masse très faible de déterminer avec précision simultanément sa position et sa vitesse.
- Or à l'aide des solutions possibles pour l'équation de Schrödinger on peut en fonction de **l'énergie de l'électron**, déterminer de manière **probabiliste** sa position dans l'espace.
- Ces solutions prennent alors le nom **d'orbitales atomiques**, ces solutions n'existent que pour certaines **énergies quantifiées**.
- (*C'est pourquoi les électrons circulent sur des orbites d'un rayon bien défini*)
- Parfois il existe plusieurs solutions pour un même niveau énergétique c'est ce qui explique les **sous-couches**, et les **orbitales dégénérées** (même niveau d'énergie).

2) Nombres quantiques

- La nomenclature des OA fait intervenir **1** nombre quantique pour les hydrogénoïdes (« n ») et jusqu'à **4** pour les Atomes polyélectroniques.

a) Nombre quantique principal « n »

- Correspondant à la « **couche** » (K, L, M, etc...) à laquelle appartient l'électron, qui équivaut à un niveau d'énergie donné.

- Il peut évoluer de **n = 1 (état fondamental)** jusqu'à **n = +∞** en passant par tous les **entiers naturels**.

b) Nombre quantique secondaire « l »

- Précise le sous-palier énergétique ou « **sous-couche** » de « n » sur laquelle évolue l'électron.
- Il peut prendre les valeurs disposées entre **0 et (n-1)**, valeurs toujours **entières et positives**.
- « l » décrit par extension « la forme de la zone de l'espace dans laquelle la probabilité de trouver l'électron n'est pas nulle. On appelle cette zone, une orbitale atomique » (cf. Livre)
- Ainsi on décrit la nomenclature suivante :
 - « l = 0 » => OA de type « s » ou sphérique
 - « l = 1 » => OA de type « p » ou en pelote
 - « l = 2 » => OA de type « d » de l'anglais « diffuse »
 - « l = 3 » => OA de type « f » de l'anglais « fundamental »

c) Nombre quantique magnétique « m »

- Les sous-couches « l » sont elles même divisées en différents sous niveaux associés à des propriétés magnétiques différentes.
- Ces sous niveaux sont associés à un nombre « m » **entier relatif variant entre -l et +l**, celui-ci représentant une direction dans l'espace (*le niveau énergétique reste le même peu importe la direction = dégénérescence des OA*).
- Si « l = 0 » OA de type 's' alors m = 0
- Si « l = 1 » OA de type 'p' alors m varie entre [-1 ; +1]
- Si « l = 2 » OA de type 'd' alors m varie entre [-2 ; +2]
- Si « l = 3 » OA de type 'f' alors m varie entre [-3 ; +3]

d) Nombre quantique de spin

- Une particule par un effet magnétique ne peut tourner que de deux façons sur elle-même soit vers la droite soit vers la gauche, pour la même raison on associe à l'électron un nombre « s » de « spin » ou rotation qui peut prendre les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$ selon le sens de rotation.

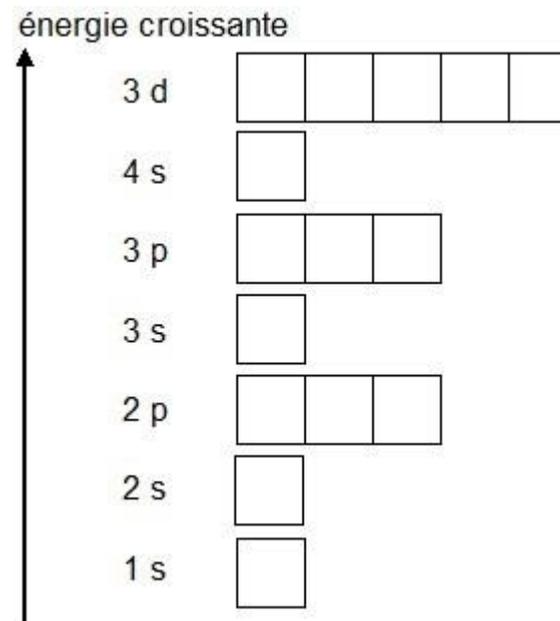
3) Notations des orbitales atomiques

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

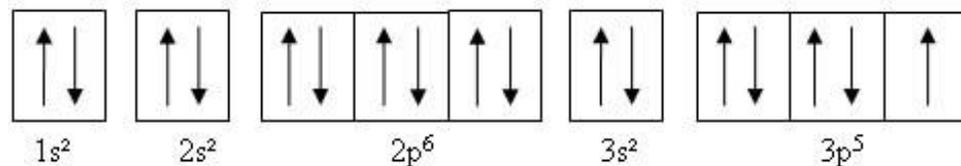
- Ex : $n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; On note cette orbitale $2p_0$ ou $2p_z$
En général la direction de « m » ne sera pas notée en PACES.
On s'arrêtera aux nombres « n » et « l » représentant ici $2p$, ainsi qu'au nombre d'électron la composant qui sera inscrit en exposant.

4) Cases quantiques et principe d'exclusion de Pauli

- Les électrons possèdent donc une véritable « carte d'identité » à laquelle on fait correspondre un **niveau énergétique** et une **position dans l'espace** grâce à **4 informations quantiques** qui vont servir à les classer dans des cases.
- Or comme dans la réalité, l'identité de chacun est unique, le **principe de Pauli** indique que **deux électrons ne peuvent pas avoir simultanément les 4 mêmes nombres quantiques !**
- (Par simplification deux choses ne peuvent pas être au même endroit dans l'espace)
- Remarque : une case quantique est associée à des nombres n , l et m **spécifiques** on peut alors y ajouter au maximum 2 électrons de spins $-1/2$ et $+1/2$ **complémentaires**.



Représentation des cases quantiques associées aux orbitales classées par ordre d'énergie croissante.



L'exposant indique le nombre d'électrons disposés sur la sous-couche.
Une flèche vers le haut indique un électron de spin $+1/2$
Une flèche vers le bas indique un électron de spin $-1/2$

Remarque on ne verra jamais dans la même case deux flèches dans le même sens car le nombre de spin « s » doit être unique !