



INTERACTIONS RAYONNEMENT / MATIERE – STRUCTURE DE L'ATOME

I. La lumière

• Caractère ondulatoire de la lumière : $\lambda = \frac{c}{\nu}$

avec : - λ : sa longueur d'onde, en m
 - c : sa célérité (vitesse dans le vide) = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹
 - ν : sa fréquence, en s⁻¹ (= Hz)

• Caractère particulaire de la lumière : le photon

Chaque photon transporte une quantité d'énergie définie, qui est le multiple d'une quantité d'énergie minimale : le **quantum**

$$E = h \cdot \nu \quad \text{avec } h : \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (ou J.Hz}^{-1}\text{)}$$

On peut réécrire cette équation avec la première :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Simplification (attention aux unités)} \rightarrow E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$$

La lumière se comporte donc à la fois comme une onde et une particule, c'est ce qu'on appelle la « **dualité onde/particule** ».

II. Interaction rayonnement-matière

A. L'électron dans l'atome

1. Les hydrogénoïdes

Les **hydrogénoïdes** sont des atomes ou ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

L'énergie de cette électron, en plus d'être **négative**, est **discontinue** (varie par paliers). On parle d'**énergie quantifiée**.

Cette énergie (en eV) est calculée par : $E_n = -\frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2}$

avec : - Z : le numéro atomique de l'atome
 - n : le niveau énergétique sur lequel se trouve l'électron

A savoir : **1 eV = 1,6.10⁻¹⁹ J**

Si l'électron est dans son état fondamental, il est au niveau $n = 1$.
 S'il est au 1^{er} niveau excité, il est au niveau $n = 2$.

On a donc :

$$\begin{aligned} E_1 &= -13,6 \cdot Z^2 \\ E_2 &= -3,4 \cdot Z^2 \\ E_3 &= -1,5 \cdot Z^2 \\ E_4 &= -0,9 \cdot Z^2 \end{aligned}$$

B. Interaction électron / onde électromagnétique

1. Absorption

Si l'électron absorbe un photon, l'électron change de niveau énergétique et on parle alors d'**excitation électronique**. Mais pour cela, **il faut absolument que l'énergie du photon corresponde à l'atteinte d'un niveau quantifié**, sinon il n'est pas absorbé.

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

L'électron peut absorber un photon d'énergie supérieur à son énergie de liaison à l'atome. Dans ce cas là, l'énergie de l'électron peut devenir positive et on parle d'**ionisation**. L'électron est donc éjecté de l'atome, et l'énergie positive est transformée en énergie cinétique :

$$E_{h\nu} = E_{|\text{électron}|} + E_C$$

Plus cette énergie cinétique sera importante, plus l'électron sera éjecté à une vitesse importante :

$$E_C = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

2. Emission

L'électron cherche toujours à avoir le niveau énergétique le plus bas possible. Donc quand un électron est excité, il va chercher à se désexciter et redescendant à son niveau fondamental, on parle de désexcitation électronique.

L'électron va donc émettre un photon pour perdre cette énergie :

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



III. Description de l'électron

A. Dualité onde / particule chez l'électron

Cette dualité onde/particule est valable pour n'importe quel système de masse m et de vitesse v , à partir du moment où la vitesse v n'est pas trop voisine de la vitesse de la lumière c . La **longueur d'onde de De Broglie** est une longueur d'onde de matière (dépend de la masse) :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{avec } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s, la constante de Planck}$$

La longueur d'onde de De Broglie est donc **valable pour l'électron**.

B. Orbitale atomique

1. Le nombre quantique de spin « s »

L'électron possède une **propriété magnétique**. Il peut « tourner » dans 2 sens différents :

- spin positif : $s = +\frac{1}{2}$
- spin négatif : $s = -\frac{1}{2}$

2. Le nombre quantique principal « n »

Il détermine le niveau énergétique dans lequel évolue l'électron. Lorsque « $n = 1$ », l'électron se trouve dans son état fondamental. « n » peut prendre des valeurs jusqu'à l'infini.

3. Le nombre quantique secondaire « l »

Pour un niveau d'énergie « n », il existe plusieurs « sous paliers » quantifiés. C'est « sous paliers » sont caractérisés par la valeur du nombre quantique secondaire « l ».

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

La **valeur de « l »** décrit la forme de la zone spatiale dans laquelle la probabilité de trouver l'électron n'est pas nulle. Cette zone est appelée **orbitale atomique (OA)** :

- ☞ si « $l = 0$ » → OA de **type « s »** (rien à voir avec le nombre quantique de spin), forme de sphère.
- ☞ si « $l = 1$ » → OA de **type « p »**, forme de pelote.
- ☞ si « $l = 2$ » → OA de **type « d »**.
- ☞ si « $l = 3$ » → OA de **type « f »**... (possibilité d'aller plus loin, mais pas au programme PACES)

4. Le nombre quantique magnétique « m »

La **valeur de « m »** (ou « m_l ») définit la direction dans laquelle est dirigée l'OA.

$$-l \leq m \leq +l$$

- ☞ si « $l = 0$ », alors « $m = 0$ » (pas de direction dans une sphère).
- ☞ si « $l = 1$ », alors il y a **3 valeurs de m possibles (-1, 0 ou +1)**, il y a donc 3 directions possibles (plans x , y et z) qui sont les OA p_x / p_y / p_z de même énergie. Comme ces OA ont la même énergie, elles sont dites **dégénérées**.
- ☞ si « $l = 2$ », alors il y a **5 valeurs de m possibles (-2, -1, 0, +1, +2)**. On parlera d'OA de type d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} qui sont également **dégénérées** entre elles.

C. Cases quantiques

L'OA représente à la fois la **valeur énergétique** et la **zone spatiale** associée à l'électron.

Une case quantique représente un **jeu unique de valeur pour « n , l et m »**. La flèche représente l'électron, et son sens indique le signe du spin.

Une case quantique contient au maximum 2 électrons de spin opposé.

↑↓ : case quantique pleine / ↑↓ ↑↓ ↑↓ : 6 électrons dans 3 cases quantiques dégénérées

D. Notation des orbitales atomiques

La notation des OA se fait en précisant les valeurs de n , l et m , selon la forme :

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

L'OA correspondant à $n = 3$, $l = 2$ et $m = -1$ sera notée : $3d_{-1}$

1. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique, c'est à dire qu'ils ne peuvent pas avoir les mêmes valeurs de n , l , m et s . Donc sur une OA (ou case quantique), il peut y avoir 2 électrons maximum, chacun avec un spin différent. Donc :

- ☞ pour $l = 0$ (OA « s ») → 1 case quantique avec **2 électrons maximum**.
- ☞ pour $l = 1$ (OA « p ») → 3 cases quantiques avec **6 électrons maximum**.
- ☞ pour $l = 2$ (OA « d ») → 5 cases quantiques avec **10 électrons maximum**.
- ☞ pour $l = 3$ (OA « f ») → 7 cases quantiques avec **14 électrons maximum**.



IV. Configuration électronique

$$[X] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$$

Le principe de Pauli, vu précédemment, ainsi que la règle de Hund donnent des informations précieuses pour le remplissage des OA.

A. Règle de Hund

Cette règle indique la façon dont les électrons sont distribués dans des cases quantiques dégénérées.

On va disposer un **maximum d'électrons avec des valeurs de spin dites « parallèles »** (de même signe), sans violer le principe de Pauli. Lorsque toutes les cases quantiques dégénérées comportent 1 électron, les autres prennent alors des valeurs de spin opposées.

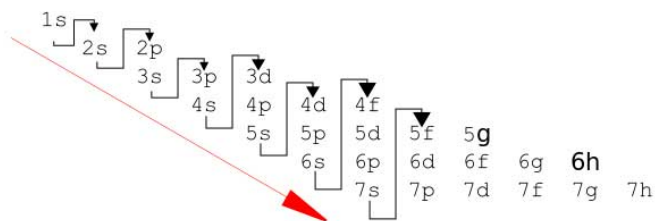
5 électrons sur p : d'abord $\uparrow \uparrow \uparrow$ puis $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$.

B. Règles de remplissage de OA

On remplit **prioritairement les OA avec le « n + l minimum »** : règle de Madelung.

Pour les OA ayant une valeur « n + l » identique, on remplit d'abord celle ayant le **n le plus faible**.

De ces deux règles, en découle le **diagramme de Klechkowski** :



La configuration électronique d'un élément représente alors la façon dont les Z électrons, d'un élément atomique Z, sont disposés dans ses OA.

Remarque : comme dit précédemment, en PACES on s'arrête aux OA de type « f ».

1. Le cas des ions

- Cations : on **enlève** à la configuration électronique les **derniers électrons écrits**.

Attention : les électrons de l'orbitale 4s seront enlevés avant ceux de l'orbitale 3d

- Anions : on **rajoute** des électrons **à la suite** de la configuration électronique.

C. Exceptions dans la config électronique

Les exceptions concernent surtout les OA de type d :

☞ Les configurations finissant par $xs^2 (x-1)d^4$ et $xs^2 (x-1)d^9$ **ne sont jamais rencontrées**, on écrit à la place $xs^1 (x-1)d^5$ et $xs^1 (x-1)d^{10}$ (cette configuration est tout de même fautive, à cause de l'exception suivante).

☞ Le remplissage total des OA de type « d » (d^{10}) leur confère une grande stabilité, les faisant **passer AVANT les orbitales « s »**. Donc on écrit $(x-1)d^{10} xs^2$ ou $(x-1)d^{10} xs^1$.

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

D. Couches de valence et cœur

- ✓ Couche de valence : toutes les OA se trouvant à droite de la première OA portant le « n » le plus élevé.

Exemple : $[Fe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

- ✓ Electrons de valence : tous les électrons de la couche de valence.

Exemple : $[Fe] = 8$ électrons de valence.

- ✓ Couches de cœur : toutes les OA qui ne sont pas de valence. Elles se trouvent au cœur de l'atome.

Exemple : $[Fe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

- ✓ Electrons de cœur : tous les électrons des couches de cœur.

Exemple : $[Fe] = 18$ électrons de cœur.

1. Raccourci d'écriture de la configuration électronique

Ces raccourcis impliquent les atomes suivants (orbitales de valence totalement remplies) :

2He , ${}^{10}Ne$, ${}^{18}Ar$, ${}^{36}Kr$, ${}^{54}Xe$.

Ainsi, pour un atome X, on écrira les couches de cœur avec **l'un de ces atomes**, et la couche de valence sera écrite **normalement**.

Exemple : $[Fe] = [Ar] 4s^2 3d^6$.

E. Propriétés magnétiques des atomes

On distingue 2 types d'atomes :

- **Diamagnétiques** : possèdent autant d'électrons de spin $+\frac{1}{2}$ que de spin $-\frac{1}{2}$.
- **Paramagnétiques** : nombre différent d'électrons de spin $+\frac{1}{2}$ et de spin $-\frac{1}{2}$.



Attention : un atome possédant un nombre pair d'électrons n'est pas toujours diamagnétique



F. Affinité électronique et énergie d'ionisation

Les configurations électroniques *remplies à 100%* (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) sont **plus stables** celles *remplies à 50%* (s^1, p^3, d^5, f^7), qui elles mêmes sont **plus stables** que *toutes les autres*.


Donc les éléments vont vouloir gagner ou perdre des électrons afin d'atteindre la configuration électronique stable la plus proche.


- ✓ **Affinité électronique** : reflète l'énergie nécessaire *pour gagner un électron*. Plus l'affinité électronique est **forte**, plus l'atome va avoir **tendance à gagner un électron**.
- ✓ **Energie d'ionisation** : reflète l'énergie nécessaire *pour perdre un électron*. Plus l'énergie d'ionisation est **faible**, plus l'atome va avoir **tendance à perdre un électron**.

V. Classification des éléments / Tableau périodique

Les propriétés chimiques des éléments sont directement dictées par leurs électrons de valence. Le tableau périodique (de Mendéléiev) peut être reconstitué d'après ces règles simples :

- ☞ les éléments dont les électrons de valence se trouvent dans les OA de nombre quantique « n » se regroupent dans la **ligne N° « n »**.
- ☞ les éléments qui ont « x » électrons de valence se regroupent dans la **colonne N° « x »**.

 **Attention** : exception pour l'hélium (He), qui se trouve dans la colonne 18 (alors qu'il possède 2 électrons de valence).

 **Remarque** : pour les 2 premières lignes, on considère que la colonne 13 (sur le tableau) correspond à la colonne 3 (pour correspondre à la deuxième règle)

On peut alors regrouper les éléments par blocs (correspondent au type d'OA de valence) :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
n=1																			
n=2	Bloc « s »																		
n=3																			
n=4																			
n=5																			
n=6																			
n=7																			

Bloc « f »

A. Familles d'éléments

1. Éléments alcalins

- **Configuration électronique** : de type « ns^1 » avec $n \geq 2$
- **1^{ère} colonne** du tableau périodique (sauf hydrogène)
- **Faible énergie d'ionisation / Petite affinité électronique** → deviendront facilement des mono-cations (X^+)

2. Éléments alcalino-terreux

- **Configuration électronique** : de type « ns^2 » avec $n \geq 2$
- **2^{ème} colonne** du tableau périodique
- **Energie d'ionisation** : **1^{ère} assez élevée**, mais **2^{ème} faible / Petite affinité électronique** → deviendront facilement des di-cations (X^{2+})

3. Éléments halogènes


- **Configuration électronique** : de type « $ns^2 np^5$ » avec $n \geq 2$
- **17^{ème} colonne** du tableau périodique (avant dernière colonne)
- **Grande affinité électronique** → deviendront facilement des mono-anions (X^-)

4. Gaz rares ou Gaz nobles

- **Configuration électronique** : de type « $ns^2 np^6$ » avec $n \geq 1$
- **18^{ème} colonne** du tableau périodique (dernière colonne)
- **Très forte énergie d'ionisation / Très petite affinité électronique** → ils ont déjà une couche de valence totalement remplie

5. Métaux de transition

- **Configuration électronique** : de type « $ns^2 (n-1)d^x$ » avec $n \geq 4$
- **Bloc d** (4^e, 5^e, 6^e ligne et de la 3^e à la 12^e colonne)
- Tendance à **perdre des électrons** pour devenir de cations.

 **Attention** : bien que les derniers électrons de valence écrits appartiennent au niveau d, leur 2 premières ionisations éjectent les électrons du niveau ns précédant le niveau (n-1)d.