

Interactions rayonnement / matière.

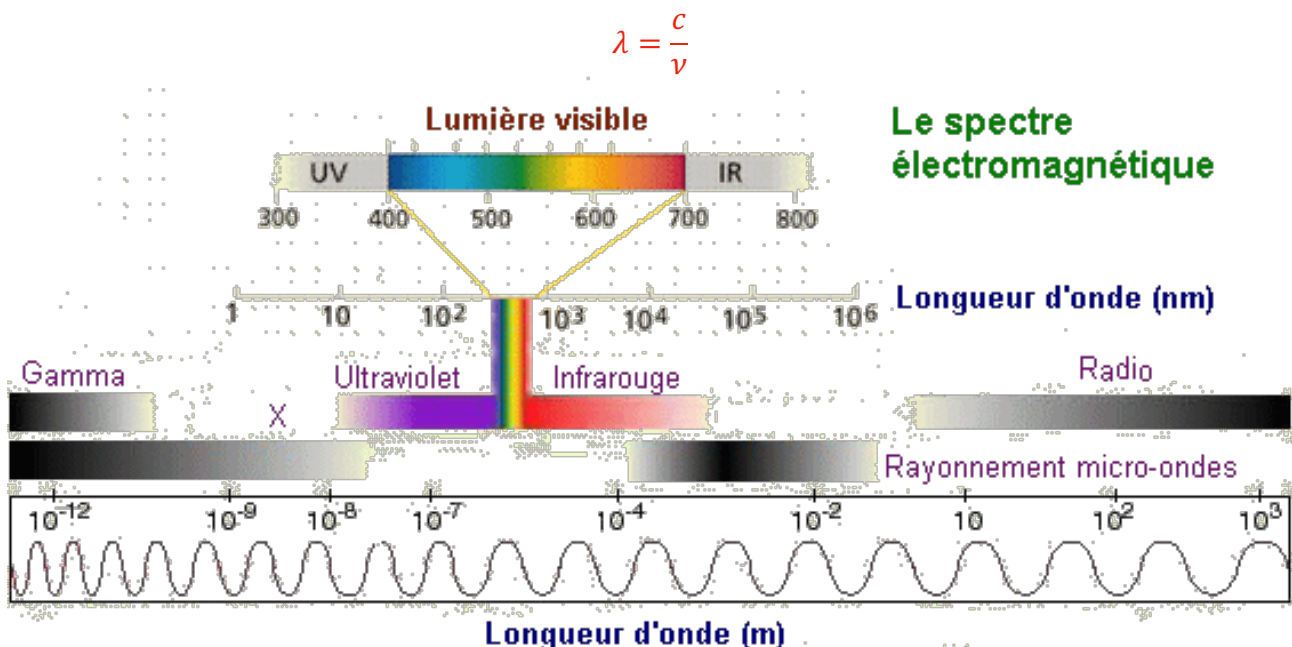
Structure de l'atome

I. La lumière

La lumière est une forme de rayonnement électromagnétique, qui se propage dans le vide avec une vitesse de propagation appelée **célérité (c)** qui vaut $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

La lumière visible concerne un intervalle de rayonnements EM de longueurs d'onde auxquelles la rétine humaine est sensible, c'est-à-dire $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$. Il y a d'autres rayonnements EM invisibles (UV, IR...).

Elle a un caractère **ondulatoire** (ou vibratoire), on peut donc calculer sa **longueur d'onde** (λ) en mètre et sa **fréquence** (ν) en Hertz ou s^{-1}



Comme c'est un **rayonnement électromagnétique** elle possède une énergie (E), véhiculée par les **photons**, qui transportent chacun un quantum d'énergie

On calcule l'énergie avec la formule : $E = h \cdot \nu$, où h est la constante de Planck, elle vaut $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Un quantum est un « petit paquet d'énergie » : c'est la plus petite quantité d'énergie possible.

En ajoutant la longueur d'onde à l'équation ça donne : $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

On parle de dualité onde/particule

(Pour calculer plus rapidement, apprenez que $h \cdot c = 6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \sim 20 \cdot 10^{-26}$)

Mini rajout : L'oeil a un **seuil de perception** de la lumière (on ne peut percevoir une lumière qu'à partir du moment où son énergie est assez forte). Ce seuil s'exprime en **unités d'énergie** (donc en Joules), et il varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (*on est plus sensibles dans le bleu askip, une minute de silence pour le ciel azur que vous ne voyez plus*)

Exercice d'application : On considère un REM de longueur d'onde $\lambda = 5100 \text{ \AA}$. On fixe le seuil de sensibilité de l'oeil à $4 \times 10^{-17} \text{ J}$. Combien faut-il de photons pour que l'œil détecte le rayonnement ?

a) On détermine l'énergie d'un photon

On calcule l'énergie d'un photon en utilisant $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{20 \times 10^{-26}}{510 \times 10^{-9}} \approx 4 \times 10^{-19} \text{ J}$.

b) On détermine le nombre de photons en faisant le rapport entre l'énergie nécessaire et l'énergie d'un photon

$N_{\text{photons}} = \frac{4 \times 10^{-17}}{4 \times 10^{-19}} = 100$. Il faut donc 100 photons pour que l'œil détecte ce rayonnement.

II. Interaction rayonnement / matière

La lumière (=rayonnement EM) et la matière entrent en collision. A ce moment, le rayonnement EM peut être absorbé puis un autre rayonnement EM peut être émis, on utilise cette application dans les rayons X par exemple (*vous reverrez ça en UE3a plus en détail*).

Grâce à la spectroscopie on peut mesurer ces spectres qui peuvent être continus (ex : la lumière naturelle) ou discontinus (ex: lampe à vapeur de sodium qui émet un rayonnement jaune quasi monochromatique).

On peut parler d'émission de REM par la matière (ex : fer chauffé à blanc) ou d'absorption (ex : radiographie par rayons X)

1) Description de la matière

La matière est composée d'atomes.

Un atome est une particule centrée sur son **noyau**, qui est considéré comme fixe. Ce dernier est composé de neutrons et de protons, de charge $+1,6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb (SI)} = +1$ en Unité Atomique (hors SI).

Les électrons, mobiles, gravitent autour du noyau et ont pour charge $-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Le prof mentionne rapidement la notion d'**isotopes** (revu en biophy). Ce sont deux éléments ayant le **même nombre de protons** (mémo : toPes = mêmes Protons), donc ce sont deux versions du même élément ayant une masse différente, car différenciés par leur nombre de neutrons.

Ex : Carbone 14 et Carbone 12

Un atome (électriquement neutre) peut devenir un ion (chargé) en gagnant ou en perdant des électrons. Si l'atome **perd** des électrons, il prend une charge **positive** et devient un **cation**. Si il gagne des électrons, il prend une charge négative et devient un anion.

2) L'électron dans l'atome

Le rayonnement électromagnétique issu de la matière provient des électrons qui la compose, on va donc utiliser les atomes d'hydrogène et les "hydrogénoïdes" pour étudier ces phénomènes car plus simple pour les illustrer.

Les hydrogénoïdes sont en fait les éléments qui ne possèdent qu'un **seul électron** (e-) (ex: H, He²⁺,...)

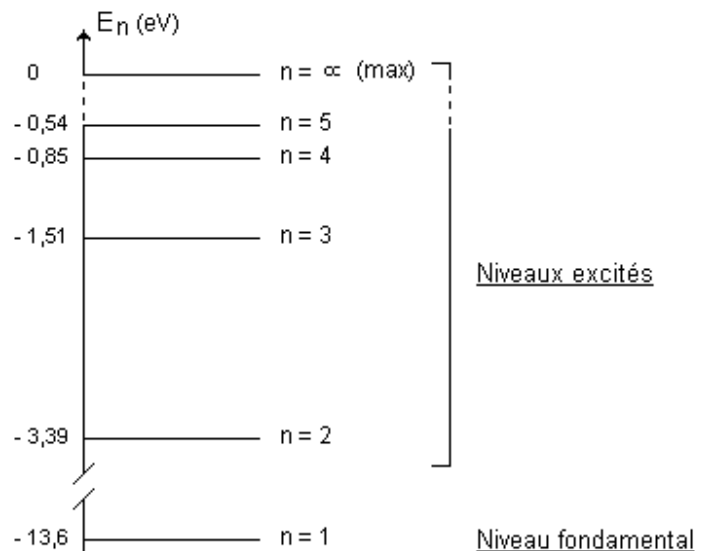
L'énergie d'un électron est **négative** et **discontinue**, on parle **d'énergie quantifiée**, les électrons évoluent donc sur des paliers d'énergie discrets notés n.

□□ Pour le niveau **fondamental**, n=1

□□ Pour le **1er** niveau excité, n=2

Il y a un seul état fondamental et une infinité d'états excités.

La nature a tendance à faire en sorte que l'énergie d'un système soit toujours la plus basse possible, c'est-à-dire que les électrons se positionnent naturellement dans les niveaux les plus bas en énergie (le plus proche du noyau).



On remarque que plus on augmente n

plus les niveaux d'énergie sont proches car on calcule la valeur de ces niveaux d'énergie grâce à la formule :

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

Avec : R = constante de Rydbergh $\sim 1,1 \cdot 10^7$ m

h = constante de Planck

c = célérité

Z = numéro atomique

n = niveau sur lequel se trouve l'électron

Pour simplifier le calcul on peut convertir E en électron-Volt (eV) ce qui donne :

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

Conversion : **1eV = 1,6 · 10⁻¹⁹ J ++**

Pour l'atome d'hydrogène (pas à apprendre mais fait gagner du temps en QCM++) :

n=1 : E = -13,6 eV

$$n=2 : E = -3,4 \text{ eV}$$

$$n=3 : E = -1,5 \text{ eV}$$

$$n=4 : E = -0,9 \text{ eV}$$

Si il y a plusieurs électrons dans un élément, c'est beaucoup plus compliqué de calculer les énergies des électrons donc on ne va pas l'aborder en PACES.

2) Interaction électron / onde électromagnétique

A) Absorption

Des photons peuvent être absorbés par un électron, ce qui lui apportera de l'énergie, seulement si l'énergie acquise lui permet d'arriver sur un niveau d'énergie quantifié (en gros si notre palier est à $-10,2 \text{ eV}$ et qu'avec l'énergie du photon on arrive à -10 on pourra pas l'absorber). On parlera de **transition électronique**.

Pour la calculer :

- Soit vous calculez l'énergie au niveau n et au niveau de n' puis vous faites la soustraction
- Soit vous utilisez la formule suivante qui condense celle du dessus (*sentez vous libre de choisir l'une ou l'autre, perso j'arrivais plus rapidement en calculant les deux énergies séparément, pour l'instant je vous conseil de suivre la formule d'après étant donné qu'on est encore à la TTR, mais pour le concours il faut que vous trouviez ce qui vous avantage le plus et que vous le développiez, c'est valable pour toutes les matières en P1 ;)*)

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

Si le photon n'apporte pas **exactement** l'énergie séparant 2 niveaux électroniques, on n'aura pas de transition! On n'aura pas d'**excitation électronique**.

B) Ionisation

Si l'énergie du photon absorbé dépasse une certaine limite, appelée **énergie d'ionisation** (le prof parle aussi d'énergie de libération), alors l'électron aura une énergie positive et sera éjecté de l'atome, le surplus d'énergie sera transformé en énergie cinétique (*encore une fois vous le reverrez plus en détail en UE3a et ça sera valable pour les deux matières*)

L'énergie d'ionisation correspond à la différence en le niveau fondamental $n=1$ et la valeur nulle correspondant au niveau $n=\infty$

D'après la formule suivante : $E_{h\nu} = |E_{\text{électron}}| + E_c$

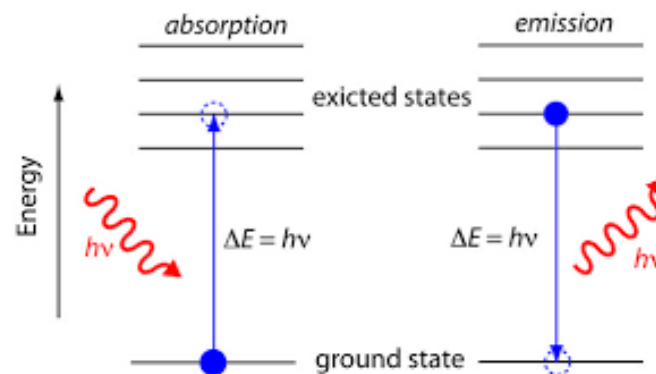
où $E_{h\nu}$ = énergie du photon et E_c = Énergie cinétique

On peut calculer l'énergie cinétique en transformant en : $E_c = E_{h\nu} - |E_{\text{électron}}|$

C) Émission

Comme dit plus haut, la nature cherche à minimiser l'énergie du système, donc après une absorption d'un photon, son énergie ayant augmenté jusqu'à un niveau excité très peu stable (dit métastable) il va falloir la faire diminuer.

Pour cela l'électron doit perdre de l'énergie, on parlera de **désexcitation électronique** car on passe du niveau n' au niveau n . Lors de ce passage il libère un photon qui possède l'énergie correspondant à la différence en n' et n (*même formule que pour l'absorption*). L'énergie du photon émis sera associée à une certaine fréquence ou longueur d'onde :



on pourra parler de spectre d'émission (caractéristique d'un élément)

III. Description de l'électron

1) Dualité onde/particule

On observe que lorsqu'il est dans un atome, l'électron a une énergie qui ne peut varier que par palier, de façon **discontinue/quantifiée**, par contre en dehors c'est une particule dotée d'une énergie qui varie de façon continue. Ce comportement est également visible chez le photon, c'est ce qu'on appelle la dualité onde/particule.

Dans l'atome : comportement ondulatoire

Hors de l'atome : comportement d'une particule

Louis de Broglie (prononcer « de Breuill ») a montré que n'importe quel corps de masse m et de vitesse v peut être représenté dans un monde ondulatoire, et donc représenté par une longueur d'onde.

Longueur d'onde de Broglie : $\lambda = \frac{h}{m.v}$

Contrairement aux ondes électromagnétique ce sont des **ondes de matière**, c'est à dire qu'elles traversent l'espace à la vitesse de la particule (\neq vitesse de la lumière). Bien qu'elle peut s'appliquer à tous les corps en mouvement, elle est intéressante pour le monde microscopique.

2) Orbitale atomique

Les particules sont représentées par des fonctions d'ondes (*qu'on ne verra pas en Chimie G*).

Cette fonctions varient selon **4 paramètres** que l'on appellera **nombre quantiques**. Pour les hydrogenoïdes un seul serait suffisant, mais dès qu'il y a plusieurs électrons d'autres sont nécessaires.

A) Le nombre quantique principal : « n »

Il s'agit du **niveau d'énergie** dans lequel l'électron évolue, c'est le même que vu plus haut pour les hydrogenoïdes.

n peut prendre toutes les valeurs de 1 (=fondamental) à ∞

Point primant : ça correspond aux couches K, L, M... qu'on peut voir au lycée ;)

B) Le nombre quantique secondaire (azimutal) : « l »

Sur un palier n on peut retrouver un ou des « sous-paliers », qui sont quantifiés et caractérisés par le nombre « l ».

Ce nombre ne peut prendre que les valeurs comprises entre 0 et (n-1).

Cette valeur décrit la **forme** de l'orbitale atomique (OA) dans laquelle évoluera l'électron.

On nommera par des lettres chaque valeur de « l » :

Valeur de l	Lettre associée	Nombre maximal d'électrons
0	s	2
1	p	6
2	d	10
3	f	14

Ex : n=3 -> l = {0,1,2}

Les orbitales de type « s » sont sphériques. Pour le reste, n'apprenez pas les formes par coeur mais regardez les une fois sur le livre.

C) Le nombre quantique magnétique : « m »

Encore à l'intérieur des « sous-paliers » l on peut trouver des sous-niveaux, associés à des propriétés magnétiques de l'électron dans l'atome. Ces sous-niveaux, définis par le nombre entier « m » doit obligatoirement être compris entre -« l » et + « l »

Ce nombre m correspond à la **direction** de l'OA = *la direction de la trajectoire de l'électron.*

Ex : si $l = 1 \rightarrow m = \{-1, 0, 1\}$

On va donc avoir 3 OA possibles dans chaque sous-niveau de l, qui pointeront dans 3 directions différentes dans l'espace. Ces 3 OA ont la même énergie, elles sont dites **dégénérées**.

NB : si $l=0$, m ne peut prendre que la valeur 0 donc on n'a pas de direction privilégiée (logique, $l=0$ est une OA de type s donc sphérique).

D) Le nombre quantique de spin : « s »

L'électron est une particule aimantée qui possède une propriété magnétique qui s'appelle le spin (=rotation).

Une particule ne peut tourner que sur la droite ou sur la gauche, le spin (relié à un effet d'aimantation) de l'électron ne peut donc prendre que **2** valeurs : +1/2 ou -1/2.

3) Notation des orbitales atomiques

Un électron n'est pas parfaitement localisé dans l'atome (ce n'est pas un point fixe). Ainsi, on va introduire la notion d'**orbitale atomique**, qui décrit la trajectoire de l'électron dans l'atome.

Les propriétés de l'électron (et donc de l'OA) seront dictées par les nombres quantiques. Pour nommer une OA on le fait en écrivant « valeur de n - symbole associé à l -(direction associée à m) »

Ex : si $n = 3$, $l = 1$ et $m = 0$ ça donne : $3p_0$ (vous verrez que la direction de m on s'en fou ;)

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

4) Cases quantiques

Pour représenter plus facilement les OA on va utiliser ce qu'on appelle des « cases quantiques ». Chaque OA est représentée par une case quantique et chaque case quantique représente donc une combinaison unique de n, l et m .

Pour indiquer la présence d'un électron dans une case on le représente par une flèche, vers le haut si le spin est + et vers le bas s'il est - .

Principe d'exclusion de Pauli

Les électrons ne peuvent pas partager exactement les 4 mêmes nombres quantiques, on dit qu'ils ne peuvent pas être dans le même « état quantique ». C'est pour ça qu'au maximum on retrouvera 2 électrons par case (on sait que chaque case = même n, l, m , donc la seule chose qui va changer entre les deux électrons va être leur spin).

- Pour $l = 0$ (s) : on ne trouvera qu'une case quantique (2 électrons max)
- Pour $l = 1$ (p) : on trouvera 3 cases quantiques (6 électrons max)
- Pour $l = 2$ (d) : on trouvera 5 cases quantiques (10 électrons max)
- Pour $l = 3$ (f) : on trouvera 7 cases quantiques (14 électrons max)

		$l = 0$	$l = 1$			$l = 2$					$l = 3$										
		$m = 0$	-1	0	$+1$	-2	-1	0	$+1$	$+2$	-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$				
K	$n = 1$	<input type="checkbox"/>																			
L	$n = 2$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																		
M	$n = 3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>															
N	$n = 4$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>					<input type="checkbox"/>										
		s	p			d					f										

IV. Configuration électronique

1) Règle de Hund

Cette règle dit qu'il faut maximiser la valeur du spin total, traduction => on remplit d'abord toutes les cases d'une même OA avec les électrons dans le même sens (que ce soit d'abord les positifs ou les négatifs c'est pareil) puis on complète par ceux de spin opposé avant de passer à une autre OA.

2) Remplissage des OA

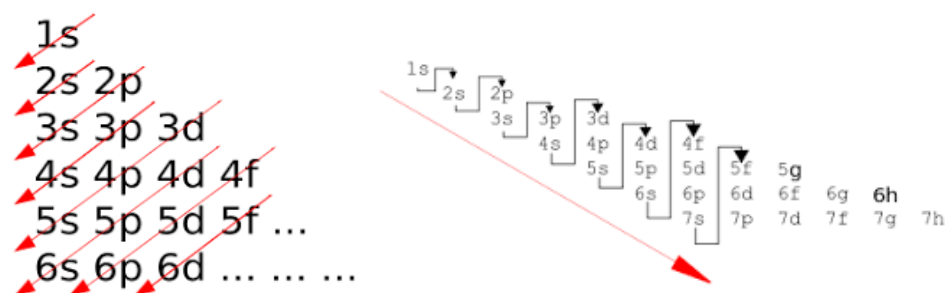
Pour savoir quelle OA remplir en premier et quel ordre suivre il faut appliquer la règle du « $n+l$ minimum » (ou règle de Madelung)

Ex : pour $1s$ $n+l=1$; pour $2s$ $n+l=2$; pour $2p$ $n+l=3$, on remplira d'abord $1s$ puis $2s$ puis $2p$, etc...

Lorsque 2 OA ont le même $n+l$, celui qui a le n le plus petit est devant.

Ex : $3p = 4$ et $4s = 4$, on remplira d'abord $3p$ puis $4s$

Un autre moyen de retenir l'ordre de remplissage des OA est d'utiliser le **diagramme de Klechkowsky** :



Il y a deux représentations possibles du diagramme, utilisez celle qui vous correspond le plus (*moi c'était celui de droite*). Il suffit de suivre le chemin tracé par les flèches pour écrire les OAs, c'est toujours le même ordre.

Le cas des ions : pour les cations (ions +), on écrit d'abord la configuration électronique sans tenir compte de l'ionisation puis on enlève les derniers électrons placés (on enlève ceux de la couche $4s$ avant $3d$). Pour les anions (ion -) il s'agit simplement de rajouter des électrons à la suite de la configuration électronique de l'atome.

3) Exceptions

Les exceptions concernent surtout les OA de type d :

- On ne retrouvera jamais d'OA de type $4s^2 3d^4$ ou $4s^2 3d^9$, à la place on aura $4s^1 3d^5$ ou $4s^1 3d^{10}$ (Ex : le chrome $Z=24$ ou le cuivre $Z=29$)
- Dès qu'une OA d est remplie elle est beaucoup plus stable, les faisant passer devant les OA de type s , on écrira alors $3d^{10} 4s^2$ et non $4s^2 3d^{10}$
- Les cations formés à partir des atomes finissant par $4s^2 3d^x$ ou $5s^2 4d^x$ voient leur électrons des couches s arrachés avant leur couches d

4) Couche de valence et de cœur

On peut définir 2 types d'électrons, les électrons de cœur et ceux de valence, ces derniers sont les plus périphériques. Ils sont dans des OA qui s'appelle la couche de valence, qui se trouve à droite de la première OA portant le nombre quantique n le plus élevé. Ceux de gauche sont dans la couche de cœur.

Raccourci d'écriture de la configuration électronique

Pour aller plus vite, on peut remplacer la couche de cœur par le gaz rare correspondant

Atome	Couche de cœur	Couche de valence
Phosphore (Z=15)	1s ² 2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ³
Fer (Z=26)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	4s ² 3d ⁶
Germanium (Z=32)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ²

Atome	Couche de cœur	Couche de valence
Calcium (Z=20)	[₁₈ Ar]	4s ²
Césium (Z=55)	[₅₄ Xe]	6s ¹

On dit que le calcium a un « cœur Argon », et que le césium a un « cœur Xénon »

5) Propriété magnétique des atomes

Grâce à la configuration électronique on peut prévoir si un atome possède des propriétés magnétiques

On distingue 2 types d'atomes :

- Les atomes **diamagnétiques** : ils possèdent autant d'e- avec des spin de +1/2 et -1/2
- Les atomes **paramagnétiques** : ils ont un nombre différent d'e- de spin +1/2 et -1/2

Ex : l'atome de Carbone (Z=6) -> 1s² 2s² 2p⁴ -> 2 e- célibataires -> paramagnétique

L'atome de Néon (Z=10) -> 1s² 2s² 2p⁶ -> 0 e- célibataire -> diamagnétique

!! Un nombre pair d'e- ne veut pas dire qu'il est forcément diamagnétique !!

6) Attachement électronique et énergie d'ionisation. Électronégativité

Les configurations remplies à 100% (s2 p6 d10 f14) sont plus stables que celles remplies à 50% (s1 p3 d5 f7) qui sont elle-même plus stable qu'une configuration quelconque.

Les éléments vont avoir tendance à vouloir gagner ou perdre des e- pour se rapprocher de la configuration électronique la plus stable la plus proche.

• **Attachement électronique** = énergie nécessaire pour gagner des électrons

-> fort attachement électronique = gagne facilement des e-

• **Énergie d'ionisation** = énergie nécessaire pour perdre des électrons

-> faible énergie d'ionisation = perd facilement des e-

Électronégativité = capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui dans une liaison hétéroatomique.

C'est aussi la capacité de garder ses e- de valence.

V. Classification des éléments et TPE

A. Les Alcalins

- Ont une valence de type « ns¹ » avec $n \geq 2$
- Correspondent à la première colonne du TPE à l'exception de l'hydrogène qui n'appartient pas à cette famille
- Possède une faible énergie d'ionisation et un faible attachement électronique
=> deviennent facilement des **mono-cations** (X⁺) (logique puisqu'ils vont se rapprocher du gaz rare le plus proche)

Moyen Mnémo : **H**omme **L**ibre **N**âit **K**elquesfois **R**obuste c'est le **C**asen **F**rance
Hydrogène (pas un alcalin), Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Césium, Francium

B. Les Alcalino-terreux

- Ont une valence de type « ns² » avec $n \geq 2$
- Correspondent à la deuxième colonne du TPE
- Possède une 1ère énergie d'ionisation assez élevée, mais une faible énergie de 2ème ionisation ainsi qu'un faible attachement électronique
=> deviennent facilement des **di-cations** (X²⁺)

Moyen Mnémo : **B**ébert **M**angeait du **C**anard **S**ur un **B**ateau **R**apide.
Béryllium, Magnésium, Calcium, Strontium, Baryum, Radium

C. Les Halogènes

- Ont une valence de type « $ns^2 np^5$ » avec $n \geq 2$
- Correspondent à l'avant-dernière colonne du TPE
- Possèdent un fort attachement électronique
=> deviennent facilement des **mono-anions** (X^-)

Moyen Mnémo : **F**lorentin **Cl**aqu**a** **Br**utale**m**ent **I**rène **A**terre
Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate

D. Les gaz rares/nobles

- Ont une valence de type « $ns^2 np^6$ », avec $n \geq 1$
- L'Hélium en fait également partie
- Correspondent à la dernière colonne du TPE
- N'ont ni un grand attachement électronique ni une faible énergie d'ionisation : ils ont déjà une couche de valence remplie.

Moyen Mnémo : **H**ercule **N**égligea d'**A**rracher le **K**orsage de **X**éna et **R**onfla
Hélium, Néon, Argon, Krypton, Xénon, Radon

E. Les métaux de transition

- Ont une valence de type « $(n+1)s^2 nd^x$ », avec $n \geq 3$
- Appartiennent à la 4ème, 5ème, 6ème ligne du TPE
- Ont plutôt tendance à perdre des e- et devenir de cations
□□ On oublie pas que leur deux premières ionisations éjectent les électrons des couches « $(n+1)s$ » qui précède le niveau nd.

L'électronégativité est très forte en haut à gauche et est très faible en bas à gauche.

Mnémo Bonus :

Ligne 1 : **L**ili **B**ésa **B**ien **C**hez **N**otre **O**ncle **F**lorentin **N**estor
Lithium, Béryllium, Bore, Carbone, Azote, Oxygène, Fluor, Néon

Ligne 2 : **N**apoléon **M**angea **A**llègrement **S**ix **P**oulets **S**ans **C**laquer d'**A**rgent

Tableau Périodique des Éléments

Legend:

- Metals:** Métaux alcalins (orange), Métaux alcalino-terreux (yellow), Métaux de transition (pink), Lanthanides (light blue), Métaux pauvres (teal), Non-métaux (green), Gaz rares (light green).
- States:** Solide (white), Liquide (green), Gaz (red), Artificiel (black).

Table Structure:

- Groups (Columns):** IA, IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA.
- Periods (Rows):** 1 to 7.
- Block Labels:** s, p, d, f.
- Atomic Masses:** Shown in parentheses for the most stable or common isotope.

Notes:

- Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.
- Design Copyright © 1997 Michael Dayeh (<http://www.dayeh.com/periodic/>)
- Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.