

CHAPITRE 1

Interactions rayonnement / matière

Structure de l'atome

La chimie décrit la façon dont la matière se transforme, à la fois par le biais d'approches macroscopiques, mais aussi à travers une description microscopique des atomes qui composent les molécules. Ces atomes sont composés d'électrons qui gravitent autour d'un noyau. Ces électrons ont des comportements qui ne peuvent pas être décrits par les lois de la mécanique classique newtonienne. Seule la mécanique ondulatoire est capable de décrire le comportement des électrons dans les atomes de manière satisfaisante. Les électrons et la lumière sont alors représentés par des phénomènes ondulatoires, qui vont être abordés dans ce chapitre.

1.1 La lumière

La lumière est une forme de rayonnement électromagnétique. Elle se révèle particulièrement précieuse lorsqu'il s'agit d'analyser un grand nombre d'objets qui nous entourent au quotidien. Il s'avère que la lumière permet aussi d'analyser des objets de tailles bien plus petites, tels que les atomes et leurs électrons. L'analyse de la lumière émise ou absorbée par un objet s'appelle la « *spectroscopie* ». La spectroscopie a joué et continue de jouer un rôle crucial dans l'analyse des éléments microscopiques qui constituent un objet.

Dès lors qu'un milieu quelconque (le vide, du verre, de l'eau, etc.) est transparent à la lumière, celle-ci se propage à travers ce milieu avec une certaine vitesse dite de « propagation ». Dans le vide, sa vitesse de propagation est maintenant bien connue. Elle vaut 3.10^8 m.s^{-1} . Cette valeur est une constante, appelée « célérité », et notée **c**.

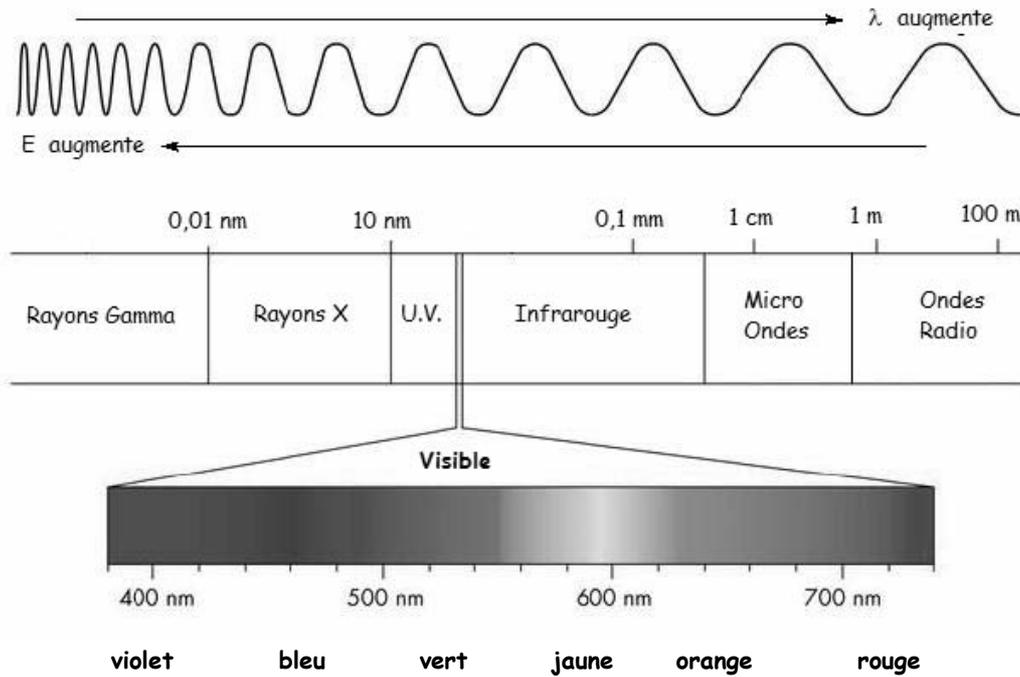
La lumière revêt un caractère ondulatoire (c'est une onde) et elle peut donc être décrite à partir des paramètres classiques utilisés pour une onde, à savoir sa longueur d'onde (λ prononcée « lambda ») exprimée comme toutes les longueurs en mètre (m) et sa fréquence (ν prononcée « nu »), exprimée en Hertz (Hz). Le Hertz équivaut au nombre de cycles par seconde de l'onde et la fréquence peut alors aussi s'exprimer en « par seconde » ou s^{-1} . En fait ces deux grandeurs sont reliées entre-elles par une relation simple.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

Remarque : On peut aisément vérifier la cohérence de cette équation (1) à partir des unités des variables. La longueur d'onde, exprimée en mètre, peut effectivement être obtenue en divisant une vitesse en m.s^{-1} par des Hertz ou s^{-1} .

Le schéma suivant décrit les propriétés principales de l'ensemble du spectre électromagnétique. L'œil humain n'est sensible qu'à une infime partie de celui-ci, qu'on

appelle le rayonnement visible. Il se situe environ entre 400 (~ violette) et 750 nm (~ rouge).



La lumière, en tant que rayonnement électromagnétique est aussi une forme d'énergie. Cette énergie est véhiculée par des particules, appelées « *photons* ». Chaque photon transporte une certaine quantité d'énergie qu'on appelle « *quantum* ». La quantité d'énergie transportée par un photon de longueur d'onde λ est proportionnelle à cette longueur d'onde. La relation de proportionnalité est très simple car elle ne fait intervenir qu'une constante, dite constante de Planck, notée h .

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

h est une constante fondamentale, elle vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.Hz⁻¹ ou J.s.

A ce niveau, nous sommes donc en mesure de déterminer l'énergie transportée par n'importe quel photon lumineux, dans la mesure où l'on connaît soit la fréquence, soit la longueur d'onde de l'onde électromagnétique associée. En effet, en combinant les équations (1) et (2), on obtient la relation :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

Les équations (2) ou (3) reflètent un comportement tout à fait particulier des ondes électromagnétique (ou plus simplement de la lumière). Ce comportement est dual (ou double) et il entre dans un concept que l'on appelle « la dualité onde/particule ».



..... **Exemple**

Quelle est l'énergie transportée par un photon dont la longueur d'onde est égale à 656 nm ?

En utilisant la relation (3), on calcule l'énergie transportée par ce photon :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8}{656 \cdot 10^{-9}} \quad \text{A.N. : } E = 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$



A retenir : La lumière peut être considérée à la fois comme une onde et comme une particule. Dans les deux cas, elle transporte une certaine quantité d'énergie, que l'on peut calculer connaissant la longueur d'onde ou la fréquence de l'onde associée.

1.2 Interaction rayonnement-matière

Dans notre vie quotidienne, nous sommes régulièrement confrontés à des interactions entre la matière (en fait des atomes) et la lumière (un rayonnement électromagnétique). Par exemple, un morceau de fer chauffé va changer de couleur, donc va émettre un rayonnement électromagnétique différent en fonction de la température à laquelle il est porté. On parlera de fer « chauffé au rouge » ou « chauffé à blanc ». Il s'agit d'une émission de rayonnement. On peut aussi voir le contraire, c'est-à-dire non pas l'émission mais l'absorption de rayonnement. Lors d'une radiographie au rayons X, certaines parties de notre corps absorbent les rayons X et apparaissent alors en blanc sur une plaque photographique (les os bien sûr !), alors que les tissus mous (peau, graisse, muscles) sont quasiment transparents aux rayons X.

L'analyse des émissions ou absorptions du rayonnement par les atomes a permis de déterminer leur structure, ou du moins d'en donner une représentation qui jusqu'à nos jours n'a pas été démentie. La spectroscopie, nous l'avons vu précédemment est un outil qui permet de mesurer l'absorption ou l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde fixée par un corps. Réaliser un spectre consiste à étudier les propriétés d'absorption ou d'émission d'un corps sur une gamme étendue de longueur d'onde.

Il en existe deux grands types : les spectres continus et les spectres discontinus. Sur un spectre continu en émission, le corps émet un rayonnement continu dans la zone de longueur d'onde considérée (exemple de la lumière naturelle). Au contraire, sur un spectre discontinu, on observera des raies indiquant que seules certaines longueurs d'onde sont émises par le corps étudié (exemple de la lampe à vapeur de sodium qui émet un rayonnement jaune quasi monochromatique). C'est précisément ce type de spectre que l'on obtient en faisant le spectre d'un composé constitué d'un seul type d'atome.

1.2.1 L'électron dans l'atome

Le rayonnement électromagnétique issu de la matière (ou des atomes) provient en fait des électrons qui composent ses atomes. Pour illustrer cette propriété, nous allons nous pencher plus particulièrement sur les systèmes atomiques les plus simples : les éléments dits « hydrogènoïdes ». Cette famille représente l'ensemble des atomes ou ions qui ne possèdent qu'un seul et unique électron. L'énergie totale dépend d'un nombre entier, appelé « n ». Cette énergie, en plus d'être négative, est discontinue, c'est-à-dire qu'elle ne peut varier que par paliers. On parle **d'énergie quantifiée**. De très grandes zones d'énergie ne sont jamais atteintes par l'électron.

Dans ces éléments hydrogènoïdes, cette énergie se calcule avec la relation suivante :

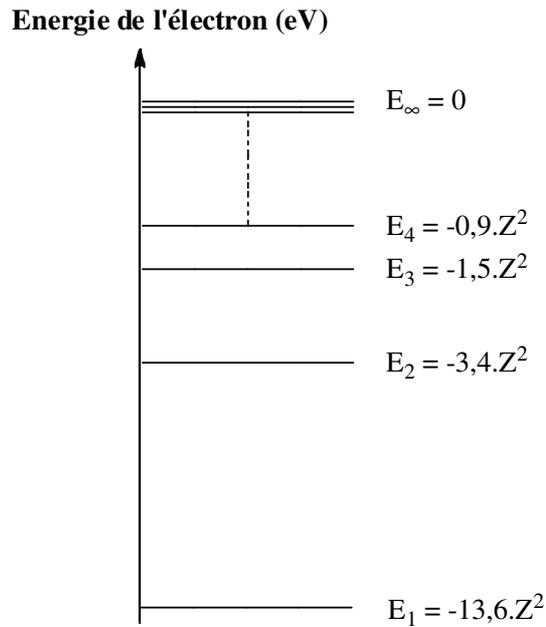
$$E_n = -\frac{R_h \cdot h \cdot c \cdot Z^2}{n^2} \quad (4)$$

h est la constante de Planck, c, la vitesse de la lumière, Z, le numéro atomique de l'atome (par exemple Z = 1 pour l'hydrogène ou Z = 3 pour le lithium) et n, le niveau sur lequel se trouve l'électron. R_h est appelée la constante de Rydbergh, elle vaut environ 1,1.10⁷ m.

Dans une unité alternative, appelée eV (electron-Volt ; 1 eV = 1,6.10⁻¹⁹ J), cette relation devient

$$E_n = -\frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2} \quad (5)$$

On peut représenter les niveaux d'énergies accessibles à l'électron comme sur le schéma suivant. Les valeurs des énergies étant inversement proportionnelles à n², on remarque alors que les niveaux associés sont de plus en plus proches les uns des autres au fur et à mesure que n augmente.



Évolution de l'énergie d'un électron dans un atome. Cette énergie dépend d'un nombre quantique (n) compris entre 1 (énergie la plus faible dans l'atome) et ∞ ($E_{\infty} = 0$).

La nature a tendance à faire en sorte que l'énergie d'un système soit toujours la plus basse possible. Par défaut (donc à l'état naturel), l'unique électron d'un élément hydrogénoïde se trouve sur le niveau le plus bas en énergie, il correspond au nombre $n = 1$. Cet état est dénommé « état fondamental ». Il correspond à une énergie qui vaut donc :

$$E_1 = -13,6.Z^2 \quad (6)$$

L'électron est capable de « sauter » vers d'autres états (n différents de 1) si on lui apporte de l'énergie. Le nombre d'états possibles, donc de valeurs de n possibles est infini. Plus la valeur de n augmente (c'est-à-dire plus l'électron acquiert de l'énergie), plus l'énergie de l'électron devient grande et tend vers 0.



Exemple

Quelle est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Même question pour l'ion ${}_3\text{Li}^{2+}$

Dans ces deux exemples, l'énergie fondamentale de chacun de ces systèmes est obtenue en appliquant la relation (5) :

Pour ${}_1\text{H}$: $E_1 = \frac{-13,6 * 1^2}{1^2}$ **A.N. : $E_1 = -13,6 \text{ eV}$**

Pour ${}_3\text{Li}^{2+}$: $E_1 = \frac{-13,6 * 3^2}{1^2}$ **A.N. : $E_1 = -122,4 \text{ eV}$**

1.2.2 Interaction électron / onde électromagnétique

1.2.2.1 Absorption

Des photons peuvent être **absorbés** par l'électron, impliquant une augmentation de son énergie. Toutefois, L'électron n'absorbera le photon que si celui-ci lui permet d'atteindre exactement un niveau d'énergie quantifié. On parlera alors de **transition électronique**. L'énergie permettant une transition électronique entre un niveau inférieur n et un niveau supérieur n' s'écrit :

$$\Delta E_{n \rightarrow n'} = E_{n'} - E_n = 13,6 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (7)$$

Si l'électron évolue vers des états énergétiques de plus haute énergie, on parlera d'**excitation électronique**. Autrement dit, si un photon ne transporte pas **exactement** l'énergie correspondant à la différence entre l'énergie de l'électron de l'atome et un état « n' », celui-ci ne sera pas absorbé.



..... Exemple

Considérons l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Expliquez ce qu'il se passe si un photon, entrant en collision avec cet électron, possède une énergie de :

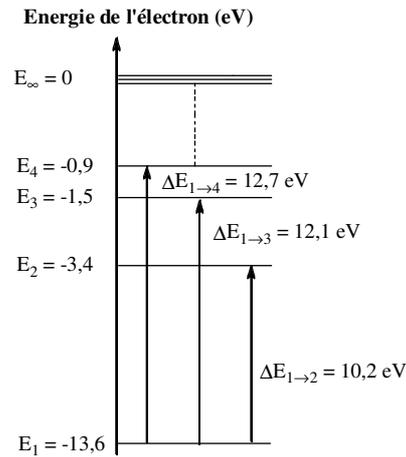
E = 1,5 eV

E = 10,2 eV

Dans le tableau ci-dessous sont reportés les premiers niveaux énergétiques dans l'atome d'hydrogène, calculés à l'aide de l'équation (5) :

n	1	2	3	4
E_n	$E_1 = -13,6 \text{ eV}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	$E_3 = -1,5 \text{ eV}$	$E_4 = -0,9 \text{ eV}$

En appliquant la formule (7), on détermine les premières transitions électroniques possibles pour un électron situé dans son état fondamental (niveau d'énergie E_1) :



- a) $E_{h\nu} = 1,5 \text{ eV}$: l'énergie du photon ne correspond à aucune transition électronique, il ne sera donc pas absorbé et traversera l'atome sans interaction.
- b) $E_{h\nu} = 10,2 \text{ eV}$: le photon transporte exactement l'énergie nécessaire à la transition du niveau 1 vers le niveau 2. Il sera adsorbé par l'électron qui aura donc une énergie totale qui vaudra $E_{\text{finale}} = E_1 + E_{h\nu} = E_2$

Les atomes sont donc capables d'absorber des ondes électromagnétiques, pourvu que celles-ci transportent exactement une énergie correspondant à une différence d'énergie électronique.

Si l'énergie $E_{h\nu}$ du photon absorbé dépasse une certaine limite, l'énergie de l'électron peut même devenir positive. La limite entre l'énergie initiale de l'électron ce seuil d'énergie s'appelle le seuil d'ionisation. Ce seuil correspond au niveau $n = \infty$. En effet si l'électron atteint cette limite, il sera alors éjecté de l'atome et cette énergie positive sera totalement transformée en de l'énergie cinétique, comme pour n'importe quelle autre particule en mouvement :

$$E_{h\nu} = |E_{\text{électron}}| + E_C \tag{8}$$

Plus cette énergie cinétique sera importante, plus l'électron sera éjecté de l'atome avec une vitesse importante (on se rappelle que $E_c = \frac{1}{2} mv^2$).



Exemple

Que se passe-t-il si un photon d'énergie $E_{h\nu} = 14 \text{ eV}$ est absorbé par l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ?

Le photon possède une énergie supérieure à celle de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ($E_{h\nu} = 14 \text{ eV} > |E_{\text{électron}}| = 13,6 \text{ eV}$). L'électron est alors éjecté de l'atome avec une énergie cinétique :

$$E_C = E_{h\nu} - |E_{\text{électron}}| = 14 - 13,6 \qquad \text{A.N. : } E_C = 0,4 \text{ eV}$$

1.2.2.2 Émission

Nous avons vu précédemment que la nature a tendance à minimiser l'énergie des systèmes qui la composent. C'est exactement ce qui se passe pour un électron qui vient d'être envoyé dans un état d'énergie supérieure à celle de l'état fondamental. L'électron va avoir naturellement tendance à évoluer vers son état d'énergie la plus faible, à savoir E_1 . Pour cela, l'électron doit perdre de l'énergie. On parlera de **désexcitation électronique**. Là encore la monnaie d'échange est le photon.

Lors du passage d'un niveau supérieur n' vers un état n de plus basse énergie, l'électron va donc perdre de l'énergie en éjectant un photon qui possède exactement la différence d'énergie entre les deux états. On parlera d'**émission lumineuse** :

$$E_{h\nu} = |\Delta E_{n' \rightarrow n}| = |E_{n'} - E_n| = 13,6 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (9)$$

La formule ci-dessus est analogue à celle déterminée dans le cas de l'absorption.



Exemple

Soit l'électron de l'ion ${}_3\text{Li}^{2+}$ dans un état énergétique correspondant à $n = 3$. Quelle sera l'énergie $E_{h\nu}$ du photon émis lors de la désexcitation vers le niveau $n = 1$?

L'énergie du photon émis vaudra exactement la différence d'énergie ($E_1 - E_3$) dans l'ion Li^{2+} , soit, en appliquant la relation (9) :

$$E_{h\nu} = |E_3 - E_1| = 13,6 * 3^2 * \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right) \quad \text{A.N. : } E_{h\nu} = 108,8 \text{ eV}$$

On voit que lorsque l'électron absorbe de l'énergie en restant dans l'atome, il finira toujours par la réémettre, sous forme d'émission de photon. On peut mesurer cette désexcitation en enregistrant un spectre d'émission. Lorsque l'émission lumineuse a lieu dans des domaines d'énergie qui correspondent à des longueurs d'onde visibles, l'œil suffit pour voir ces désexcitations. Ce principe est utilisé pour mettre au point des lampes, qui émettent des lumières particulières. Par exemple, le sodium va émettre dans le jaune-orangé lors de la désexcitation d'un de ses électrons. Cette lumière jaune orangée est celle des tunnels d'autoroute, éclairés par des lampes au sodium.



A retenir : les interactions rayonnement / matière ont lieu par absorption et émission de photons par les électrons dans les atomes ou les ions. On associera toujours **absorption et excitation électronique** et **émission et désexcitation électronique**. Ces échanges d'énergie sont **quantifiés** et dépendent des niveaux énergétiques de l'électron impliqué dans les transitions. L'étude des interactions entre le rayonnement et la matière est possible grâce aux techniques de spectroscopie.