

Pr. Ahmed AIT HOU

Cours :
Structure et Etats de la Matière

Module C121

Parcours: MIP (Section 2)

Année universitaire : 2019-2020

COPYRIGHT

Ce cours est destiné aux étudiants.

Toute autre utilisation, SANS l'autorisation de l'auteur, n'est pas permise.

PARTIE II:

Cours de

Atomistique

Parcours: MIP (section 2)

Pr. Ahmed AIT HOU

Année universitaire : 2019-2020

COPYRIGHT

Ce cours est destiné aux étudiants.

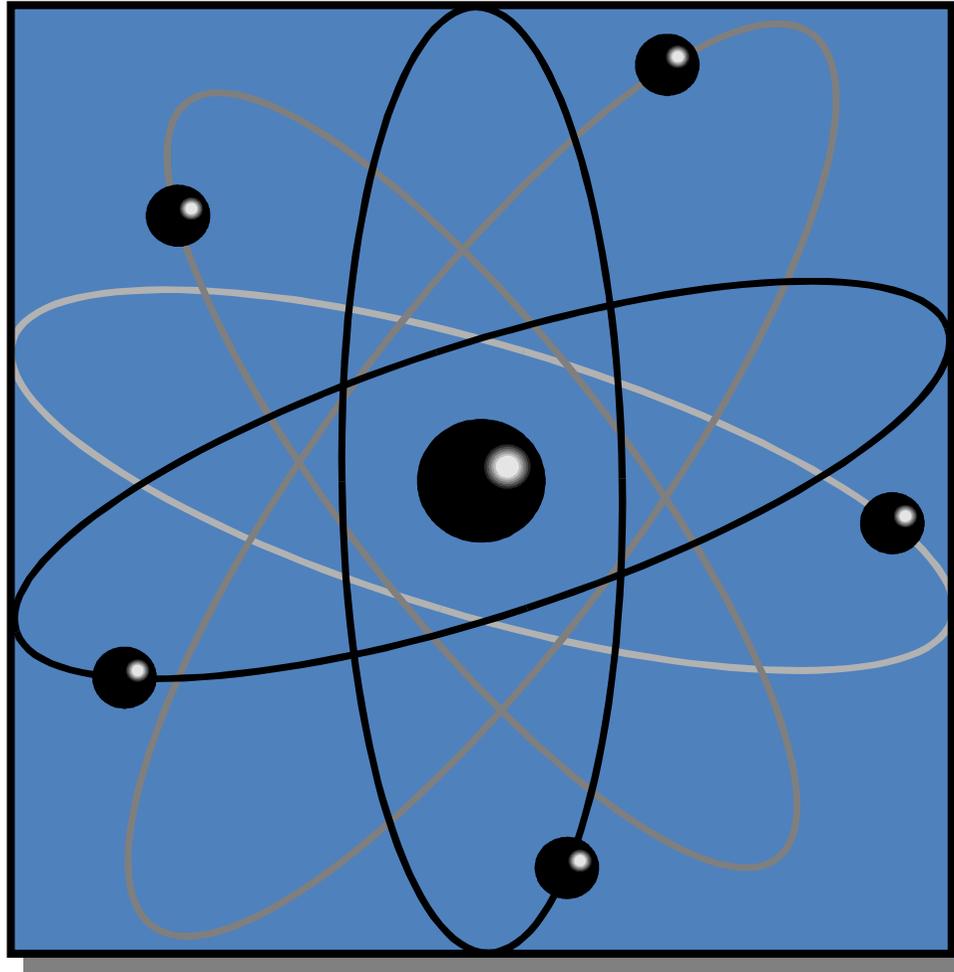
Toute autre utilisation, SANS l'autorisation de l'auteur, n'est pas permise.



CHAPITRE II

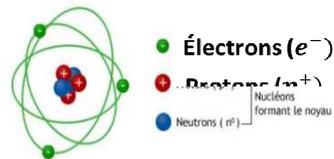
LA QUANTIFICATION DE L'ENERGIE

L'évolution du modèle atomique



Modèle de Rutherford ou Modèle planétaire:

Modèle planétaire: le noyau ($p + n$) placé au centre est immobile et les électrons gravitent autour de lui sur une orbite circulaire de rayon r .

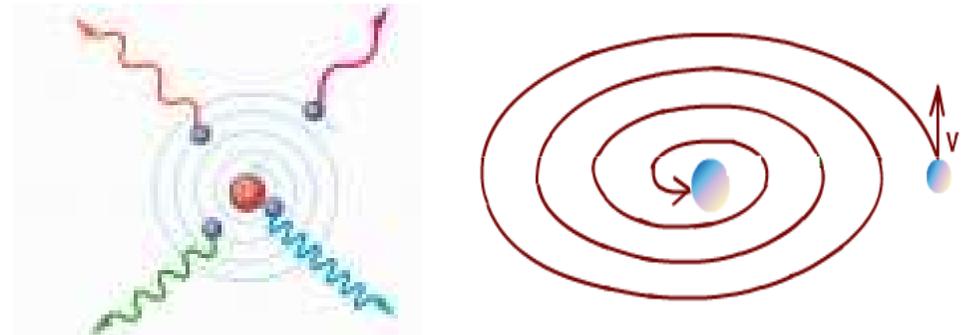


Le noyau porte une charge positive $+Ze$ et la neutralité électrique de l'atome est due à l'existence des Z électrons de charge négative $-Ze$.

Craving PDF Suite

Les lois de l'électromagnétisme imposent que:

- l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement par conséquent après un laps de temps suffisamment courts, **il finirait par s'écraser sur le noyau en 10^{-8} s, suivant une spirale d'une part.**



- D'autre part, la diminution continue de r implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continu alors **qu'il est discontinu.**

Depuis le modèle de RUTHERFORD, d'autres modèles beaucoup plus performants ont été imaginés

Afin de rendre compte de cette stabilité atomique, Niels Bohr a postulé un modèle dont lequel:

- Les orbites des électrons ne sont pas quelconques mais «quantifiées» c'est-à-dire que l'électron tourne autour du noyau, sur une orbite bien définie.
- Seules certaines orbites particulières sont permises pour l'électron.

II- Rappels sur les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement

1- Le rayonnement électromagnétique a- LES ONDES

L'exemple le plus connu du rayonnement électromagnétique est la lumière qui est une forme d'énergie. C'est aussi une ONDE donc un phénomène ondulatoire caractérisée par :

- 1- Une fréquence ν
- 2- Une longueur d'onde λ
- 3- Une vitesse de propagation c

Ces grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{ou } c = \nu \cdot \lambda$$

- c en $m.s^{-1}$; $c = 3,00 \times 10^8 m.s^{-1}$
- ν en hertz (Hz)
- λ en mètre (m)

Frequency, Wavelength and Velocity of Electromagnetic Radiation

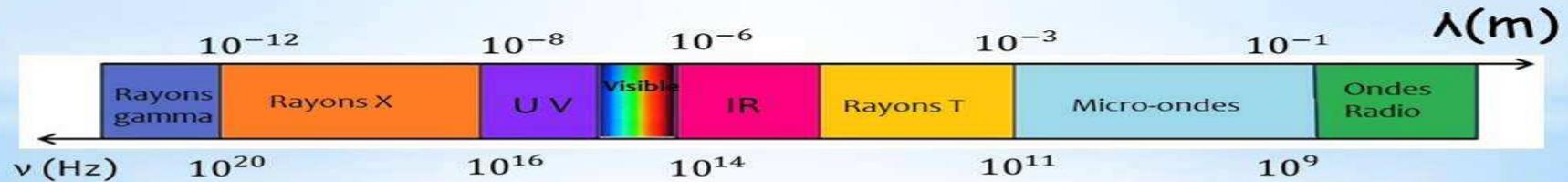
The SI unit for frequency, s^{-1} , Hertz (Hz), and the basic SI wavelength unit is the meter. However some of the smaller units listed below are also used.

Unit	Symbol	Length (m)	Type of radiation
Angstrom	Å	10^{-10}	X-ray
Nanometer	nm	10^{-9}	UV, Visible
Mikrometer	μ	10^{-6}	Infrared
Milimeter	mm	10^{-3}	Infrared
Centimeter	cm	10^{-2}	Micro wave
Meter	m	1	TV, radio

8

b) Longueur d'onde:

Une radiation est caractérisée par sa longueur d'onde λ (lambda) et par sa fréquence ν (nu).
Certaines radiations ne sont pas visibles par l'œil humain.



Les radiations visibles ont des longueurs d'onde comprises entre 400nm et 800nm



LES PHOTONS

La mécanique quantique nous apprend que la lumière peut également être caractérisée comme étant un flux de particules, c'est donc aussi un phénomène corpusculaire et chaque corpuscule s'appelle : PHOTON.

Le photon

La lumière : onde ou particules

L'énergie du photon

Chaque photon d'un rayonnement (lumière, ondes radios, rayons X...) est porteur d'un **quantum d'énergie** caractéristique de sa **fréquence**.

L'énergie ΔE d'un photon, associé à une radiation de fréquence ν , est donnée par la relation (formule de Planck) :

$$\Delta E = h \nu$$

- ν en hertz (Hz)
- ΔE en joule (J)
- h désigne une constante universelle appelée constante de Planck
 - $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Remarque : le joule étant une unité beaucoup trop grande pour les énergies concernant le photon ou les particules comme l'atome, on utilisera l'**électron-volt**, de symbole **eV**

$$\text{➢ } 1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$$



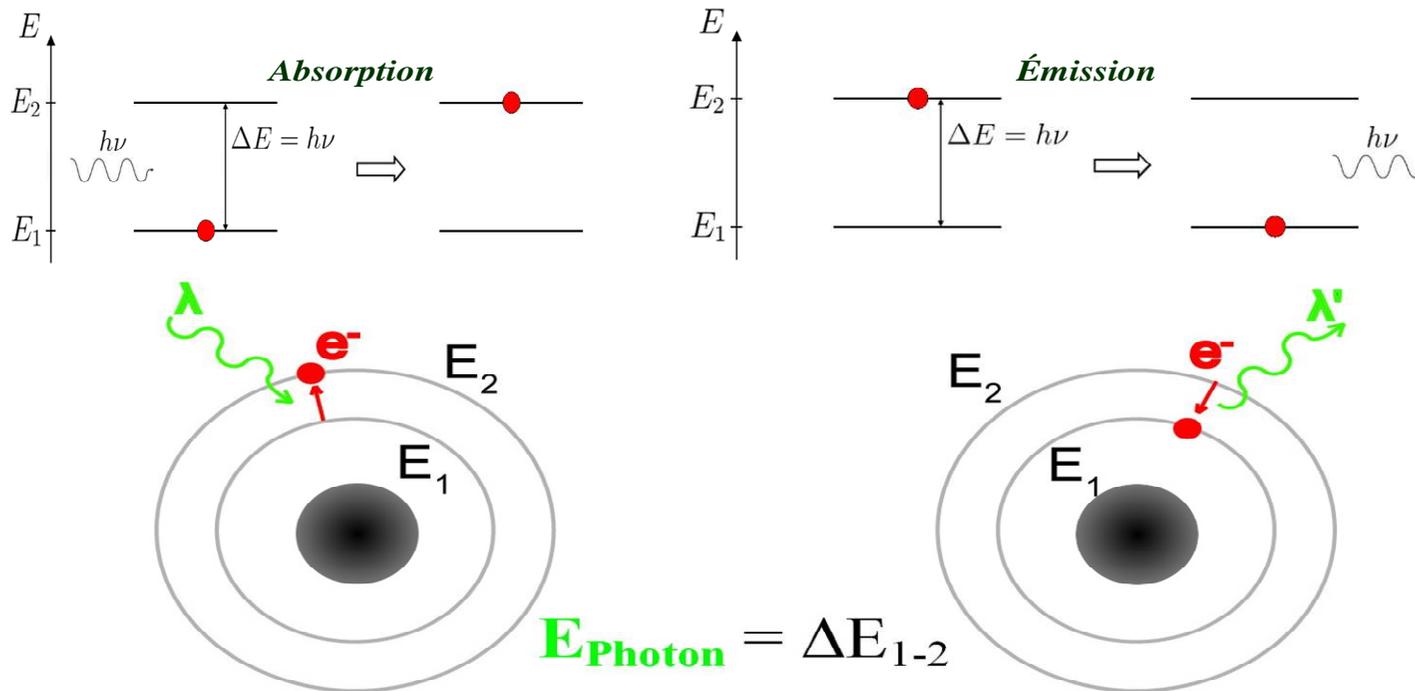
c-LES échanges d'énergie

les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement peut se faire dans deux sens :

Emission : la matière émet un rayonnement (flamme, ampoule)

Absorption : la matière absorbe l'énergie d'un rayonnement (chauffe d'un objet au soleil)

Absorption et émission



Absorption:

l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière.

Ex: absorption des rayons solaires par une plante.

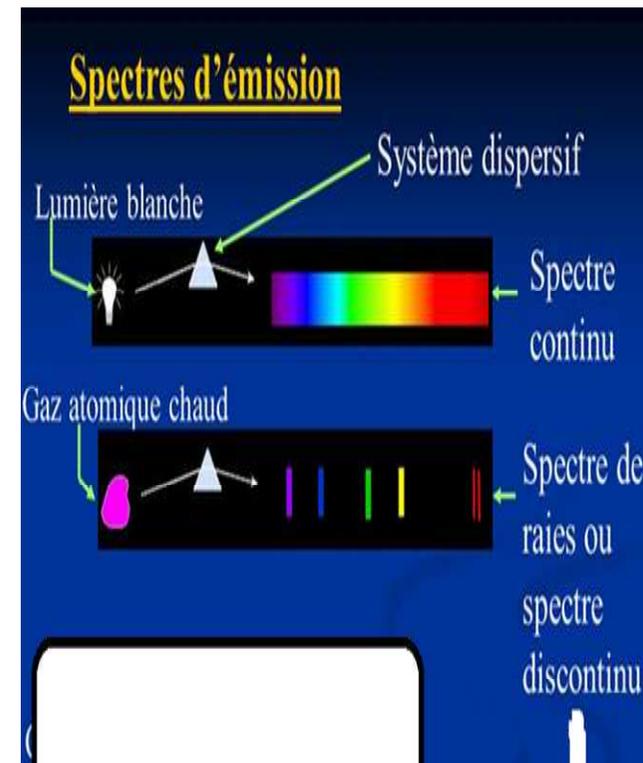
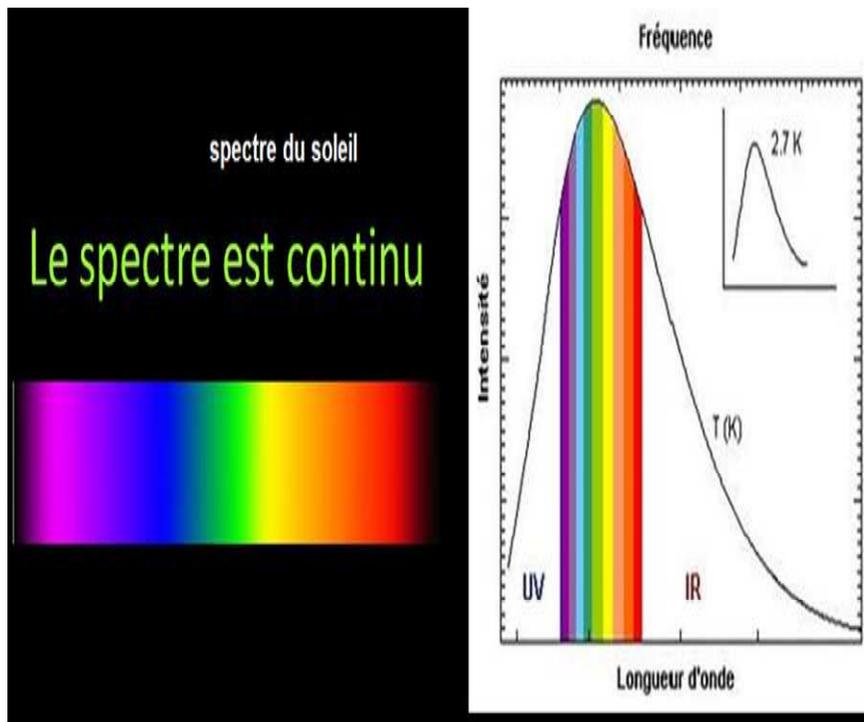
Emission:

La matière peut émettre du rayonnement

Ex: une source lumineuse (soleil, flamme, lampe, ...)

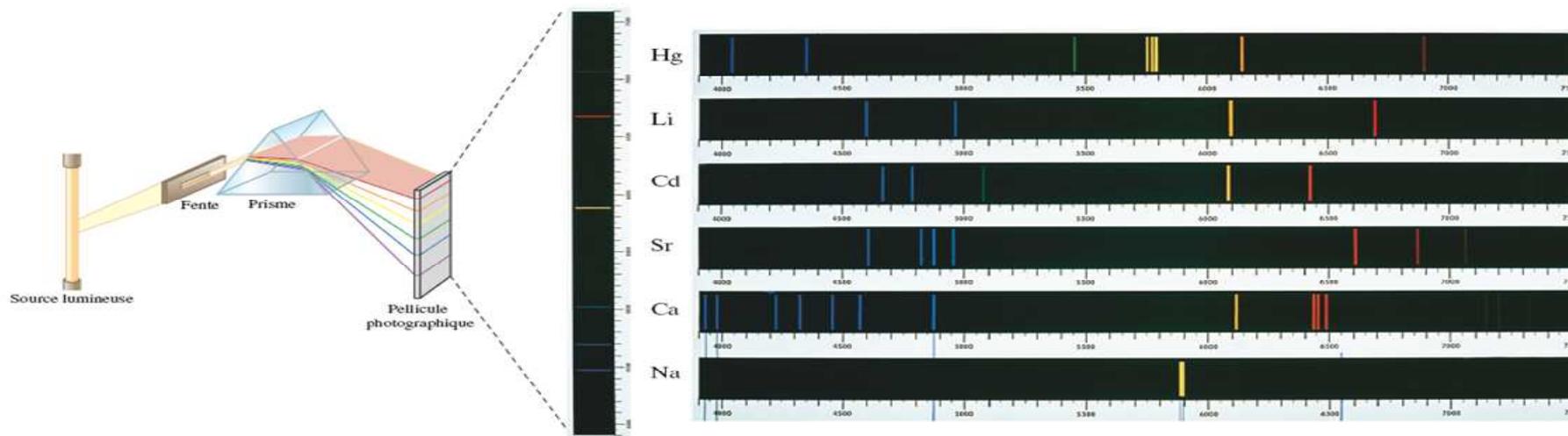
2 L'analyse spectrale, spectres continus et discontinus

Faire l'analyse spectrale d'un rayonnement consiste à rechercher comment se répartit son énergie en fonction de sa fréquence



Le spectre discontinu où le spectre de raies

Les éléments (atomes) possèdent un spectre caractéristique à chacun, qui se présente comme spectre discontinu, ou un **spectre de raies**.



L'expérience montre que les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une excitation. On appelle spectres de raies, les spectres ainsi obtenus à partir de ces rayonnements, ils comportent un ensemble de fréquences caractéristiques de chaque éléments, ils peuvent ainsi constituer une méthode d'analyse chimique.

III- Théorie des quanta et le modèle de BHOR

1- La théorie des quanta:

La théorie des quanta nous apprend que:

- Des échanges d'énergie entre matière et rayonnement de fréquence ν se produisent par quantités discrètes appelées **quanta** d'énergie $h\nu$.
- Les ondes électromagnétiques se comportent parfois comme des particules. Elles parviennent à arracher des électrons à la matière; c'est l'effet photo-électrique. Ces particules sont des **photons**
- La vision de l'onde électromagnétique est maintenant double puisqu'elle est à la fois onde et corpuscule: $E = h\nu$ et $p = h/\lambda$



Le spectre des atomes

- Quand un atome absorbe un rayonnement de fréquence ν , l'énergie correspondante $h\nu$ est transférée à l'atome.

Atome + Photon \longrightarrow Atome excité

Il passe dans un **état excité** d'énergie $E^* = E + h\nu$

- Quand un atome émet un rayonnement de fréquence ν ,

Atome excité \longrightarrow Atome + Photon $E = E^* - h\nu$

- Ces échanges de photons se font à des fréquences $\{\nu\}$ caractéristiques de la nature de l'atome considéré.



Elles constituent le **Spectre de l'atome**

Bohr en a donné une première interprétation



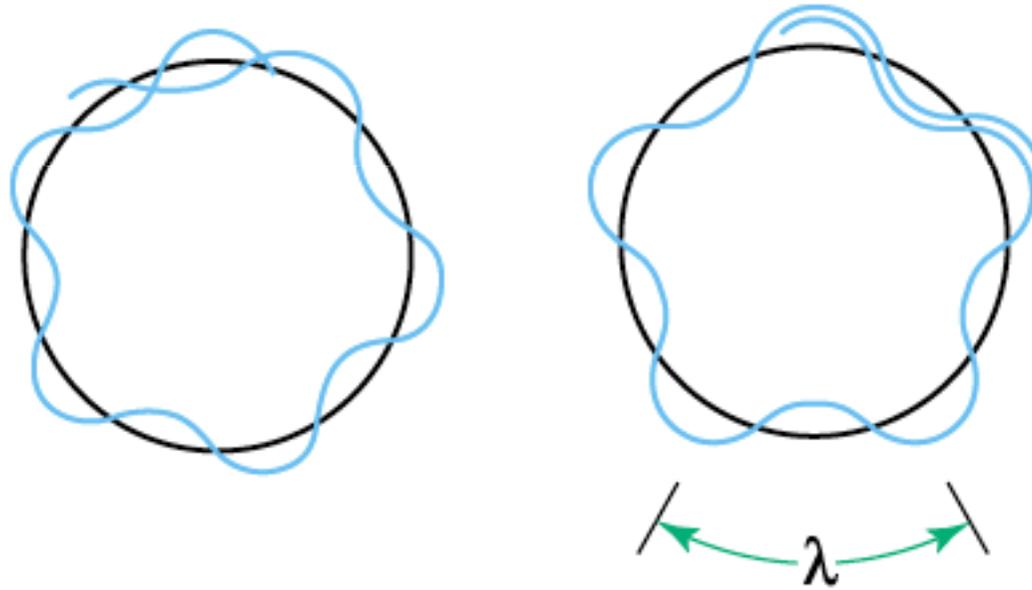


2- Le Modèle atomique de Bohr

Le modèle de BOHR est basé donc sur la théorie des quanta, il est défini de la façon suivante:

Le Premier postulat de Bohr

1. L'électron se déplace uniquement sur certaines orbites circulaires appelées « états stationnaires ».



Le Second postulat de Bohr

2. Émission d'un rayonnement seulement si l'électron passe d'une orbite permise supérieure à une orbite permise inférieure.

$$h\nu = E_i - E_f$$

où, h est la constante de Planck et E_i et E_f représentent l'énergie initiale (i) et l'énergie finale (f).

Le Troisième postulat de Bohr

3. Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières multiples de \hbar .

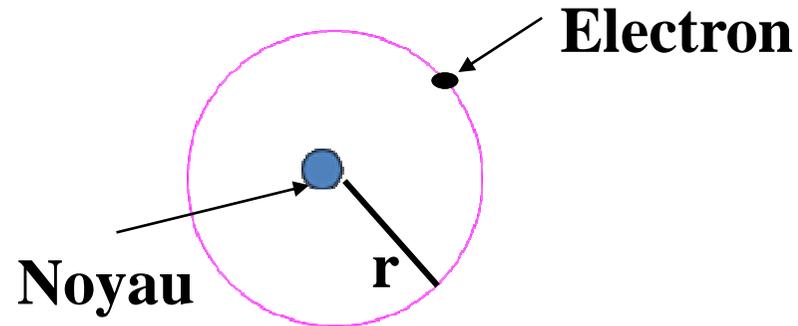
$$l = mvr = n\hbar = \frac{nh}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, 4\dots)$$

Le moment cinétique de l'électron est quantifié :

- m_e : masse de l'électron,
- V : vitesse de l'électron gravitant sur une orbite circulaire de rayon r
- et n : nombre entier.

3- Application du modèle de BHOR à l'atome d'HYDROGENE

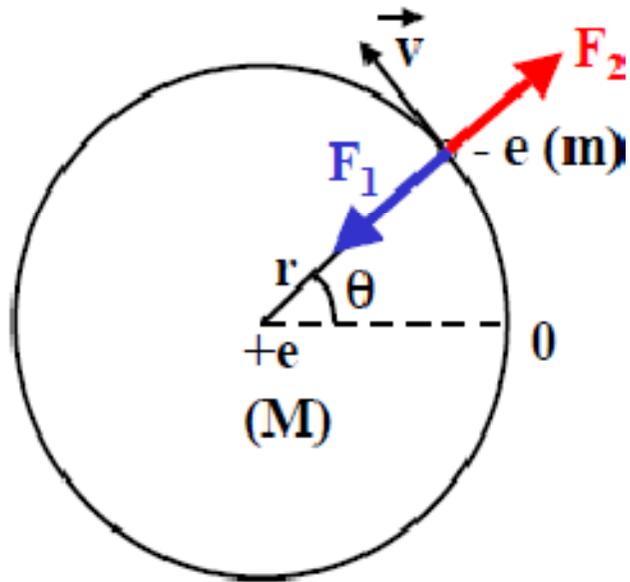
L'hydrogène $1H$ est constitué d'un noyau de charge $(+e)$ et d'un électron de charge $(-e)$, séparés par une distance r .



Dans le modèle atomique de Bohr, l'électron tourne autour du noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme avec une vitesse V , sur une orbite de rayon r .

L'application du principe fondamental de la mécanique permettra alors de déterminer l'énergie de l'électron.

L'électron chargé négativement est soumis à la force d'attraction coulombienne du noyau chargé positivement. (Le poids des électrons est considéré comme négligeable).



$$\left| \vec{F}_1 \right| = \left| \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} \right|$$

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (permittivité du vide) ; $r = \text{rayon de l'orbite}$

L'électron est aussi soumis à la force centrifuge due à son mouvement circulaire :

$$F_2 \text{ [] } = mv^2 / r$$

A l'équilibre :

$$F_1 = F_2$$



$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$



$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2}$$

Energie totale = Energie cinétique + Energie potentielle

$$\text{Energie potentielle : } E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$\text{Energie cinétique : } E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

Donc:

$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$


$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

L'équation ci-dessus semble indiquer que toutes les valeurs de l'énergie sont possibles de 0 (r tend vers l'infini) à l'infini ($r=0$), c'est-à-dire que E est une fonction continue. Or ce n'est pas vrai.

A partir du troisième postulat de BOHR:

Quantification du moment cinétique

$$m_e v r = n h / 2 \pi$$

$$\text{On a alors : } 2 \pi r = \frac{n h}{m v} ; \text{ soit } v = \frac{n h}{2 \pi m r}$$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation

$$r = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m v^2}$$

on détermine le rayon des orbites:

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

Le rayon des orbites permises aux électrons dans l'atome d'hydrogène est donc en fonction du **nombre quantique n** puisque h , ϵ_0 , π , m_e et e sont des constantes. **n est quantifié.**

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
 $h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$;
 $m = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
 $\epsilon_0 = (1/36\pi) \cdot 10^9 \text{ (SI)}$.

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \longrightarrow R_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ \AA}$$

$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

$$\longrightarrow \text{d'où } E_n = -13,6 / n^2 \text{ (eV)}$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée

► **Pour n = 1** (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$$r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ eV} \quad (1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ j})$$

► **Pour n = 2** (Premier état excité)

$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA}$$

$$E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

► **Pour n = 3** (Deuxième état excité)

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA}$$

$$E_3 = -1,51 \text{ eV}$$

n est appelé le nombre quantique principal, c'est un nombre entier caractérisant les orbites permises.

n=1, E₁= -13.6eV, elle correspond à l'orbite de plus basse énergie, soit la trajectoire la plus proche du noyau, l'atome d'hydrogène est dans ce cas, dans son état **fondamental**.

Les différents états quantifiés de l'énergie sont :

$$E_n = E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$$

L'énergie d'excitation

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 \neq n_2$).

L'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $n = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome :



L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

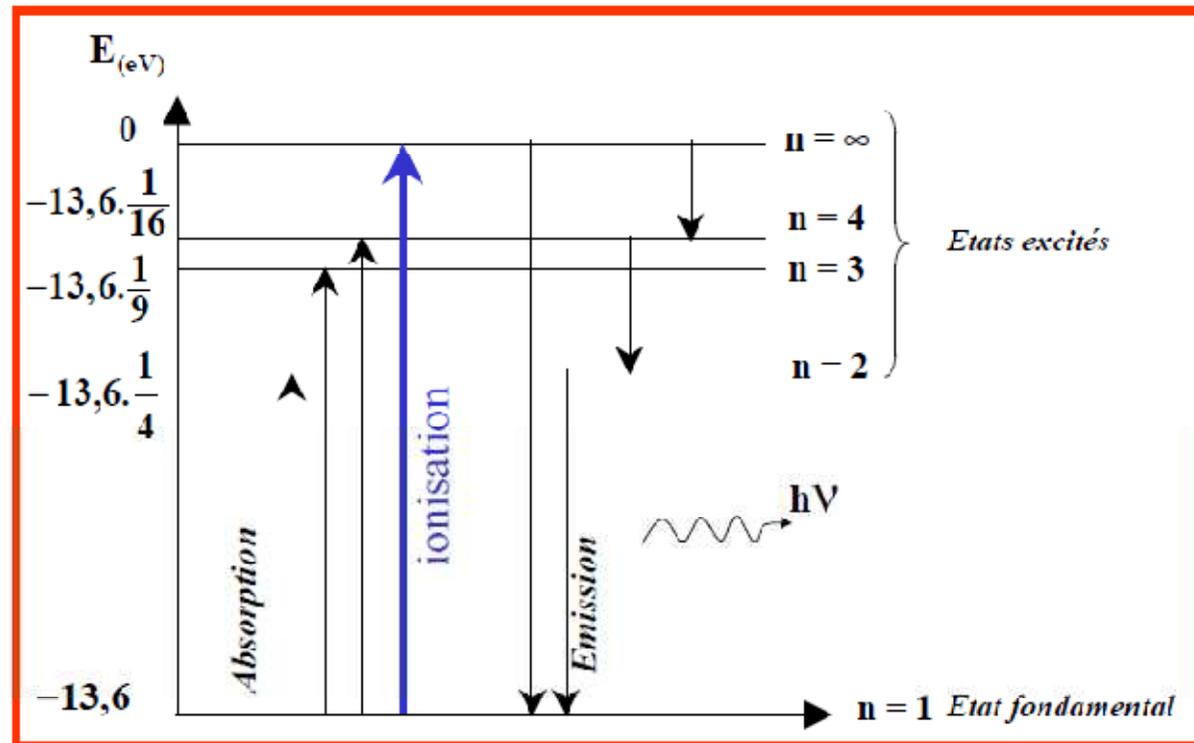
$$E.I = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = +13,6 \text{ ev}$$

Transitions entre niveaux électroniques.

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f , se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

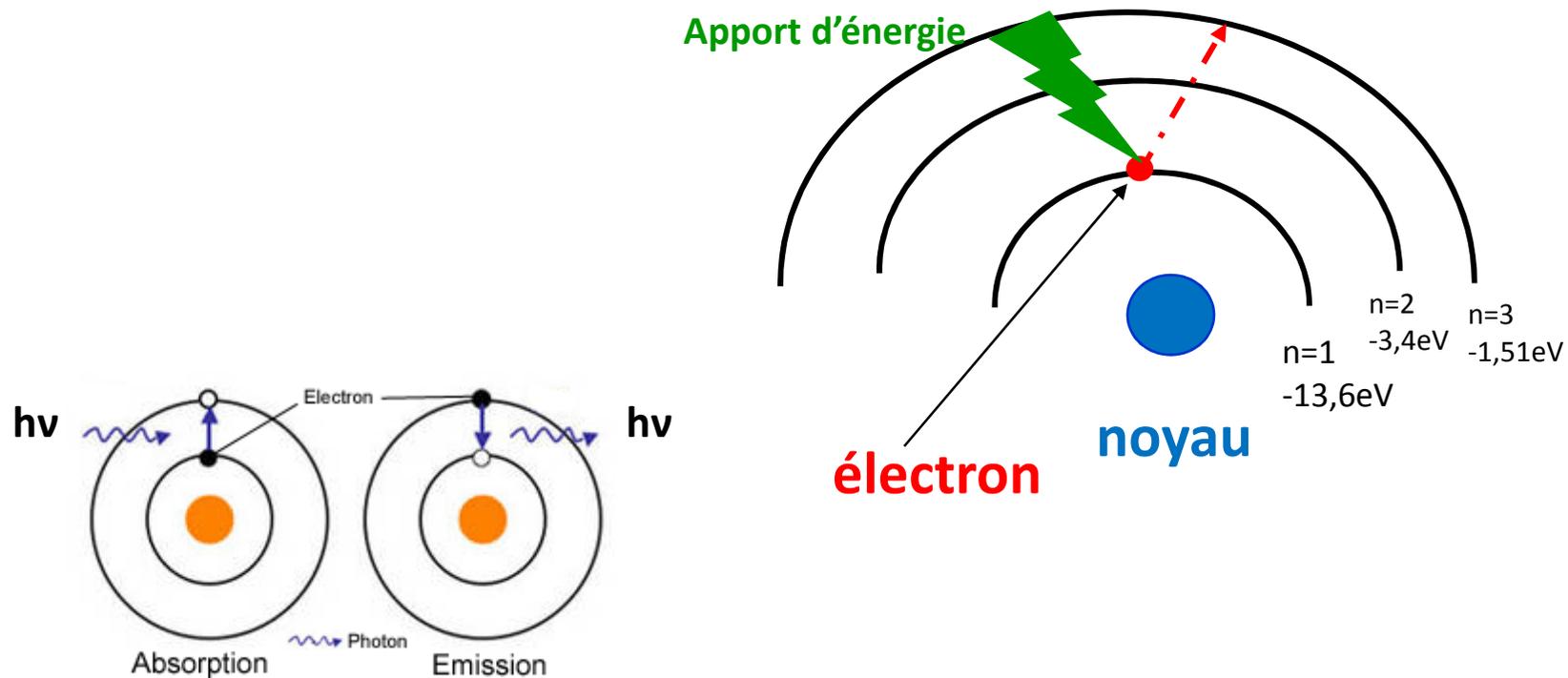
$$|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde; c : vitesse de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; h : constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$



4- Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

Imaginons que l'on excite un gaz d'hydrogène par des courants électriques. L'électron gravitant autour du noyau va alors acquérir de l'énergie et va passer sur un niveau **excité** (du niveau $n=1$ (niveau **fondamental**) au niveau $n=3$ par exemple).



Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c.à.d rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) :

$$\Delta E = E_{T(f)} - E_{T(i)} = h\nu$$

En tenant compte de l'expression de E_T , donnée auparavant, on obtient :

$$\Delta E = E_H (1/n_f^2 - 1/n_i^2)$$

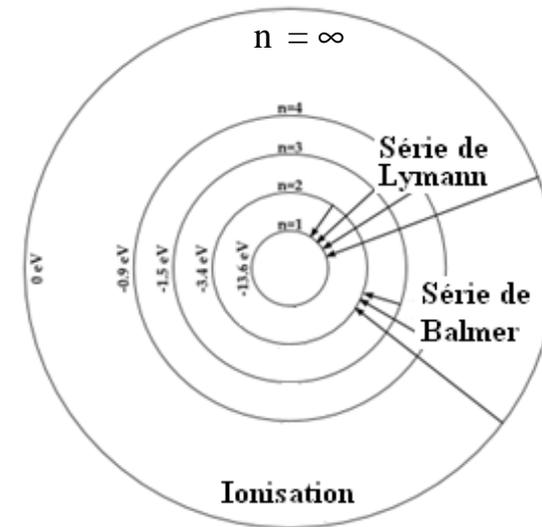
Sachant que $\nu = C/\lambda$ (λ étant la longueur d'onde du rayonnement et C la célérité de la lumière) l'équation précédente donne :

$$1/\lambda = \sigma = E_H/hC (1/n_f^2 - 1/n_i^2) \quad (\text{nombre d'onde})$$

$$= R_H (1/n_f^2 - 1/n_i^2) \quad (\text{Formule de RITZ})$$

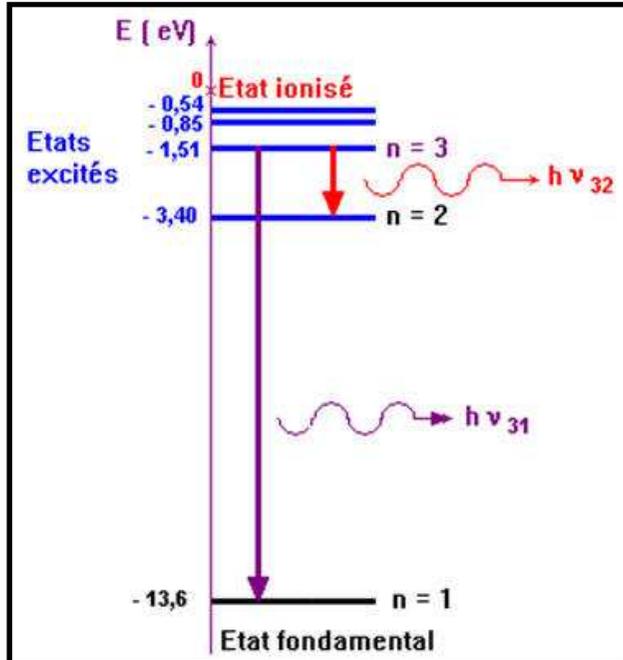
R_H constante de RYDBERG ($R_H=10967758m^{-1}$)

Suivant la valeur de n , cette formule permet de trouver plusieurs séries de raies.

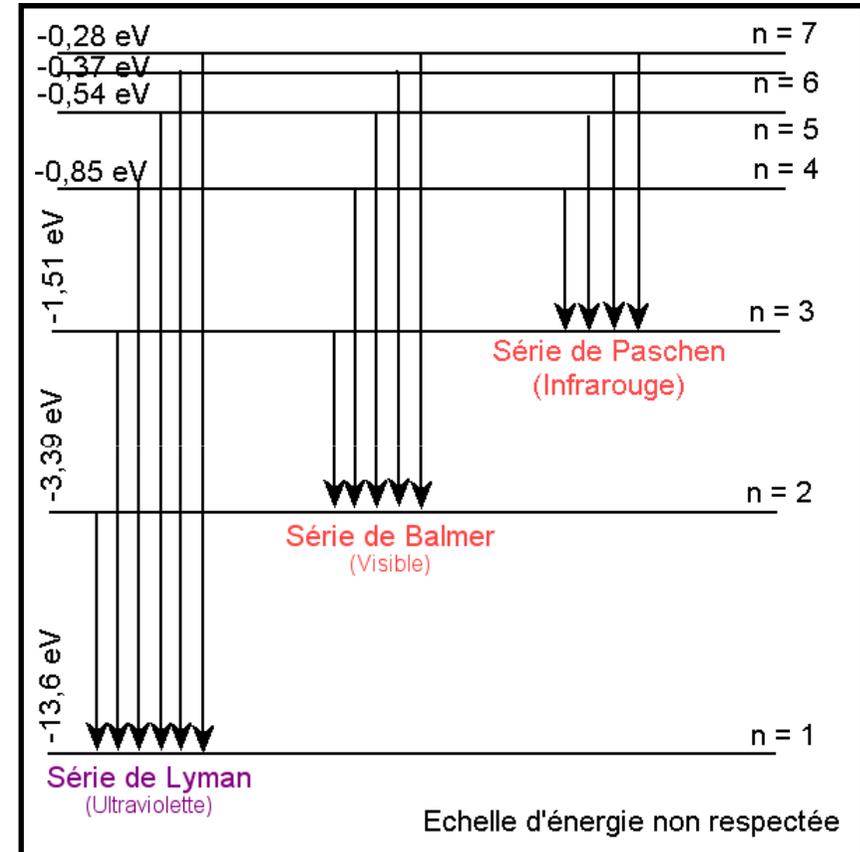


Série	Transition	Domaine spectrale
Lyman	$n = 1$ et $p > 1$	Ultraviolet : UV
Balmer	$n = 2$ et $p > 2$	Visible: Vis
Paschen	$n = 3$ et $p > 3$	Infrarouge : IR
Brackett	$n = 4$ et $p > 4$	Infrarouge : IR
PFund	$n = 5$ et $p > 5$	Infrarouge : IR

Application du Modèle de BOHR au Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène (Suite)



$1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$



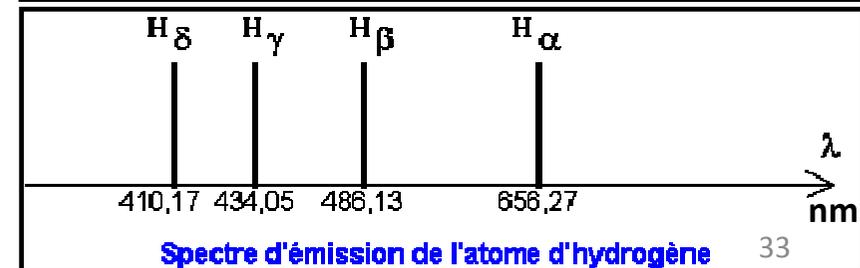
$n = 1$ série de Lyman (Ultraviolet : UV)

$n = 2$ série de Balmer (Visible: Vis)

$n = 3$ série de Paschen (Infrarouge : IR)

$n = 4$ série de Brackett (IR)

$n = 5$ série de Pfund (IR)



5- Application aux ions hydrogénéoïdes

Un **hydrogénéoïde** ou **atome hydrogénéoïde** est un ion monoatomique ne possédant qu'un **seul électron**.

Il a alors une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène, hormis la charge de son noyau Ze où Z est le numéro atomique de l'élément chimique et e la charge élémentaire.

C'est donc un atome auquel on a arraché tous les électrons sauf un.

Exemple : ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_4\text{Be}^{3+}$

Application aux ions hydrogènoïdes (SUITE):

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple : He (Z=2) -----> He⁺ (1e⁻ et 2p)

Li (Z=3) -----> Li²⁺(1e⁻ et 3p)

He⁺et Li²⁺ sont des ions hydrogènoïdes. Leurs énergie totale s'écrit :

$$E_T = \frac{Z^2}{n^2} \frac{-me^4}{8\epsilon^2 h^2 n^2}$$

$$E_T = E_1 \frac{Z^2}{n^2}$$

Avec $E_1 = -13,6$ eV , l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogènoïde est :

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{h^2 \epsilon_0}{m \pi e^2}$$

ou encore

$$r = r_1 \frac{n^2}{Z}$$

avec $r_1 = 0,529$ Å ,

étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{Z^2 m_e e^4}{8 c h^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

6- Insuffisance de la théorie de Bohr

Lorsqu'on place l'atome de l'hydrogène excité dans un champ magnétique, de nouvelles raies non prévues par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre.

Pour interpréter ce phénomène, Sommerfeld introduit un nombre quantique secondaire, appelé l , lié au nombre quantique principal n par la relation $l \leq n-1$.

Toutefois, le modèle de Bohr, Sommerfeld ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la théorie fondamentale de la physique atomique formulée par De Broglie, Heisenberg et Schrödinger : c'est la mécanique quantique (ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

Insuffisance de la théorie de Bohr (suite)

Le modèle de Bohr a permis de lever l'instabilité de l'atome selon Rutherford. Il a aussi permis l'interprétation du spectre d'émission de H. Ce modèle reste toutefois insuffisant pour expliquer les spectres des atomes autres que les Hydrogéoïdes. Sommerfeld a amélioré ce modèle en proposant des trajectoires elliptiques au lieu des trajectoires circulaires.

Toutefois, le modèle de Bohr, Sommerfeld ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la **mécanique quantique**

FIN