

Chapitre 1

Atomistique

COURS

Dans ce chapitre, nous commençons par un bref rappel sur la structure de la matière, à seule fin de rafraîchir la mémoire de certains étudiants (d'autres les trouveront certainement inutiles : dans ce cas, ils peuvent passer directement au paragraphe suivant).

Puis nous “essayons” de résumer en quelques lignes les recherches des plus grands physiciens pendant plus de 20 ans ! Il va de soi qu'ici, l'humilité s'impose au regard de la tâche.

Que le lecteur se rassure, ces modestes développements n'ont pas pour but d'accroître sa culture générale (encore que...) : ce n'est probablement pas ce qu'il recherche dans l'immédiat . Mais cela devrait lui permettre de bien assimiler son cours. Il est en effet difficile de comprendre tous ces concepts sans connaître l'ordre chronologique dans lequel ils se sont imposés (les paragraphes ci-dessous respectent à peu près cette chronologie). Sinon, le lecteur en serait réduit à essayer de digérer une suite de postulats et de formules sans cohérence apparente (ces théories ont heurté les cerveaux les plus prestigieux).

1.1 Les particules constitutives de l'atome

La matière est constituée d'atomes reliés entre eux pour donner des molécules (ce qui ne devrait surprendre aucun étudiant).

1.1.1 Le noyau

Le **noyau** est constitué de **protons** et de **neutrons**, collectivement appelés **nucléons**, assemblés par des **forces (ou interactions) nucléaires** attractives

engendrées par les nucléons et beaucoup plus puissantes que les répulsions électrostatiques des protons entre eux.

1.1.2 Le cortège électronique

Dans l'atome, chaque noyau (numéro atomique Z) est entouré de Z **électrons** de charges opposées à celles des protons. Comme les neutrons ne sont pas chargés, l'atome est globalement neutre.

a) Quelques définitions

1. Le nombre Z de protons est le **numéro atomique**.
2. Le nombre de nucléons est le **nombre de masse** (et donc le nombre de neutrons est $N = A - Z$).
3. Le couple (Z, A) est appelé **nucléide**. On distingue :
 - les isotopes**, nucléides de même Z mais de A différents, représentant le même **élément chimique**
 - les isobares**, nucléides de même A et de Z différents
 - les isotones**, nucléides de même N
 - les isomères**, nucléides de mêmes A et Z , mais qui diffèrent par leur énergie (états métastables).

Représentation

Le noyau est représenté par ${}^A_Z X$ où X est le symbole de l'élément. Ainsi, les nucléides ${}^{12}_6 C$ et ${}^{14}_6 C$ sont deux isotopes de l'élément carbone comportant chacun 6 protons, 12 nucléons pour le premier (carbone "normal" stable) et 14 nucléons pour le second (élément radioactif utilisé pour la datation des fossiles).

b) Quelques valeurs (qui seront rappelées à chaque fois)

1. charge du proton : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
2. charge de l'électron : $q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (charge élémentaire)
3. charge du neutron : $q = 0$
4. masse du proton : $m_p \simeq 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
5. masse du neutron : $m_n \simeq 1,6745 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

On observe que le neutron est légèrement plus massif que le proton et que la masse d'un nucléon est près de 2000 fois supérieure à celle d'un électron. Il en résulte que plus de 99,9% de la masse de l'atome sont concentrés dans le noyau qui en retour, occupe un volume infime de l'atome (en gros, $V_{\text{noyau}} \simeq 10^{-15} V_{\text{atome}}$) puisque le rapport des rayons $[R(\text{noyau}) / R(\text{atome})]$ est de l'ordre de 10^{-5} et que le volume d'une sphère est en R^3 . Pour se rendre compte de ce que ces chiffres signifient, on peut imaginer un noyau de la taille d'une Montgolfière située à Paris : ses électrons tourneraient à Marseille.

c) Le nombre d'Avogadro - La mole

Par définition, la mole est le nombre d'atomes de carbone ${}^{12}_6 C$ contenus dans 12 g de cet élément. Ce nombre, égal à $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est appelé **nombre d'Avogadro**.

Pour faire plus simple (mais ce n'est pas exactement la définition), il y a N_A moles d'atomes d'hydrogène dans 1g d'hydrogène.

d) Unité de masse atomique

C'est $1/12$ de la masse d'un atome de ${}^{12}_6C$:

$$1 \text{ u.m.a} \simeq 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

. Résumons :

1. la masse d'un nucléon vaut environ 1 u.m.a
2. une mole d'hydrogène (ou de nucléons) a une masse d'environ 1g.
3. une mole = $6,02 \cdot 10^{23}$ entités, (valeur qui sera toujours rappelée.)

1.2 Le modèle planétaire de Perrin–Rutherford

Ce modèle a été “imaginé” par Jean Perrin en 1901 et corroboré expérimentalement par Ernest Rutherford 10 ans plus tard pour l'atome d'hydrogène.

Il s'agit du modèle classique d'un noyau central (analogue au soleil) restreint à un proton autour duquel tourne un électron (à l'image d'une planète), avec la différence (entre autres) que les forces en jeu ne sont pas les interactions gravitationnelles mais électrostatiques. Le mouvement est supposé **circulaire uniforme**

Ce modèle a rendu (et continue à rendre) de grands services : bien que très imparfait, il nous permet des représentations simples de ce qu'est la matière. et sert de base aux calculs concernant tous les atomes.

1) Énergie de l'atome

Le calcul effectué ci-dessous est un calcul ne faisant appel qu'à des concepts classiques. Il peut être ignoré en première lecture, mais nous conseillons aux étudiants de le comprendre et d'être capables de le reproduire car c'est un excellent entraînement pour les cours d'électrostatique et de mécanique.

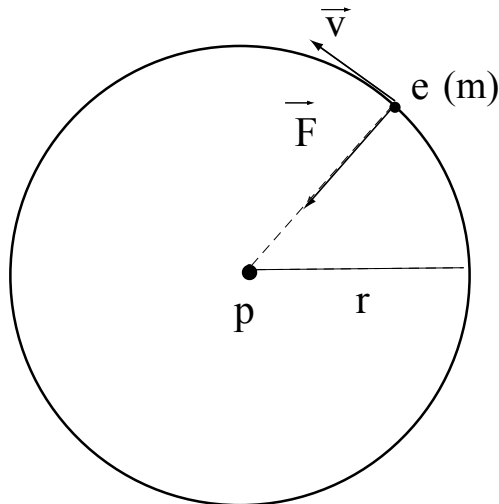


FIG. 1.1 – L'atome d'hydrogène (modèle planétaire)

Aspect dynamique

L'électron est soumis à la force d'attraction électrostatique (devant laquelle les forces de gravitation sont ultra-négligeables) :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r^2} \quad (1.1)$$

où r est le rayon de l'orbite électronique et ϵ_o la permittivité du vide. On pose classiquement

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} = 9 \cdot 10^9 \text{ uSI.}$$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, on a

$$K \frac{e^2}{r^2} = m a = m \frac{v^2}{r} \quad (1.2)$$

puisque le mouvement est circulaire uniforme ($a = a_n = v^2/r$). On en tire :

$$r = K \frac{e^2}{mv^2} \quad (1.3)$$

Aspect énergétique

– **Énergie cinétique**

$$Ec = \frac{1}{2} mv^2$$

– **Énergie potentielle**

$$Ep = -K \frac{e^2}{r}$$

– **Énergie mécanique totale**

En combinant ces deux relations avec 1.2, on obtient l'expression suivante :

$$E = -\frac{1}{2} K \frac{e^2}{r} \quad (1.4)$$

2) Insuffisances de ce modèle

Ce modèle pose un problème majeur : la théorie électromagnétique de Maxwell (fin XIX^{ème} siècle) établit que toute particule chargée soumise à une accélération rayonne de l'énergie. Or, dans le modèle précédent, l'électron est soumis à une accélération normale et devrait par conséquent, selon cette théorie, perdre de l'énergie par rayonnement électromagnétique. Le rayon de sa trajectoire devrait donc diminuer et l'électron finir par "collapser" sur le noyau, ce qui est infirmé par l'expérience (l'atome d'hydrogène est stable).

Nous verrons dans une section suivante comment Niels Bohr a pallié cet inconvénient, mais devons d'abord aborder l'"invention" des quanta et du photon par Max Planck et un certain Albert Einstein.

1.3 Le photon (1905)

À la suite de ses travaux sur le **corps noir** (substance absorbant toutes les radiations), Max Planck élabore la **théorie des quanta** qui postule que les échanges entre la matière et l'énergie lumineuse ne peuvent se faire que par paquets d'énergie, les quanta (pluriel de quantum), mais sans vraiment comprendre comment (ces paquets sont-ils d'origine matérielle, lumineuses, autres?)

En 1905, pour expliquer l'effet photoélectrique, A.Einstein est amené à préciser la **constitution** de la lumière : la lumière n'est pas seulement une onde de type électromagnétique (aspect ondulatoire continu), mais elle peut être considérée comme constituée de paquets lumineux, les quanta de **lumière** (qui seront plus tard appelés **photons**) possédant chacun l'énergie

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.5)$$

où h est la constante de Planck

$$h \simeq 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

et ν est la fréquence de l'onde lumineuse associée.

La **longueur d'onde** λ est par ailleurs reliée à la fréquence par la formule :

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

Einstein a ainsi mis en évidence l'**aspect corpusculaire** de la lumière (ce qui lui a valu le prix Nobel, mais pas la théorie de la relativité, probablement mal digérée à l'époque!).

1.4 Le modèle de Bohr

1.4.1 Les postulats(1913)

Nous avons vu (formule 1.4) que l'énergie E de l'atome est relié au rayon r de l'orbite. Si l'électron perdait continûment de l'énergie par rayonnement comme le stipulent les théories de Maxwell, le rayon varierait lui-même de façon continue, tout comme l'énergie elle-même. Or, on sait que ce n'est pas le cas.

Partant de ce constat, et afin de contourner cette apparente contradiction, Bohr ajoute quelques postulats à la théorie (qui conduiront à la quantification de l'énergie de l'atome). Il affirme que :

1. Lorsqu'il se trouve sur certaines orbites, l'électron ne rayonne pas d'énergie. Ce sont des **orbites stationnaires**, les seules qui lui soient autorisées. L'électron ne peut passer d'une orbite à l'autre que par échange quantifié d'énergie (et non continu). En l'absence d'un apport (ou d'une perte) d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux, l'électron reste stable sur son orbite.
2. Le moment cinétique σ est quantifié. Plus précisément

$$\sigma = mvr = n\hbar \quad (1.6)$$

où $\hbar = h/2\pi$ et $n = 1, 2, 3, \dots$

Ce dernier postulat peut sembler “tombé du ciel”. Comme souvent il a été trouvé par des considérations tâtonnantes relativement simples, pouvant même apparaître comme un peu grossières. Bien entendu, ce sont les vérifications expérimentales *a posteriori* qui valident le postulat. Nous verrons un peu plus loin comment Louis de Broglie retrouve ce postulat “naturellement”.

Un troisième postulat est venu se greffer, comme conséquence naturelle des deux premiers :

3. le passage d’une orbite d’énergie E_1 à une orbite d’énergie inférieure E_2 se fait par **émission d’un photon** de fréquence ν telle que

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (1.7)$$

Le passage inverse peut se faire par **absorption** du même photon, mais ce n’est pas la seule possibilité.

1.4.2 Conséquences

1. Quantification de l’énergie de l’atome

En rapprochant les formules 1.3 et 1.6, on obtient les rayons des différentes orbites :

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \quad (1.8)$$

puis en combinant cette dernière expression avec 1.4, on obtient l’expression générale des niveaux d’énergie quantifiés :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.9)$$

où l’on a remplacé la constante K par $1/4\pi\epsilon_0$. La valeur de n définit le niveau d’énergie de l’atome (plus n est petit, plus l’énergie est basse, **en valeur algébrique**, et plus l’atome est stable). On a ainsi :

- (a) **le niveau fondamental** : c’est le niveau d’énergie correspondant à $n = 1$. l’application numérique conduit à la valeur :

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

où 1 électron-volt (eV) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule (J).

Les autres niveaux correspondant aux valeurs supérieures de n (2,3,4...) sont

- (b) **les états excités** de l’atome. Ils sont donnés par la relation :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1.10)$$

2. spectres d'émission et d'absorption

Des calculs numériques simples donnent les valeurs suivantes des **états excités**

$$E_2 = -3,40 \text{ eV} \quad E_3 = -1,51 \text{ eV} \quad E_4 = -0,850 \text{ eV} \dots$$

et finalement

$$E_\infty = 0$$

Chaque niveau (correspondant à une valeur donnée de n) a une **énergie négative** : on dit que ces niveaux correspondent à des **états liés**. Les états d'énergie positive ou nulle correspondent à un **électron libre** : l'atome est alors dit **ionisé**.

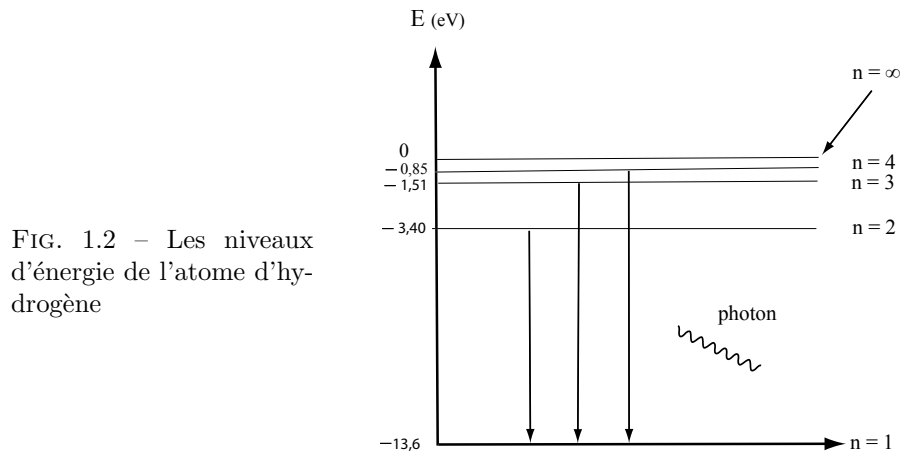


FIG. 1.2 – Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Lorsqu'un atome se désexcite en passant d'un niveau d'énergie à un niveau inférieur, il émet un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre le niveau initial et le niveau final. Par exemple, les photons possibles émis à la suite du passage du niveau E_3 au niveau d'énergie E_1 ont pour énergie :

$$E_3 - E_1 = 13,6 - 1,51 = 12,09 \text{ eV}$$

de même

$$E_3 - E_2 = 1,89 \text{ eV}$$

et

$$E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$$

Plus généralement, le passage du niveau d'énergie E_n au niveau d'énergie E_p ($n > p$) entraîne l'émission d'un photon d'énergie (**en eV**) :

$$\Delta E = E_n - E_p = 13,6 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.11)$$

En se souvenant que

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

on peut en déduire la valeur de la longueur d'onde λ en nanomètres, grâce à la formule de **Duane-Hunt** :

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{\Delta E(\text{eV})} \quad (1.12)$$

Noter que cette formule permet aussi de calculer la longueur d'onde λ d'un photon d'énergie E donnée (E remplace simplement ΔE dans la formule).

3. Cas particuliers

Dès qu'un atome est excité, il se désexcite quasi instantanément (moins de 10^{-9}s) vers le niveau fondamental, en passant éventuellement par des niveaux intermédiaires.

• **Série de Lyman** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $p = 1$. Les radiations obtenues sont **ultraviolettes**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq \frac{13,6}{1240} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 1 \quad n > 1 \quad (1.13)$$

• **Série de Balmer** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $p = 2$. Les radiations obtenues sont **visibles**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 2 \quad n > 2 \quad (1.14)$$

• **Série de Paschen** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $p = 3$. Les radiations obtenues sont **infrarouges**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 3 \quad n > 3 \quad (1.15)$$

et où, dans chaque formule, λ est **exprimé en nanomètres**.

1.5 La mécanique ondulatoire (1924)

Louis de Broglie (prononcer "Breuil") part de l'hypothèse du photon d'Einstein : puisqu'à toute onde électromagnétique, on peut associer une particule (le photon), pourquoi ne pourrait-on faire l'inverse ? Comme toujours dans ce genre de recherche, il va avoir une intuition géniale : soit une particule matérielle d'énergie $E = h\nu$ (puisque'elle doit être une onde), on devrait avoir $E = mc^2$ (Einstein) et donc $hc/\lambda = mc^2$ soit $\lambda = h/mc$. Et comme la particule n'est pas lumineuse, il **postule** :

"soit une **particule matérielle** de masse m . On peut aussi la considérer comme une **onde** de longueur d'onde

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.16)$$