

Historique :

- Les philosophes grecs: (Grèce ancienne Empédocle, Démocrite, Leucippe puis Epicure). Cette première notion d'atome est basée sur l'intuition, et a été diffusée au premier siècle avant J.C. par Lucrès dans "De Natura Rerum". L'hypothèse est la suivante :
La matière est constituée de particules très légères, invisibles et indivisibles, c'est donc un assemblage d'atomes aux formes et aux propriétés variées, en perpétuel mouvement dans le vide.
- Platon reprend la théorie atomistique en ajoutant l'idée des quatre éléments : feu, air, eau, terre, liés par des forces (Amour et haine). Aristote ajoutera un cinquième élément l'éther, c'est l'introduction de la notion de transmutation.
- Jusqu'au 16^{ième} Siècle la notion de transmutation se prolonge, c'est la période de l'Alchimie (fabrication de l'or).
- 17^{ième} et 18^{ième} Siècles : la notion de la structure corpusculaire de la matière réapparaît de façon qualitative. Le physicien chimiste Boyle propose la première définition : « Un élément est ce qui est indécomposable ». Lavoisier fournit une interprétation des phénomènes de combustion, et donne une priorité aux mesures de masses.
- 1803 Théorie de Dalton:
 - Les atomes sont les particules fondamentales de la matière. Un atome est caractéristique d'un élément chimique symbolisé par X. Il est indivisible, indestructible.
 - Les atomes s'associent en molécules $X_n Y_p$
- 1869 Mendeleïev : Création de la classification périodique avec 100 éléments. Durant le 19^{ième} Siècle la théorie de Dalton permet d'interpréter correctement de nombreuses découvertes physiques et chimiques (Théorie cinétique de gaz parfaits, lois de compressibilité, dilatation...)
- Fin du 19^{ième} Siècle: Thomson Lorentz propose un modèle de sphère de diamètre de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) dans laquelle sont réparties des charges positives et négatives.
 - 1826 -1911 découverte de l'électron par Stoney.
 - Découverte des rayons cathodiques et étude de leurs propriétés par J.Perrin.
 - 1886: découverte du proton par Goldstein.
- Puis:
 - 1907 Thomson détermine, par les déviations de particules par des champs électromagnétiques, le rapport e/m.
 - 1909 Millikan détermine la charge e.
 - 1911 Rutherford découvre le noyau (sphère de rayon 10^{-14} m autour de laquelle gravitent les électrons, modèle planétaire), puis le proton.
 - 1932 Chadwick découvre le neutron.

I. Élément chimique

Au début la notion d'élément désignait le corps simple, par exemple l'oxygène comme l'hydrogène ou encore l'azote étaient connus sous leur forme diatomique.

La notion d'éléments chimique a été introduite au XX^{ième} siècle grâce à la structure de l'atome.

I.1. Définition

L'atome est l'entité fondamentale de la matière, mais comme son nom ne l'indique pas (atome signifie indivisible) est constitué par:

- un noyau où sont concentrées toute la charge positive et la quasi-totalité de la masse;
- des électrons, portant toute la charge négative.

- Noyau : A nucléons : Z protons + N neutrons
 A : nombre de masse du noyau (entier positif)
 Z : nombre atomique du noyau (entier positif)
- Electrons : on en compte Z si atome neutre
 > Z si anion (charges élémentaires en plus)
 < Z si cation (charges élémentaires en moins)

- Symbolisme : A_ZX

Z est caractéristique d'un élément chimique.
On compte 118 éléments.

- Les atomes s'associent en molécules :

→ Corps simples constitués d'atomes identiques (ex : O_2 , S_8).

→ Corps composés constitués d'atomes différents (ex : CH_4).

Les combinaisons vérifient des rapports simples de nombres entiers : X_nY_p .

Ainsi la masse d'un échantillon de corps pur est quantifiée.

La masse d'une molécule : $x \cdot m_0$

Mais cette quantification nous échappe, étant donné l'ordre de grandeur de m_0 par rapport à notre échelle.

I.2. Les isotopes, les isobares

- Élément : ensemble des atomes qui ont le même Z . On définit ainsi l'élément chimique par ses propriétés.

- Isobares : deux noyaux (ou nuclides) ayant même nombre de nucléons (A) mais la répartition entre neutrons et protons est différente. Ils correspondent nécessairement à des éléments différents. A_ZX , ${}^A_{Z'}Y$.

- Isotopes : deux nuclides ayant même nombre de protons (Z) mais des neutrons en quantité différente. Ils correspondent donc à un même élément : AX , ${}^{A'}X$.

Actuellement on connaît : 118 éléments chimiques (92 naturels ${}_1H \dots {}_{92}U$).

1500 nuclides connus - 300 stables

- 1200 radioactifs.

- Abondance isotopique : L'abondance naturelle est le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes tel que trouvé dans la nature. La masse atomique de chacun des isotopes multipliée par leurs abondances naturelles nous donne le poids atomique de l'élément que l'on trouve dans le tableau périodique.

Exemple :

| | Masse atomique | Abondance isotopique |
|-----------------------|----------------|----------------------|
| Le chlore ${}^{35}Cl$ | 34.97 uma | 75.8% |
| Le chlore ${}^{37}Cl$ | 36.97 uma | 24.2% |

Masse atomique moyenne du chlore $M = 0.758 \times 34.97 + 0.242 \times 36.97 = 35.454$ uma

Autres exemples :

| Elément | Z | N | A | Abondance (%) | Symbole |
|-----------|----|----|----|---------------|---------------------|
| Hydrogène | 1 | 0 | 1 | 99.985 | 1H |
| | 1 | 1 | 2 | 0.015 | 2H (Deutérium) |
| | 1 | 2 | 3 | 0.0001 | 3H (Tritium) |
| Carbone | 6 | 6 | 12 | 98.892 | ${}^{12}C$ |
| | 6 | 7 | 13 | 1.108 | ${}^{13}C$ |
| | 6 | 8 | 14 | Trace | ${}^{14}C$ |
| Azote | 7 | 7 | 14 | 99.635 | ${}^{14}N$ |
| | 7 | 8 | 15 | 0.365 | ${}^{15}N$ |
| Oxygène | 8 | 8 | 16 | 99.759 | ${}^{16}O$ |
| | 8 | 9 | 17 | 0.037 | ${}^{17}O$ |
| | 8 | 10 | 18 | 0.204 | ${}^{18}O$ |
| Soufre | 16 | 16 | 32 | 95 | ${}^{32}S$ |
| | 16 | 17 | 33 | 0.75 | ${}^{33}S$ |
| | 16 | 18 | 34 | 4.21 | ${}^{34}S$ |
| | 16 | 20 | 36 | 0.02 | ${}^{36}S$ |

I.3. Caractéristique des composants de l'atome.

En physique des particules la masse m est donnée par l'intermédiaire de l'énergie de masse au repos (mc^2) exprimée en électronvolts ($1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

La masse est exprimée par l'unité de masse atomique. Elle est définie comme $1/12$ de la masse d'un atome du nucléide ^{12}C (carbone), non lié, au repos et dans son état fondamental. En d'autres termes, un atome de ^{12}C a une masse de 12 u , si on prend N_A (nombre d'Avogadro) atomes de ^{12}C (1 mole d'atomes), une masse de 12 g est obtenue. En conséquence une u.m.a vaut approximativement $1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

I.3.1 L'électron.

Sa charge : $-e = -1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

une mole d'électrons a la charge : $-eN_A = -96500 \text{ C} = -1 \text{ F}$ (Faraday).

Sa masse : $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \approx 0.55 \cdot 10^{-3} \text{ u}$.

Soit $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$.

I.3.2. Les nucléons

| Particule | Charge | Masse en kg | Masse en u. | Energie de masse au repos en MeV. |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Neutron (n) | 0 | $1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ | 1.0087 u | 939.5 MeV |
| Proton (p) | $e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | $1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ | 1.0073 u | 938.3 MeV |

Ordre de grandeur de la masse d'un nucléon par rapport à la masse d'un électron : $m_p \approx 1836 m_e$

Remarques: • Le noyau de l'atome d'hydrogène H est un proton.
 • Le neutron ne peut exister qu'à l'état lié à l'intérieur du noyau. A l'état libre il est radioactif et se désintègre assez rapidement (période 17 mn).
 Biologiquement, un rayon de neutrons est dangereux car n'ayant aucune charge le neutron pénètre facilement à l'intérieur d'un noyau.

I.3.3. Dimensions.

- Le proton : sphère de rayon : $1.4 \text{ fm} = 1.4 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.
- Le neutron : sphère de rayon : 1.4 fm .
- Le noyau a un volume très inférieur à celui de l'atome (ex H le volume du noyau est 10^4 fois plus petit que celui de l'atome). Tandis que sa masse est environ celle de l'atome (à moins de quelques pour mille près).
- Masse volumique du noyau :

Les noyaux sont assimilés à des sphères de rayon : $r = r_0 A^{1/3}$ ($r_0 = \sqrt{2} \cdot 10^{-15} \text{ m}$)

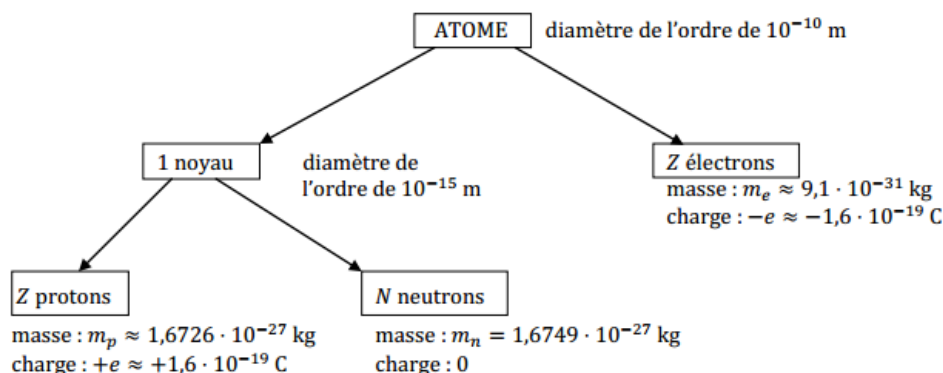
ex : L'uranium 238 : $r = 9 \text{ fm}$.

On peut remarquer que r varie de 1 à 10 fm.

La masse volumique : $\rho = \frac{\text{masse atomique}}{\text{volume du noyau}} = \frac{1.67 \cdot 10^{-27} \times A}{\frac{4}{3} \pi (\sqrt{2} \times 10^{-15})^3 A}$

$$\rho = 2.25 \cdot 10^{17} \text{ kg/m}^3 = 225 \cdot 10^3 \text{ tonnes par mm}^3 \text{ (!!!)}$$

En résumé



II. Interaction rayonnement matière.

II.1. Présentation

- Il existe de nombreux phénomènes permettant de mettre en évidence l'interaction rayonnement-matière :

- le rayonnement du corps noir (spectre)
- l'effet photoélectrique (seuil en fréquence, découvert par H Hertz en 1887)
- l'effet Compton

Ni la théorie corpusculaire, ni la théorie ondulatoire ne permettaient une interprétation quantitative de ces phénomènes.

- Il faut faire appel à une description discontinue du rayonnement pour expliquer ces phénomènes. C'est par la théorie des Quanta que Planck résout en 1900 le premier problème pour interpréter le spectre des corps chauffés il postula que les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se font en émettant ou en absorbant des quantités d'énergie discrète. Ainsi les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se font de façon discontinue, par quanta. La plus petite énergie pouvant être échangée entre le rayonnement et la matière est

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Toute énergie échangée est un multiple entier de cette valeur.

h est la constante de Planck $6.62559 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

c est la célérité de la lumière $c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1} \approx 3.0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

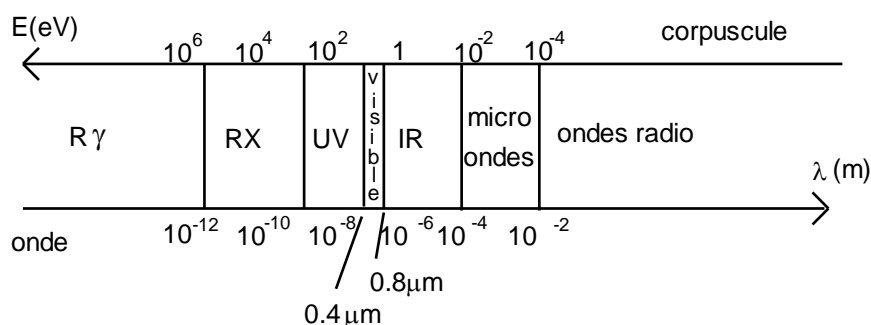
- En 1905 Einstein complète le modèle de Planck par l'introduction de corpuscules : **Les photons**. Une onde monochromatique de fréquence ν est composée de photons (équivalents à un « grain » d'énergie rayonnante)

Caractéristiques des photons : Masse $m \approx 0$; vitesse de déplacement : c ; énergie : $E = h\nu$.

Grâce à ce modèle Einstein interpréta l'effet photoélectrique.

• Spectre électromagnétique :

Il comporte toutes les longueurs d'onde réparties de façon continue. L'œil humain n'est sensible qu'à un très petit domaine de ce spectre : le visible.



II.2. Spectres atomiques

A partir de 1850 on a commencé à étudier les spectres d'émission des atomes obtenus en provoquant une décharge électrique dans la vapeur d'un élément chimique : obtention de spectres de raies. On constate alors que les longueurs d'onde des raies observées sont caractéristiques des différents types d'atomes et ions présents dans la vapeur. On disposait d'une accumulation de données que l'on ne comprenait pas.

→ Examiner le spectre d'une lumière, c'est décomposer celle-ci, à l'aide d'un système dispersif (exemple spectroscopie à prisme ou à réseaux) en ses radiations monochromatiques λ_i .

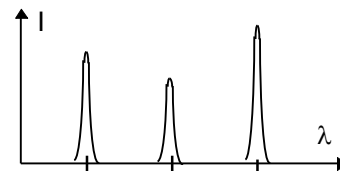
→ Certaines sources lumineuses émettent un spectre continu (ex le fil de tungstène à incandescence émet de la lumière blanche).

→ Certaines sources lumineuses émettent un spectre discontinu (lampe à vapeur de sodium).

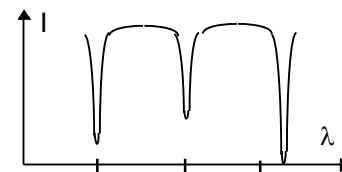
II.2.1. Spectre d'émission, spectre absorption.

Au niveau des spectres atomiques on distingue deux types de spectres :

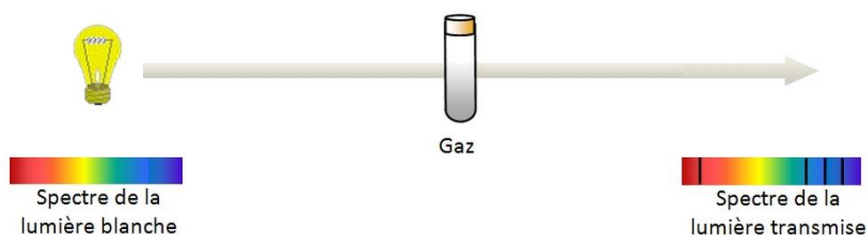
→ Spectre d'émission : si l'on fournit de l'énergie à la matière sous forme thermique ou par décharge électrique, la matière alors émet un spectre de raies sur fond noir.



→ Spectre absorption : si on a une source émettant un spectre continu de lumière et si on analyse cette lumière après la traversée d'un échantillon atomique non excité (par exemple sous forme de vapeur) on obtient un spectre discontinu de raies noires sur fond coloré.



Pour un même élément chimique, on se rend compte expérimentalement que les longueurs d'onde des spectres d'émission et absorption sont les mêmes, leurs valeurs sont caractéristiques de l'élément.



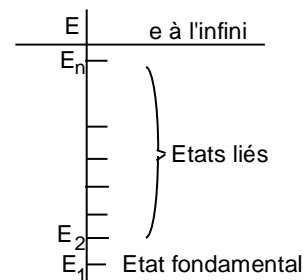
II.2.2. Energie d'un atome : interprétation des spectres.

• Toute la masse, ou presque, de l'atome est concentrée dans le noyau. Ce dernier étant très lourd peut être supposé immobile au centre de masse du système noyau-électrons.

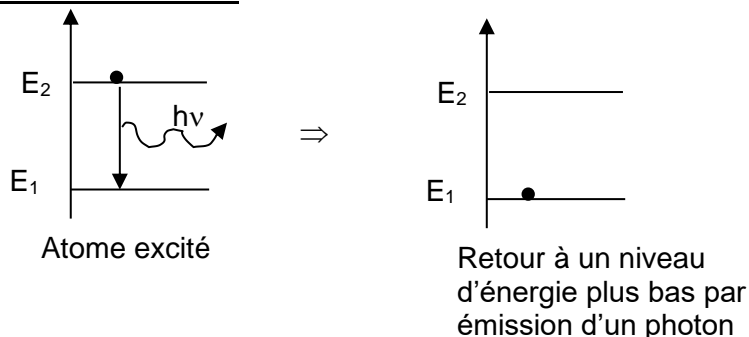
Les variations d'énergie d'un atome sont donc liées à celles des électrons. Soit E l'énergie de l'électron.

→ $E = 0$ il est au repos loin du noyau, hors de l'atome.

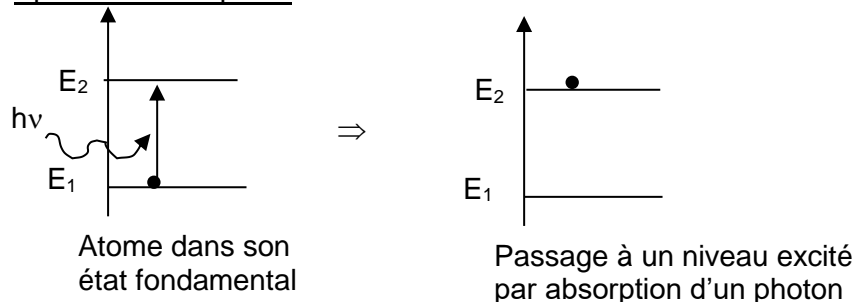
→ $E < 0$ il est sous l'influence du noyau (pour extraire un électron à l'atome il faut fournir de l'énergie $W + E = 0$)



• Spectre d'émission :



• Spectre d'absorption:



II.3. Exemple le spectre de l'atome d'hydrogène

III.3.1. Résultats, description.

- Lorsqu'on place un prisme (ou spectroscopie) derrière une lampe à hydrogène (gaz de H_2 soumis à une décharge électrique) on observe quatre raies visibles :



Les caractéristiques principales de ces raies d'émission, dites raies de **Balmer**, sont données dans le tableau suivant :

| Nom de la raie | Couleur | Longueur d'onde |
|----------------|---------|-----------------|
| H_α | Rouge | 656 nm |
| H_β | Bleu | 486 nm |
| H_γ | Indigo | 434 nm |
| H_δ | Violet | 410 nm |

La raie rouge à 656 nm est la plus intense, elle correspond à la couleur caractéristique des atomes d'hydrogène excités.

- Une étude un peu plus complète de ce spectre montre la présence de nombreuses raies d'émission dans les domaines ultra-violet et infra-rouge.

Dès 1865, J. Balmer montre que le nombre d'onde ($1/\lambda$) des radiations observées dans le domaine du visible sont proportionnelles à $\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$, pour $n = 3, 4, 5$ et 6 .

Puis ce résultat fut généralisé aux raies du spectre de l'hydrogène situées dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet.

Par la suite J.R. Rydberg propose la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ avec } R_H = 1.097\,970\,8\,10^7 \text{ m}^{-1}$$

Avec R_H constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène, n et p ($n < p$) deux entiers positifs et σ nombre d'onde de la transition.

III.3.2. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

La formule de Balmer puis celle de Rydberg suggère que les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène soient donnés par : $-\frac{E_0}{n^2}$

Suite à une excitation l'électron peut se trouver sur un niveau p supérieur, il va retourner sur un niveau n plus faible ($n < p \Rightarrow E_n < E_p$) avec émission d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν telle

que : $h\nu = h\frac{c}{\lambda} = E_p - E_n = -E_0 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$.

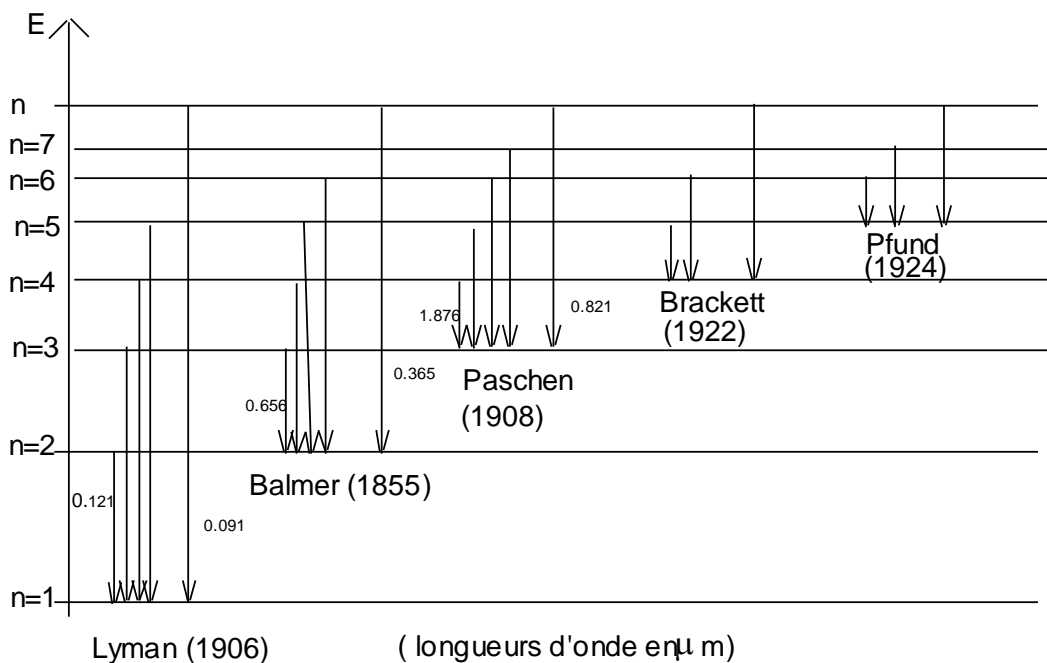
Si on fait intervenir le nombre d'onde : $\frac{1}{\lambda} = \sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ avec $R_H = \frac{E_0}{hc} = 1.097\,10^7 \text{ m}^{-1}$

III.3.3. Diagramme énergétique

L'état fondamental correspond à $n = 1$; tous les autres états bien que stationnaires sont des états excités.

Sur un axe vertical on reporte les différentes valeurs de l'énergie :

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}, E_2 = -3.39 \text{ eV}, E_3 = -1.51 \text{ eV} \dots$$



- Remarques

→ Le spectre d'absorption ne comprend que les raies de Lyman puisque l'échantillon traversé par la lumière est non excité, c'est à dire à l'état fondamental.

→ Les raies de la série de Balmer ont été les premières découvertes car elles se situent dans le visible.

- Energie d'ionisation.

Energie à fournir pour arracher un électron dans son état fondamental : $E_i = E_\infty - E_1 = E_0$.

| |
|-------------------------------|
| AT1 ATOMES ET ELEMENTS |
|-------------------------------|

| | |
|--|----------|
| <u>Historique :</u> | <u>1</u> |
| <u>I. Elément chimique</u> | <u>1</u> |
| <u>I.1. Définition</u> | <u>1</u> |
| <u>I.2. Les isotopes, les isobares</u> | <u>2</u> |
| <u>I.3. Caractéristique des composants de l'atome</u> | <u>3</u> |
| I.3.1 L'électron | 3 |
| I.3.2. Les nucléons | 3 |
| I.3.3. Dimensions. | 3 |
| <u>II. Interaction rayonnement matière</u> | <u>4</u> |
| <u>II.1. Présentation</u> | <u>4</u> |
| <u>II.2. Spectres atomiques</u> | <u>4</u> |
| II.2.1. Spectre d'émission, spectre absorption. | 5 |
| II.2.2. Energie d'un atome : interprétation des spectres. | 5 |
| <u>II.3. Exemple le spectre de l'atome d'hydrogène</u> | <u>6</u> |
| III.3.1. Résultats, description. | 6 |
| III.3.2. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. | 6 |
| III.3.3. Diagramme énergétique. | 7 |