



UE Atomistique CUPGE





Valérie Bouquet Maître de Conférences

rattachée à:

- à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) pour la recherche
 Equipe "Chimie du Solide et Matériaux"
 - Bat 10a (rez-de-chaussée, porte 43)
- à l'ESIR pour l'enseignement
 - CUPGE 1ère et 2ème année
 - Cycle ingénieur ESIR1, ESIR2 et ESIR3 spécialité Matériaux

E-mail: valerie.bouquet@univ-rennes.fr





UE Atomistique

- Cours 16h (10 créneaux d'1h30 + 1CC d'1h) V. Bouquet
 - → en général 1 créneau tous les lundis
 - → dernière séance le 23/10
- TD 22h (14 créneaux d'1h30 + 1CC de 2h) 2 groupes V. Bouquet / S. Chenu
 - → en général 1 créneau le vendredi
 - → dernière séance le 15/12
 - → poly de TD
- Contrôles continus:
 - ightarrow 1 CC (1h) le mardi 24/10 portant sur la $1^{
 m ere}$ partie du cours (L'atome)
 - → 1 CC (2h) le vendredi 22/12 portant sur l'ensemble du cours (partie 1: « L'atome « + partie 2 « Les liaisons chimiques »)

CSIF

UE Atomistique



<u>1ère partie</u>: L'atome

- Chap. I: Structure de l'atome- Chap. II: Les spectres atomiques

Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Bases de la mécanique quantique Les atomes polyélectroniques Tableau périodique - propriétés

2ème partie : Les liaisons chimiques

- Chap. IV:

- Chap. V:

- Chap. I: La liaison de covalence

Modèle de Lewis de la covalence

- Chap. II: Approche quantique de la liaison de covalence

Théorie de l'hybridation

- Chap. III : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

- Chap. V: La liaison ionique - les cristaux ioniques





<u>1^{ère} partie</u>: L'atome

- Chap. I: Structure de l'atome

- Chap. II: Les spectres atomiques

Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Bases de la mécanique quantique

- Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

- Chap. V : Tableau périodique - propriétés

5

Chap. I : Structure de l'atome

Un peu d'histoire :

Origine du mot « atome » : philosophes grecs (400 av J.C.)

Atome = a-tomos = insécable

<u>XVIIème et XVIIIème siècles</u>: premières théories atomiques, les atomes s'associent en molécules (Lavoisier, Dalton, ...)



<u>1869</u>: Mendeleïev introduit le tableau périodique des éléments (classement en fonction de la masse atomique)

1897 : découverte de l'électron premier modèle subatomique (Thomson)

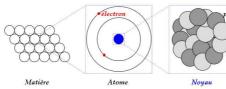


1912 : découverte du noyau Modèle de Rutherford (modèle planétaire)



Puis découverte de la physique quantique (Bohr, Sommerfeld,...)

Chap. I : Structure de l'atome



Modèle de l'atome : 1 noyau

1 cortège électronique

Noyau:

Z protons

chargé +e $(+e = 1.602 \times 10^{-19} C)$ diamètre ~ 10⁻¹⁴ m $m_n = 1,6727 \times 10^{-27} \text{ kg}$ N neutrons

neutre diamètre ~ 10⁻¹⁴ m $m_n = 1.6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$

A nucléons A = Z + N

La cohésion du noyau \Leftrightarrow forces nucléaires fortes (très courte portée) beaucoup plus fortes que les interactions électrostatiques et gravitationnelles

Cortège électronique : Z électrons

chargé -e $(-e = -1,602 \times 10^{-19} C)$ diamètre ~ 10⁻¹⁸ m $m_e = 9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$

gravitent à environ 1 Å (10⁻¹⁰ m) du noyau

Chap. I : Structure de l'atome

Symbole d'un atome X:



- X : symbole de l'élément chimique
- Z : numéro atomique, nombre de charges, nombre de protons
- A : nombre de masse, nombre de nucléons, A=Z+N
- N: nombre de neutrons

Exemple: ${}_{6}^{12}C$ ${}_{17}^{35}Cl$

- * L'atome est électriquement neutre
- * Quasiment toute la masse est concentrée dans le noyau
- * La matière est essentiellement constituée de vide

Chap. I : Structure de l'atome

Elément chimique :

Un élément chimique est caractérisé par Z uniquement

Son symbole est -X ou X

Exemple: 6C ou C

Atomes isobares: deux atomes de même A, mais avec un nombre de protons et de neutrons différents \Rightarrow nombre d'électrons différents

→ Ces atomes correspondent à 2 éléments chimiques différents

<u>Atomes isotopes</u>: deux atomes avec un même nombre de protons (Z) mais des nombres de neutrons différents \Rightarrow A différents

→ Ces atomes correspondent au même élément chimique

Exemple: ${}^{12}_{6}$ C ${}^{14}_{6}$ C

Rq. 1 : 118 éléments chimiques connus (92 naturels). A chaque élément peut être associé un grand nombre d'atomes isotopes : 1500 nucléides (300 naturels).

Rq. 2 : La masse d'un atome est trop faible et son diamètre trop petit pour que l'on puisse les comptabiliser un à un !

→ Unité de quantité de matière : la mole (symbole : mol)

Chap. I : Structure de l'atome

<u>Définition de la mole</u>: quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a de nombre d'atomes dans 12 g de carbone (${}_{6}^{12}C$), c'est à dire 6,02205×10²³ atomes.

On définit le nombre d'Avogadro (N_A) avec $N_A = 6,02205 \times 10^{23}$ mol⁻¹

Unité de masse atomique (u.m.a.):

1/12 de la masse d'un atome de carbone. 1 u.m.a. = 1,6606×10⁻²⁷ kg

<u>Élément</u>: mélange d'isotopes (i) dont les proportions (abondances naturelles isotopiques) restent constantes

Abondance naturelle isotopique (x_i) :

Pourcentage massique de l'isotope (i) dans l'élément naturel $\sum x_i = 1$

Masse molaire de l'élément (M):

$$M = \sum_{i} x_{i} M_{i}$$
 M_{i} : masse molaire de l'isotope i

Exemple: $X_{37CI} + X_{37CI} = 1$ et $M_{17CI} = M_{CI} = X_{35CI} \times M_{35CI} + X_{37CI} \times M_{37CI}$





Quelques exercices d'application sur la structure de l'atome...

11





<u>1^{ère} partie</u>: L'atome

- Chap. I : Structure de l'atome

- Chap. II: Les spectres atomiques

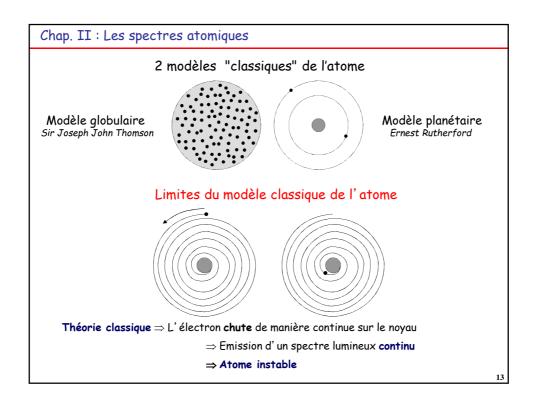
Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

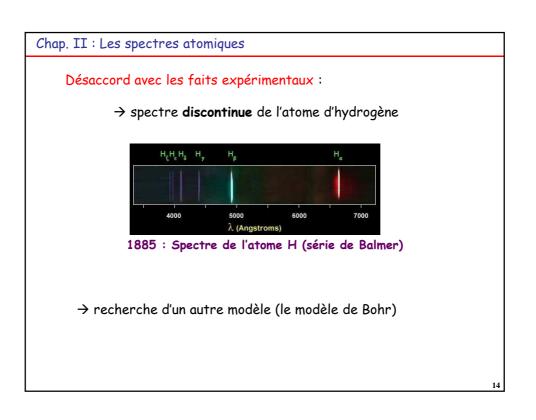
- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Bases de la mécanique quantique

- Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

- Chap. V : Tableau périodique - propriétés





II.1. Le rayonnement (la lumière)

Spectre visible

Lorsque de la lumière blanche (lumière solaire) traverse un prisme, elle est déviée et décomposée en diverses couleurs (cf. arc en ciel).



350 nm

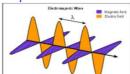
Le spectre visible s'étend progressivement du violet au rouge 800 nm

La lumière solaire donne un spectre continu

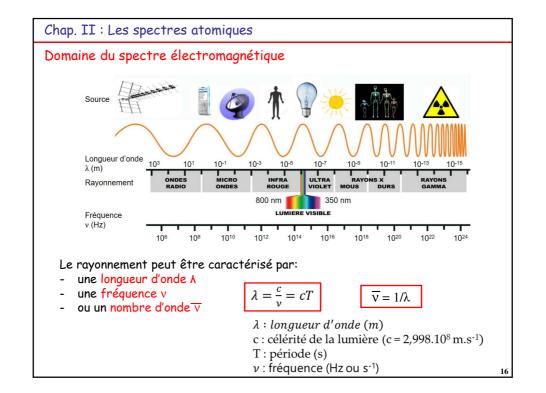
II.1.a. Nature ondulatoire (onde)

Les ondes lumineuses font partie des ondes électromagnétiques:

- → Propagation d'1 champ électrique E + champ magnétique B
 - orthogonaux entre eux
 - en phase
 - se propagent dans la même direction



1.5



Théorie ondulatoire développée par Maxwell (fin XIXème)

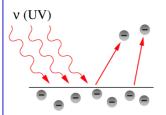
→ explique la plupart des phénomènes optiques liés aux ondes

(réflexion, réfraction, interférences, diffraction...)

mais n'explique pas certains phénomènes tels que le rayonnement du corps noir et l'effet photoélectrique!!!

(Le corps noir est un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre. Il n'est fait aucune autre hypothèse sur la nature de l'objet.)

Effet photoélectrique



- Une enceinte sous-vide
- Deux électrodes entre lesquelles on peut faire varier la Différence De Potentiel (DDP) et mesurer l'intensité du courant.

Observation: sous un rayonnement lumineux, des électrons sont arrachés et un courant passe si la fréquence du rayonnement incident est supérieure à un certain seuil!

→ Besoin d'une description discontinue, « corpusculaire » du rayonnement

__

Chap. II: Les spectres atomiques

II.1.b. Nature corpusculaire (particule)

Théorie des quanta (1900 - Planck)

Pour un rayonnement monochromatique de fréquence v, le quantum d'énergie E est donné par :

$$E = h v = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar \omega$$

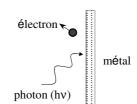


 ω : pulsation $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ $1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$

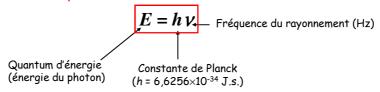
L'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée

Effet photoélectrique (1905 - Einstein)

La lumière est constituée de grains (corpuscules ou particules): des photons de masse et de charge nulles



Théorie des quantas:



$$E = h \times v = \frac{hc}{\lambda} = h \times c \times \bar{v} \text{ avec } \bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \text{nombre d'onde}(\text{cm}^{-1} \text{ ou m}^{-1})$$

Les échanges entre la matière et le rayonnement sont quantifiés

L'énergie échangée ne peut être inférieure à hv (on ne coupe pas un photon en morceaux...)

Toute énergie échangée est un multiple entier de hv (nombre entier de photons...)

19

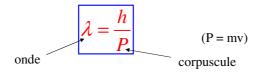
Chap. II: Les spectres atomiques

II.1.c. <u>Dualité onde-corpuscule, relation de De Broglie</u>

La nature de la lumière est duale - à la fois onde et particule!

Hypothèse de Louis De Broglie (1924) : la dualité onde-corpuscule s'applique également à la matière (électrons...)

 \rightarrow A toute particule (photon, mais aussi électron,...) de quantité de mouvement P, est associée une onde de longueur d'onde λ vérifiant la relation :



Dualité onde-corpuscule quelque soit la particule:

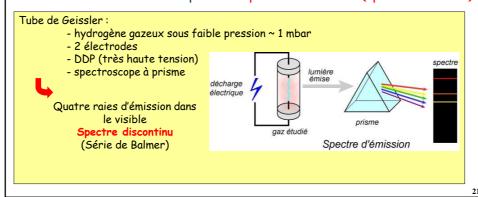
→ base de la mécanique quantique

II.2. Spectre de l'atome d'hydrogène

Les spectres atomiques sont de deux types :

- spectres d'absorption : observé quand on excite la matière
- spectres d'émission : observé quand la matière se désexcite

Les radiations émises par un gaz (\underline{ex} . H_2) soumis à une décharge électrique sont constituées de raies séparées : spectre discontinu (spectre de raies).



Chap. II: Les spectres atomiques

Spectre de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'hydrogène présente des raies aux longueurs d'onde : 410,1 - 434,0 - 486,1 et 656,3 nm dans le domaine du visible mais aussi d'autres dans les domaines UV et IR.



Spectre de l'atome d'hydrogène

Observation et étude expérimentale des spectres :

→ recherche d'une relation empirique qui permet de rendre compte des phénomènes observés (la longueur d'onde des raies d'émission).

Série de Balmer : n = 2 et p > 2

$$\overline{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



Généralisation

n et p entiers p > n

Formule de Ritz (1908):

$$\overline{V} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

 R_H : constante de Rydberg (relative à l'hydrogène) R_H = 1,096775.10⁷ m⁻¹

22

Chap. II: Les spectres atomiques

Spectre de l'atome d'hydrogène

| Série | 1916 Lyman | 1885 Balmer | 1908 Paschen | 1922 Bracket | 1924 Pfund |
|---------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| р | 2, 3, 4, | 3, 4, 5, | 4, 5, 6, | 5, 6, 7, | 6, 7, 8, |
| domaine | UV Iointain | Visible | Proche IR | IR | IR lointain |

Formule de Ritz (1908) :

$$\overline{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

n et p entiers p > n

Formule de Ritz = formule empirique (aucune base théorique)

→ Niels Bohr fournit la première interprétation en 1913

II.2. L'atome de Bohr (interprétation théorique)

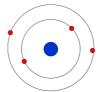
Niels Bohr introduit deux postulats :

- a) l'électron n'émet pas de lumière tant qu'il demeure sur certaines trajectoires (orbites) privilégiées d'énergie donnée = états stationnaires (orbites stationnaires circulaires)
- b) l'électron ne peut passer que d'une orbite stationnaire à une autre, d'un niveau d'énergie supérieur (inférieur) à un niveau d'énergie inférieur (supérieur).



Restriction du mouvement de l'électron

L'électron ne peut décrire que certaines trajectoires d'énergie circulaires, de rayons bien définis, autour du noyau : orbites stationnaires circulaires



Passage d'un niveau à un autre par échange d'énergie

Niveau inf \rightarrow niveau sup : absorption Niveau sup \rightarrow niveau inf : émission

25

Chap. II: Les spectres atomiques

Bohr applique à cet échange entre matière et énergie la théorie des quanta de Planck:

$$E_n - E_n = hv$$

Si
$$E_p$$
> E_n $E_p \rightarrow E_n$: fréquence v émise $E_n \rightarrow E_p$: fréquence v absorbée

→ transition discontinue, sous forme de quanta d'énergie

A partir de cette hypothèse (et de la mécanique classique) Bohr montre :

- → Rayon de l'orbite et l'énergie de l'atome sont quantifiés par n
 - ${\bf n}$: nombre quantique principal
 - = niveau (couche) énergétique
 - = nbre entier

$$E_n = -\frac{A}{n^2} \text{ avec } A = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$

 $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} = 52.9 \, pm$ $= 0.529 \, \text{A}$

 $A = 21,79 \times 10^{-19} J \rightarrow Unité d'énergie très mal adaptée!$

$$E_n = -\frac{A}{n^2}$$
 avec $A = \frac{m_0 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$ (n:nombre quantique principal)

A = 21,79×10^-19 J \rightarrow Unité d'énergie très mal adaptée !

Electron Volt (eV): 1 eV =1,602×10-19J



$$E_n = -\frac{13.6}{p^2}$$
 eV pour l'atome d'hydrogène

n définit la couche énergétique sur laquelle se trouve l'e⁻ → Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

25

Chap. II: Les spectres atomiques

Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

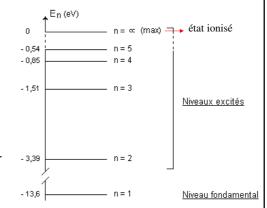
$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$
 avec n entier

n définit la couche énergétique sur laquelle se trouve l'e-

 $n \to \infty$ alors $r \to \infty$ \Rightarrow l'électron n'est plus lié au noyau

Énergie d'ionisation = énergie à fournir pour arracher l'e-

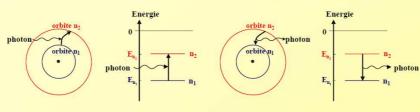
$$E_i = E_{\infty} - E_1 = 13,6 \text{ eV}$$



Interprétation du spectre discontinu de l'atome

Absorption d'un photon

Emission d'un photon



$$\Delta E = h v_{n1 \to n2} = h \frac{c}{\lambda_{n1 \to n2}} = E_{n2} - E_{n1}$$

$$\Delta E = h \nu_{n2 \to n1} = h \frac{c}{\lambda} = |E_{n1} - E_{n2}|$$

Pour l'absorption d'un photon, c'est-à-dire le passage de l'atome d'un niveau d'énergie E_{n1} à un niveau d'énergie E_{n2} supérieur en énergie, il faut apporter l'énergie correspondant exactement à la différence $\Delta E = E_{n2} - E_{n1}$.

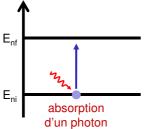
Une transition électronique d'une orbite (d'un niveau) vers une autre se fait par un saut qui est accompagné de l'absorption ou de l'émission d'un photon

•

Chap. II: Les spectres atomiques

Phénomène d'absorption

énergie



On fournit de l'énergie à l'atome (= l'atome gagne de l'énergie)

Variation d'énergie ∆E

 ΔE = énergie niveau final – énergie niveau initial $\Delta E = E_{nf} - E_{ni}$ $\Delta E > 0$

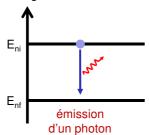
 $\Delta E = E_{\text{photon absorbé}}$

L'atome H se retrouvera systématiquement dans un état final qui correspondra à un état excité.

Remarques : l'état initial peut correspondre à l'état de plus basse énergie (état fondamental) ou bien à un état déjà excité

Phénomène d'émission

énergie



L'atome restitue de l'énergie (= l'atome perd de l'énergie).

Variation d'énergie ∆E

 $\Delta E =$ énergie niveau final - énergie niveau initial

$$\Delta E = E_{nf} - E_{ni}$$

$$\Delta E < 0$$

 $|\Delta E| = E_{\text{photon \'emis}}$

L'état initial correspondra systématiquement à un état excité. L'état final correspondra systématiquement à un état de plus basse énergie.

Remarque : l'état initial peut correspondre à l'état ionisé

31

Chap. II: Les spectres atomiques

Remarques

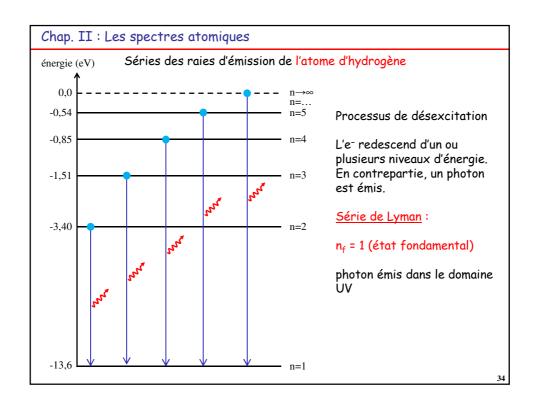
Le quantum d'énergie est une grandeur toujours positive, il correspond à la valeur absolue de la quantité ΔE , quel que soit le cas étudié (absorption ou émission).

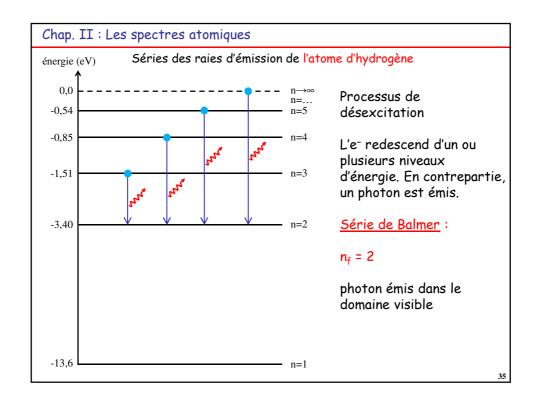


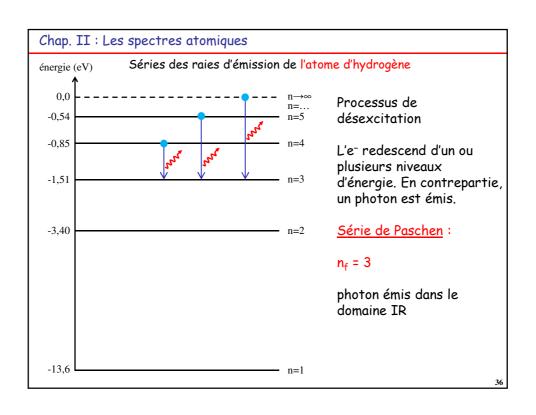
Les fréquences $(\nu_{ni\to nf} \ {\rm et} \ \nu_{nf\to ni})$ et les longueurs d'onde $(\lambda_{ni\to nf} \ {\rm et} \ \lambda_{nf\to ni})$ sont toujours positives et strictement équivalentes.

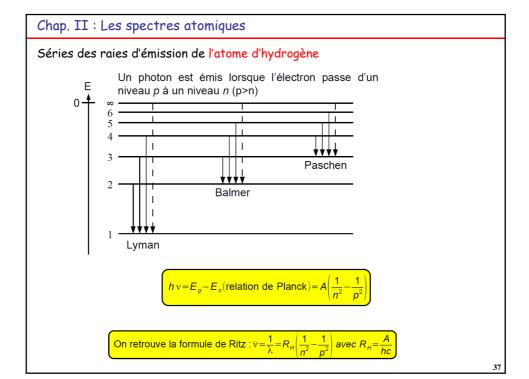
$$E_{nf}-E_{ni}=|E_{nf}-E_{ni}|=|\Delta E|=E_{photon}=h.\nu=\frac{h.\,c.}{\lambda}>0$$
 absorption
$$\underset{\text{dans le cas de l'absorption ou émission d'un seul photon}}{\text{dans le cas de l'absorption ou émission d'un seul photon}}$$

Chap. II: Les spectres atomiques Séries des raies d'émission de l'atome d'hydrogène Lyman niveau final domaine du spectre série électromagnétique n_f Balmer 1 ultraviolet Lyman 2 visible Balmer Paschen 3 Paschen infrarouge 4 Bracket infrarouge Bracket Pfund 5 infrarouge Remarque: chaque transition électronique est accompagnée de l'émission d'un photon (non représenté sur la figure).







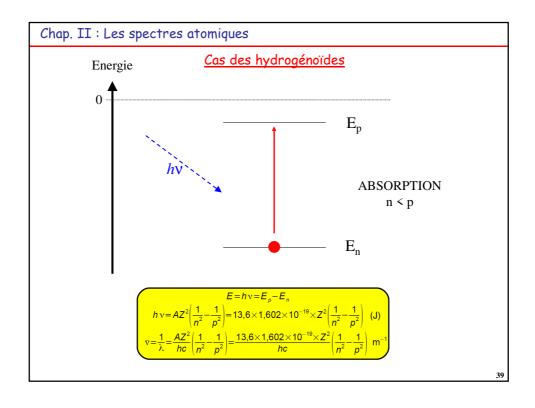


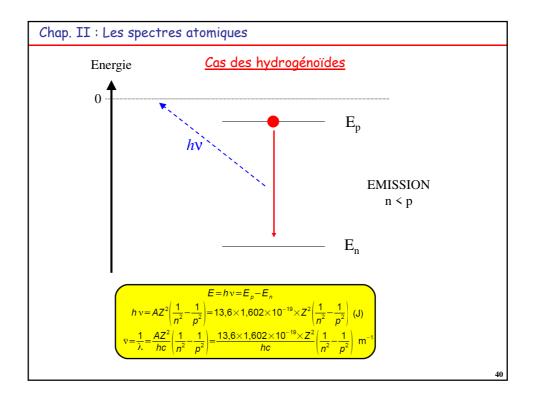
Cas des hydrogénoïdes

<u>Système</u> hydrogénoïde: ayant **un seul électron** (ex: les ions ions He⁺, Li²⁺, Be³⁺ ...et bien sur l'atome d'hydrogène)

Théorie de Bohr : elle s'applique aux hydrogénoïdes

$$\left[E_n = -\frac{AZ^2}{n^2}(J) \text{ ou } E_n = -\frac{13.6Z^2}{n^2}(eV) \text{ avec } Z : \text{numéro atomique}\right]$$





Limites du modèle de Bohr

- Le modèle de Bohr permet d'expliquer les spectres atomiques expérimentaux (spectres discontinus).
- Mais ce modèle n'est valable que pour un atome H ou un ion hydrogénoïde (un seul électron et Z charges positives).

Des faits expérimentaux ont montré l'insuffisance de la mécanique classique pour décrire les phénomènes qui interviennent au niveau atomique.

4

Chap. II: Les spectres atomiques

Points essentiels:

- Savoir de quoi est constitué un atome.
- Maîtriser un vocabulaire bien précis : ne pas confondre atome, élément chimique, isotope...
- Calculer la composition isotopique d'un élément naturel, connaissant sa masse atomique et celles de ses isotopes.
- Comprendre que les niveaux d'énergie d'un atome sont quantifiés.
- Maîtriser les notions d'absorption et d'émission.
- Calculer la fréquence d'un photon émis (ou absorbé) lors d'une transition électronique.

| Chap. II : Les spectres atomiques | | | | | |
|---|----|--|--|--|--|
| Quelques exercices d'application sur les spectres atomiques | | | | | |
| | 43 | | | | |