

Qui dit spectre dit rayonnement !

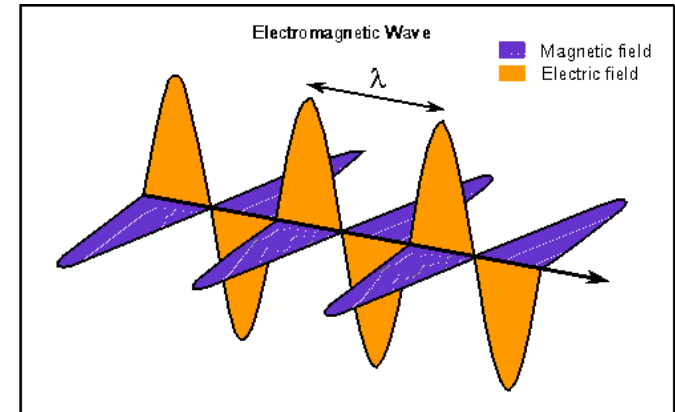
II.1. Le rayonnement (la lumière)

La lumière c'est une onde ou une particule ???

II.1.a. Nature ondulatoire (onde)

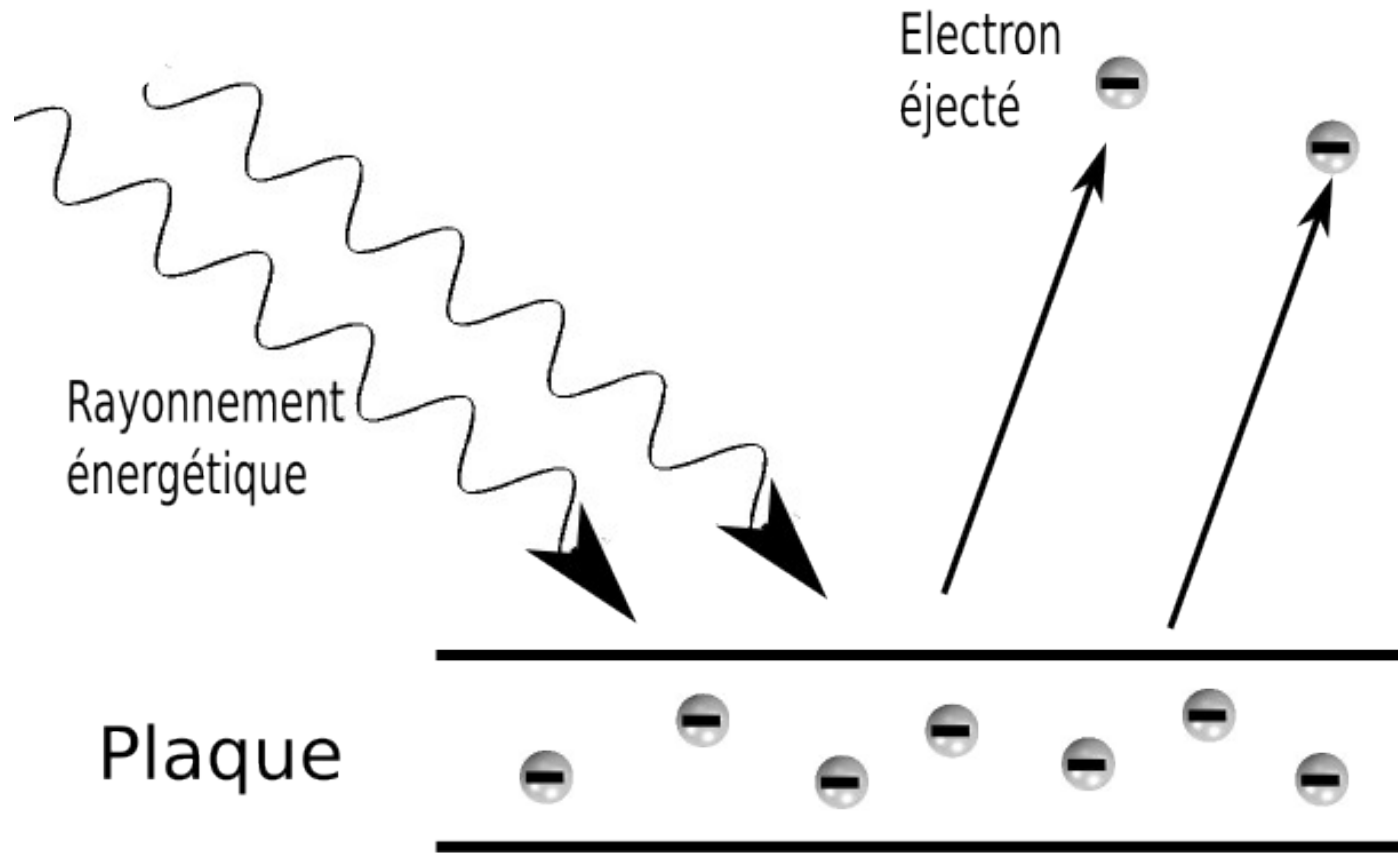
Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques :

champ électrique \vec{E} + champ magnétique \vec{B}



Théorie de Maxwell (fin 19^{ème}) explique la plupart des phénomènes : réflexion, réfraction, interférences, diffraction, ...

!!! Mais n'explique pas l'effet photoélectrique !!!

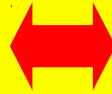


Des électrons sont éjectés si la fréquence du rayonnement incident est supérieure à un certain seuil !!!

II.1.b. Nature corpusculaire (particule)

Effet photoélectrique  Théorie des quanta (Planck, 1900 ; Einstein, 1905)

L'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée



« grain » de rayonnement
ou photon
(nom donné à la particule)

Quantum d'énergie
(énergie du photon)

$$E = h \times \nu$$

Fréquence du rayonnement (Hz)

Constante de Planck
($h = 6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.)

Le photon est une particule sans masse propre

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

Chap. II : Les spectres atomiques

Les échanges entre la matière et le rayonnement sont quantifiés



L'énergie échangée **ne peut être inférieure à $h\nu$**
(on ne coupe pas un photon en morceaux...)

toute énergie échangée est un **multiple entier de $h\nu$**
(nombre entier de photons...)

II.1.b. Dualité onde-corpuscule, relation de De Broglie

Ces deux aspects sont complémentaires. L'explication d'un phénomène fait appel à l'un ou l'autre de ces deux aspects (ondulatoire ou corpusculaire).

Louis De Broglie (1924) : A **toute particule** (photon, mais aussi électron,...) de quantité de mouvement P , est associée **une onde** de longueur d'onde λ vérifiant la relation :

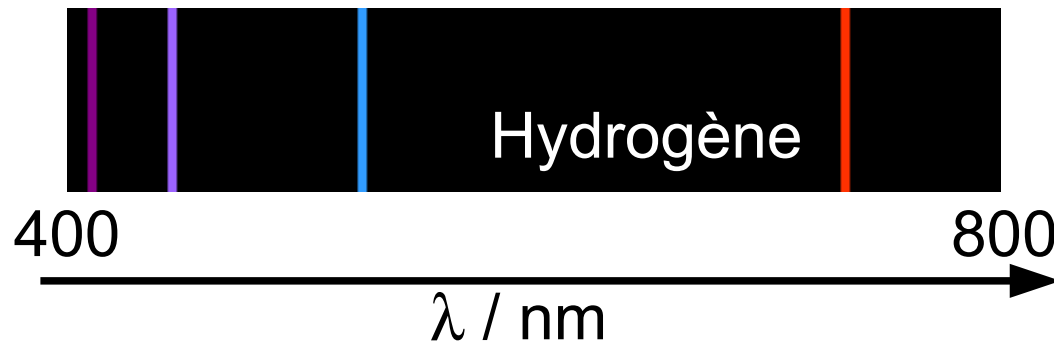
$$\lambda = \frac{h}{P}$$

II.2. Spectre de l'atome d'hydrogène

Les spectres atomiques sont de deux types : **absorption** et **émission**.

Spectres d'absorption : La lumière traverse un échantillon (dans son état fondamental) et on observe à l'issue de cette traversée un **spectre** d'absorption.

Spectres d'émission : On excite la matière qui émet, pour retourner à son état stable, une lumière.



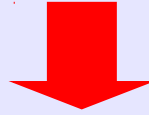
Quatre raies d'émission
dans le visible
Spectre discontinu
(Série de Balmer)



Spectre continu

II.2.a. Classification des spectres (émission)

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).

i. Constante de Rydberg

Série de Balmer : $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ p entier > 2

R_H : constante de Rydberg
(relative à l'hydrogène)

$$R_H = 1,096775 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

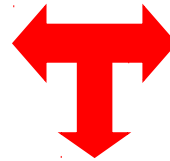
ii. Formule de Ritz

La relation de Balmer a été généralisée par Ritz en 1908 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \begin{array}{l} n \text{ et } p \in \mathbb{N} \\ p > n \end{array}$$

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

Formule de Ritz



Formule empirique

!!!Aucune base théorique!!!

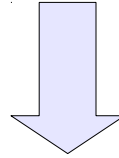
II.2.b. Interprétation

Échec de la physique classique



Niels Bohr fournit la première interprétation en 1913

L'élaboration d'une théorie nécessite le choix d'un modèle



On représente le phénomène étudié par une image qui permet de le traduire sous forme mathématique

⇔ on « *mathématise* » le problème

- choix d'un modèle censé représenter le problème
- développement mathématique (calculs) pour aboutir à des grandeurs physiquement mesurables
- confronter le résultat théorique avec l'expérience
- si le modèle concorde alors c'est qu'il est bon !!!
- sinon il faut l'affiner ou en trouver un plus perfectionné

Chap. II : Les spectres atomiques

Atome d'hydrogène

=

un noyau (un proton) autour duquel se déplace un électron.

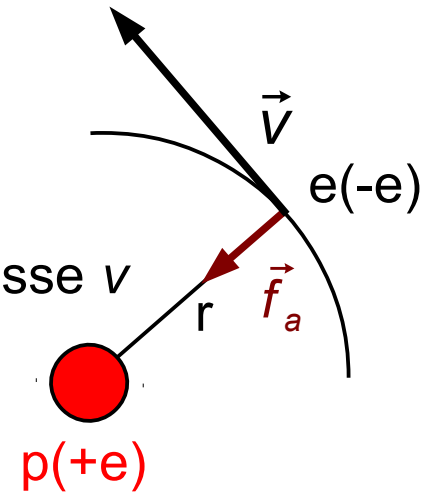
Modèle de Rutherford :

- Trajectoire : loi de Coulomb $f_a = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2}$

→ A l'équilibre : mouvement circulaire et uniforme à la vitesse v

- Énergie : $E_T = E_c + E_p$ $E_c = \frac{1}{4}mv^2$, $E_{pot} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

→ Equipartition des énergies : spectre continu



Niels Bohr introduit deux postulats :

a) l'électron n'émet pas de lumière tant qu'il demeure sur certaines orbitales privilégiées (stationnaires) d'énergie donnée.

b) l'électron ne peut passer que d'une orbitale stationnaire à une autre, d'un niveau d'énergie supérieur (inférieur) à un niveau d'énergie inférieur (supérieur).

→ transition discontinue, sous forme de quantum d'énergie

↳ A partir de cette hypothèse (et de la mécanique classique)

Bohr montre :

$$E_n = -\frac{A}{n^2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{m_0 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \quad (n: \text{nombre quantique principal})$$

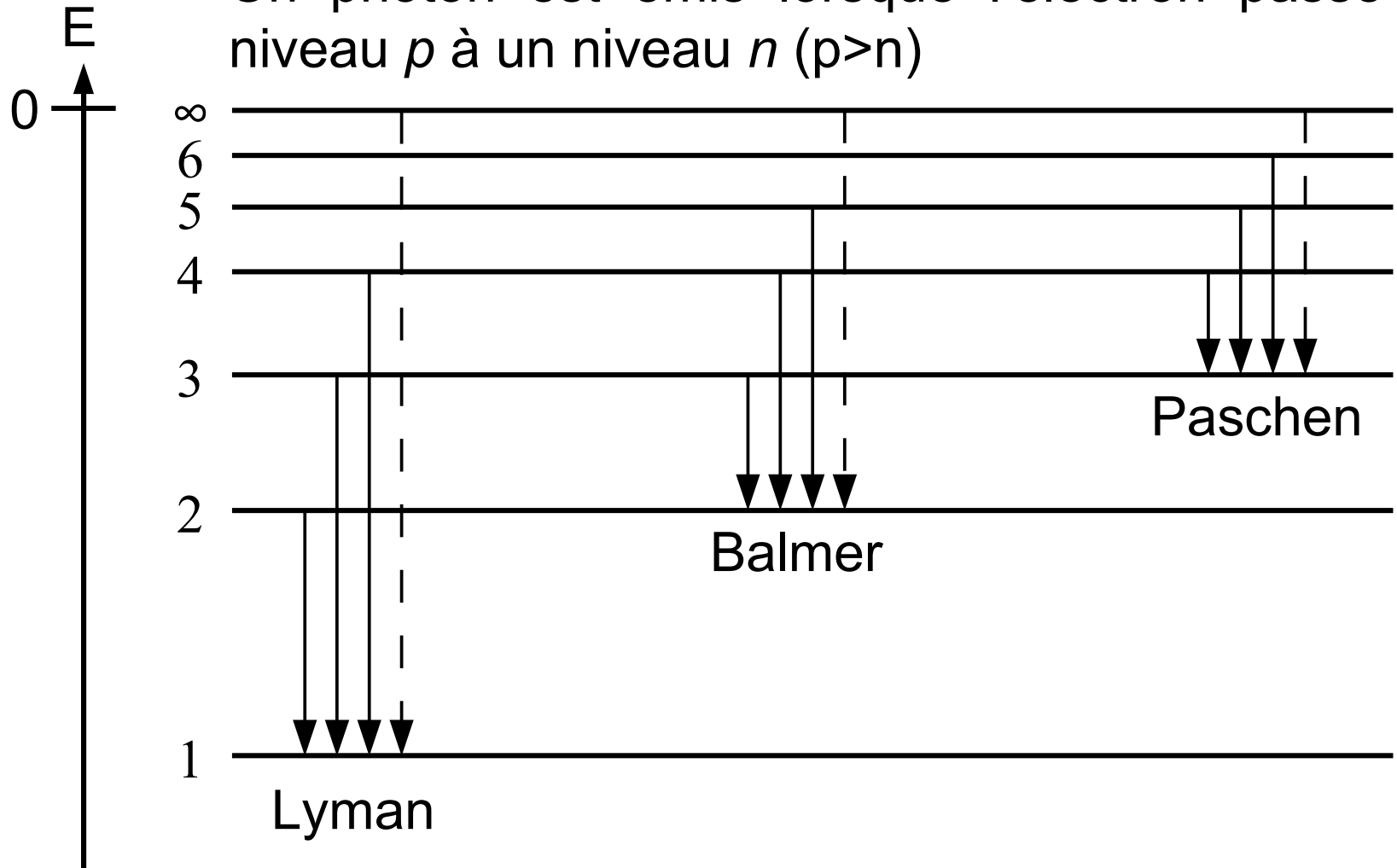
$A = 21,79 \times 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow$ Unité d'énergie très mal adaptée !



Électron Volt (eV) : $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad \text{pour l'atome d'hydrogène}$$

Un photon est émis lorsque l'électron passe d'un niveau p à un niveau n ($p > n$)



$$h\nu = E_p - E_n \text{ (relation de Planck)} = A \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Conséquences

On retrouve la formule de Ritz : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ avec $R_H = \frac{A}{hc}$

Énergie d'ionisation :

$n \rightarrow \infty$ alors $r \rightarrow \infty \Leftrightarrow$ l'électron n'est plus lié au noyau

Energie d'ionisation : $E_i = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV}$

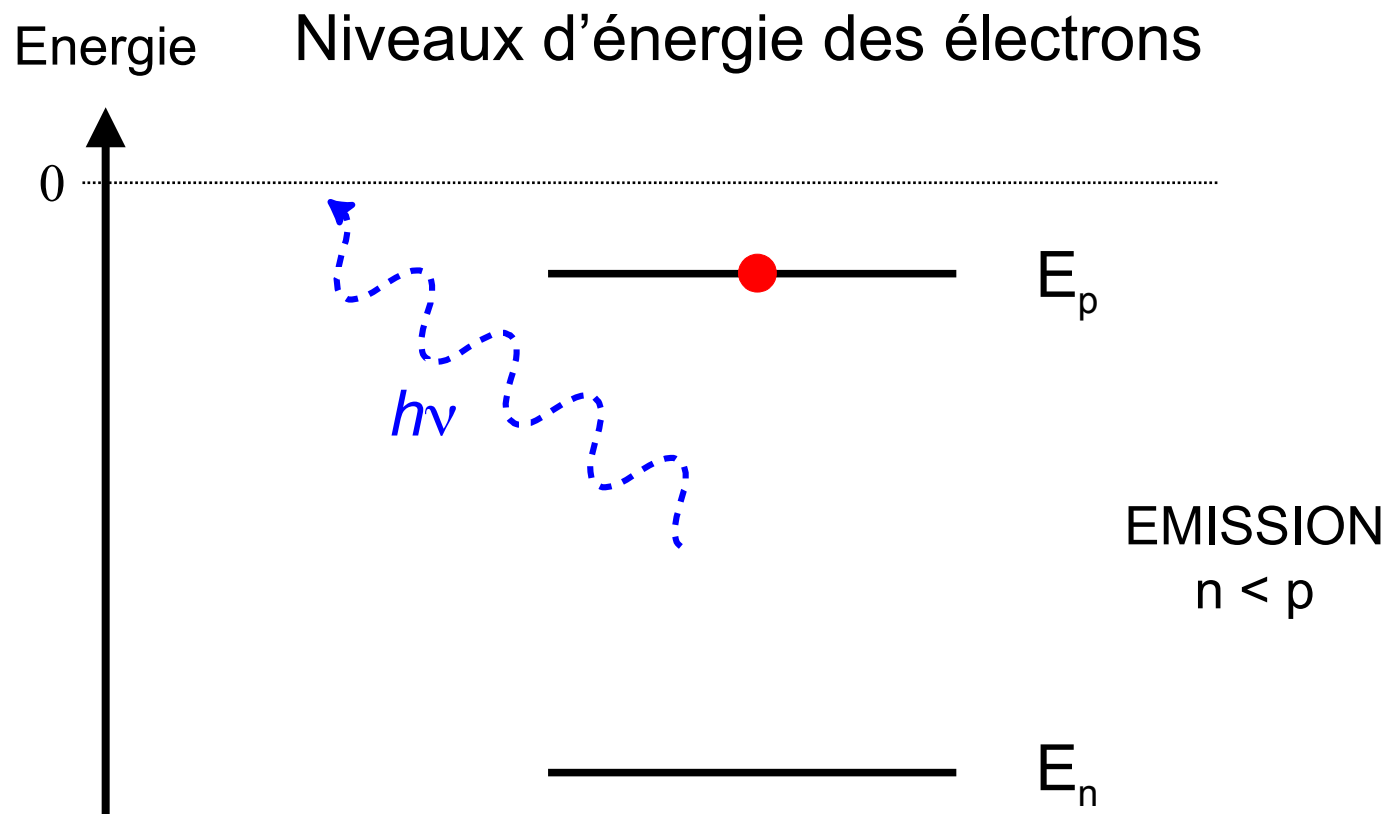
Cas des hydrogénoïdes

Définition : **hydrogénoïde** = édifice monoatomique possédant **un seul électron**

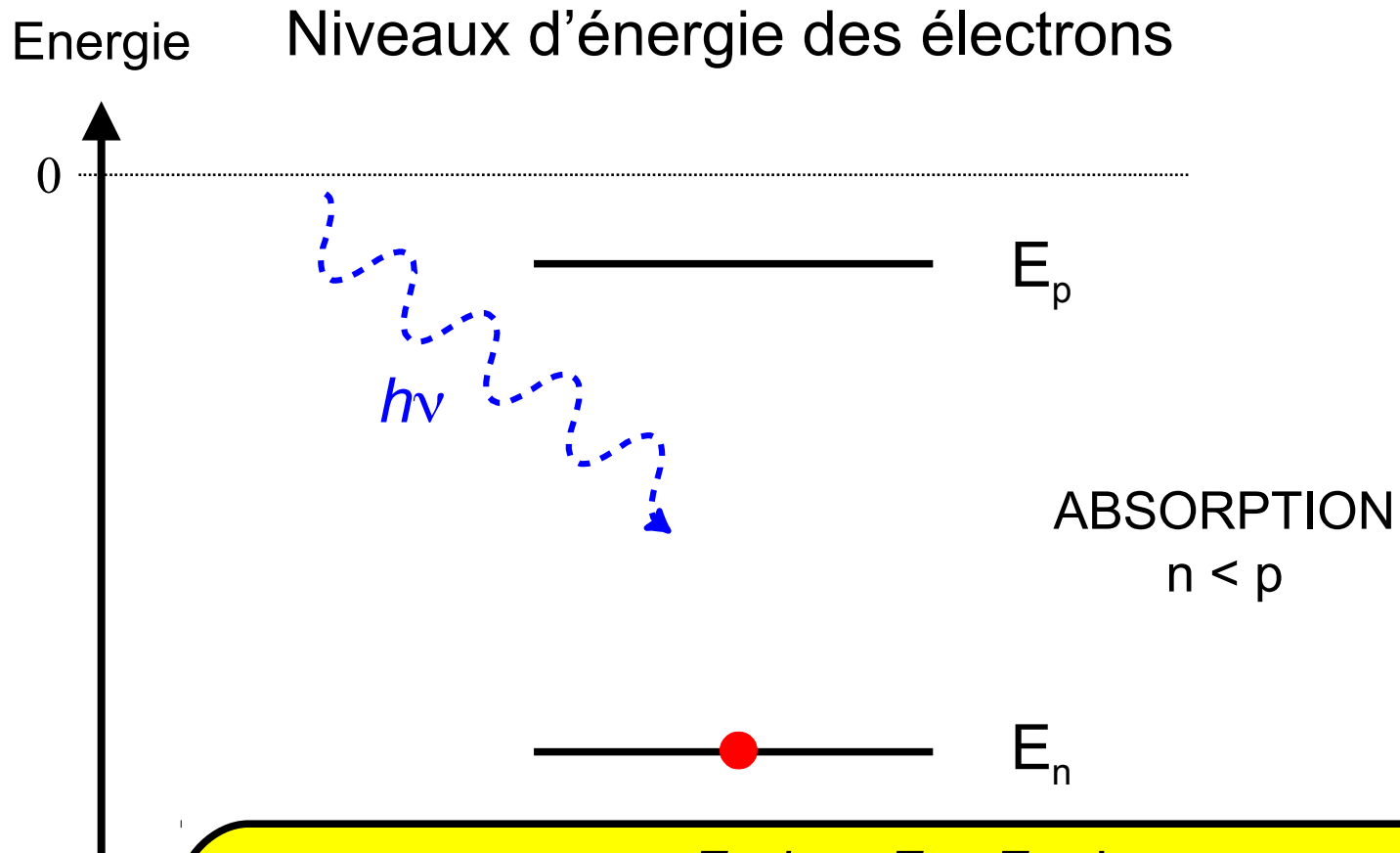
Ex : ions He^+ , Li^{2+} et H bien sûr

Théorie de Bohr : elle s'applique aux hydrogénoïdes

$E_n = -\frac{AZ^2}{n^2} (\text{J})$ ou $E_n = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} (\text{eV})$ avec Z : numéro atomique



$$E = h\nu = E_p - E_n \text{ J}$$
$$h\nu = AZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = 13,6 \times 1,602 \times 10^{-19} \times Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ J}$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{AZ^2}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = \frac{13,6 \times 1,602 \times 10^{-19} \times Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ m}^{-1}$$



$$E = h\nu = E_p - E_n \text{ J}$$

$$h\nu = AZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = 13,6 \times 1,602 \times 10^{-19} \times Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ J}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{AZ^2}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = \frac{13,6 \times 1,602 \times 10^{-19} \times Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ m}^{-1}$$