

CHAPITRE IV : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

IV.1. STRUCTURE ONDULATOIRE DE LA LUMIÈRE

La lumière est une onde plane électromagnétique progressive (champ électrique et champ magnétique dépendant de l'espace et du temps). Ces vecteurs, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation (FIG. 1). Le rayonnement lumineux est caractérisé par :

– Son énergie E (en J)

– Sa longueur d'onde λ (en m). On utilise parallèlement le nombre d'onde σ , défini par :

$$\sigma = 1/\lambda \text{ et exprimé en m}^{-1}.$$

– Sa période T (en s). On utilise parallèlement la fréquence ν de l'onde, définie par :

$$\nu = 1/T \text{ et exprimée en hertz (Hz) lorsque } T \text{ est exprimée en secondes.}$$

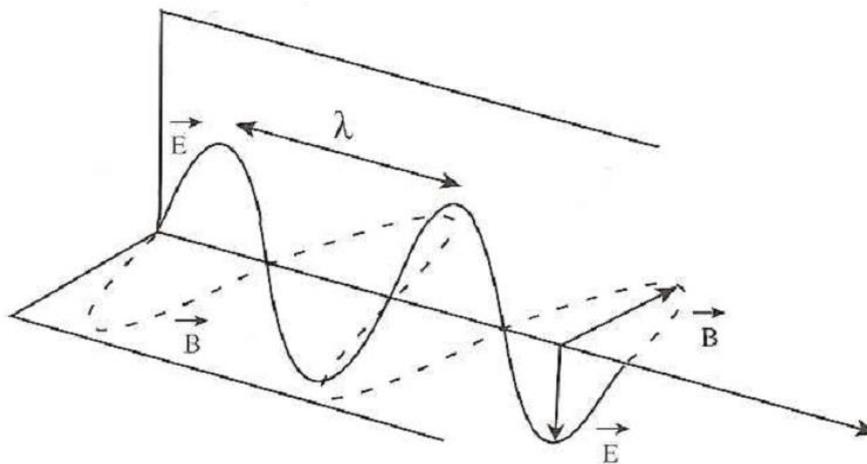


FIG. 1 : Caractère ondulatoire de la lumière

Retenons les relations suivantes, liant énergie d'un rayonnement lumineux, fréquence, période et longueur d'onde :

$$E = h \cdot \nu$$

$$\lambda = c \cdot T = c / \nu \quad \text{par conséquent : } E = hc / \lambda \quad h: \text{ constante de plank} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$$

La nature même du rayonnement électromagnétique dépend de la longueur d'onde (et donc de l'énergie véhiculée), on retiendra le résultat important suivant : le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (lumière bleue) et 750 nm (lumière rouge). Rappelons, ci-dessous, en (FIG. 2), le spectre électromagnétique (nature du rayonnement en fonction de la longueur d'onde).

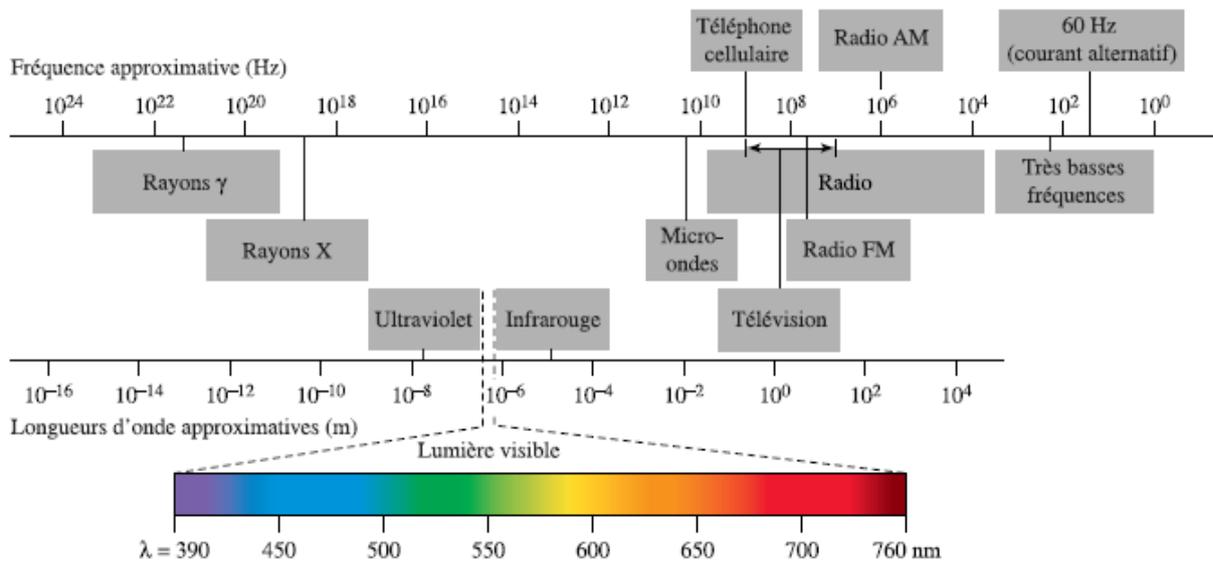
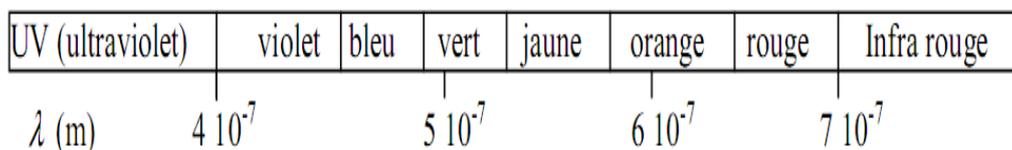


FIG. 2 : Domaines du spectre électromagnétique

IV.2. SPECTRE VISIBLE DE LA LUMIERE

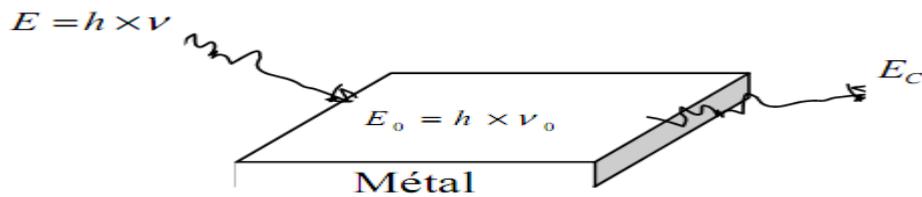
Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétique. Aussi il est la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible, la couleur de la lumière observée dépend de la fréquence ou de l'intervalle de fréquence. Le spectre visible va du rouge au violet. Le schéma suivant mettra en évidence les relations entre couleur, λ et ν .



IV.3. EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

D'après EINSTEIN la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie E qui est égale au produit de deux termes : la constante de PLANCK et la fréquence de la radiation : $E = h \nu$.

Expérience : Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence seuil ν_0 , le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons. $E_C = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$



Remarques :

- 1- Seule la lumière de fréquence $\nu \geq \nu_0$ détermine une émission d'électrons ;
- 2- Si un photon d'énergie $(E = h \nu) \geq (E_0 = h \nu_0)$ est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique maximale :

$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$

IV.4. SPECTRE D'ÉMISSION DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

Expérience :

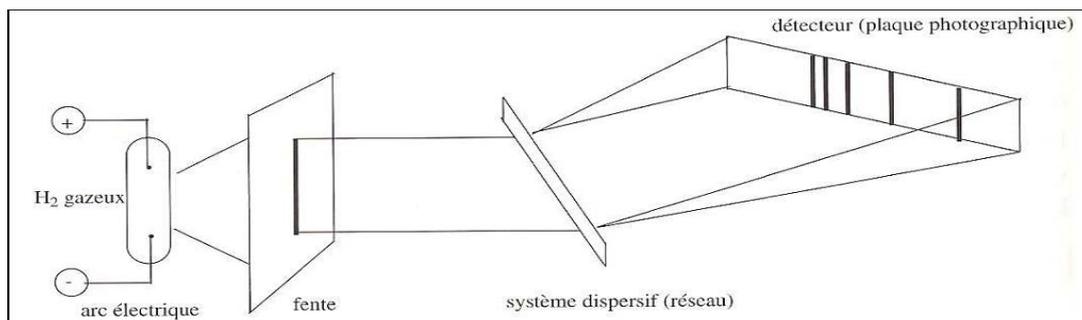
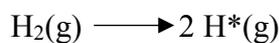
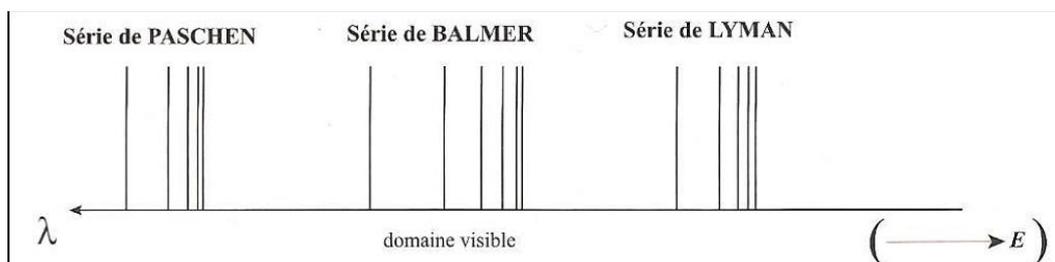


FIG. 3 : Dispositif expérimental pour le spectre de l'atome d'hydrogène.

Pour obtenir le spectre d'émission des atomes d'hydrogène, un échantillon de molécules de dihydrogène gazeux excitées par des décharges électriques conduisant à la rupture de la liaison et à la formation d'atomes d'hydrogène dans un état excité, selon la réaction suivante :



On observe alors une émission de photons, dont on peut analyser le spectre (distribution des longueurs d'ondes émises), à l'aide d'un système optique dispersif (réseau, prisme) :



On observe alors des raies lumineuses dans le spectre d'émission qui se trouvent dans les domaines de l'ultraviolet (UV), du visible et de l'infrarouge (IR). On observe d'ailleurs uniquement 4 raies dans le visible ($n=2$; $n'=3, 4, 5$ ou 6). Ces séries de raies portent le nom de leur inventeur et sont caractérisées par leur nombre d'onde vérifiant :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Où n' et n sont des entiers naturels différents de 0 tels que $n' > n$ et R_H est la constante de Rydberg relative à l'atome d'hydrogène. $R_H = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$.

Les premières raies spectrales de l'hydrogène que l'on ait étudiées sont situées dans le domaine visible du spectre, bien qu'elles aillent en se resserrant vers une limite située dans le proche ultraviolet.

Cette série de raies s'appelle la "série de Balmer", du nom du physicien suisse ayant découvert la loi qui régit l'espacement en longueurs d'onde des raies. Les premières raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie, $H\alpha$ a la longueur d'onde 656,2 nm elle est donc rouge ; la seconde, $H\beta$, est bleue à 486,1 nm, la troisième, $H\gamma$ est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite.

Les dernières sont très rapprochées ; il n'y a plus de raies pour des longueurs d'onde plus courtes que 364,6 nm. Cette longueur d'onde limite est la "limite de la série de Balmer".

IV.5. HYPOTHÈSES

Quelles hypothèses peut-on faire à partir de ces données expérimentales ?

1. l'atome H non irradié est dans un état stable (pas d'émission) d'énergie E_1 (état fondamental).
2. sous excitation, par exemple par absorption d'un photon, il va passer dans un état d'énergie plus élevé $E_i > E_1$.

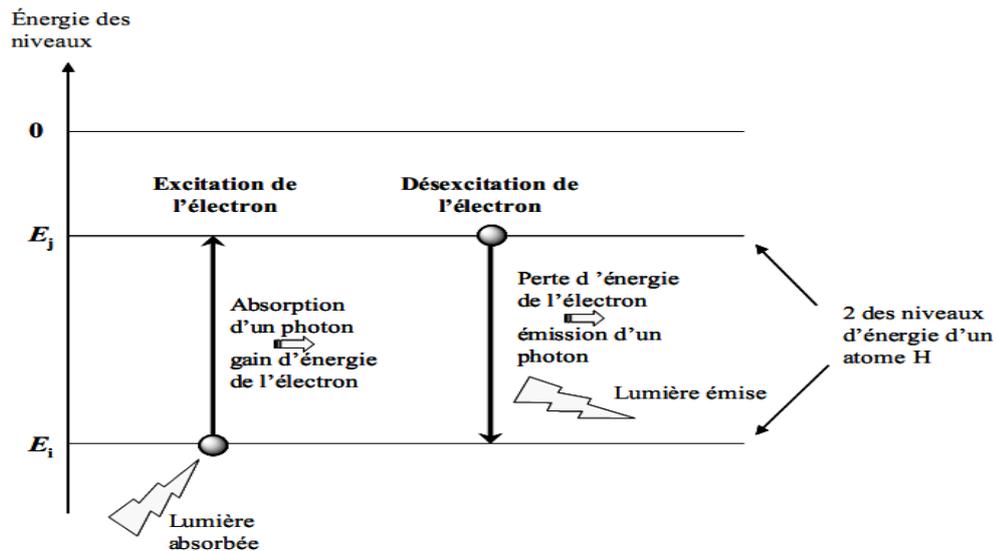
E_i correspond à un état excité, instable et donc d'une durée de vie limitée. L'atome H va retourner à l'état fondamental en émettant un rayonnement de fréquence ν :

$$\nu = \frac{E_i - E_1}{h}$$

Ce retour à l'état fondamental peut se faire en une ou plusieurs étapes.

Expérimentalement, seules certaines valeurs de ν sont observées, car seuls certains états d'énergie E_i bien définis sont permis : l'énergie de l'électron dans l'atome est quantifiée.

Ces hypothèses peuvent être illustrées par le schéma suivant, qui représente l'absorption et l'émission de lumière lors d'un saut électronique dans un atome.



La différence d'énergie entre les deux niveaux est reliée à la fréquence (et à la longueur d'onde) du photon émis :

$$\Delta E = |E_j - E_i| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

Sachant que la masse du noyau est très supérieure à celle de l'électron, on peut considérer que le centre de gravité du système noyau (charge $+Ze$) + électron (charge $-e$) se confond avec celui du noyau, supposé fixe. L'énergie du système est assimilable à l'énergie de l'électron dans le champ électrique créé par le noyau :

$$E_{e^-} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$$

IV.6. LE MODÈLE DE BOHR: (cas de l'atome d'hydrogène)

Dans l'atome de Bohr, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose trois postulats :

1. L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".
2. Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = h\nu$
3. Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) : $mvr = n \cdot h/2\pi$ h : constante de Planck et n : entier naturel.

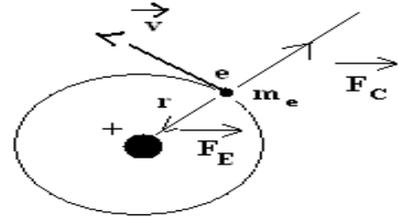
IV.6. 1. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Dans un atome de noyau immobile de charge $+Ze$ et entouré de Z électrons (de charge négative),
Le système est stable par

les deux forces F_E et F_C . F_C : Force d'attraction coulombienne F_E : Force centrifuge

Pour un atome d'hydrogène ^1_1H , on a :

- Force d'attraction coulombienne : $F_E = k e^2/r^2$
- Force centrifuge : $F_C = m_e v^2/r$



Le système est en équilibre si :

$$|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \text{ C. à d.: } k e^2/r^2 = m_e v^2/r \quad (1)$$

- **IV.6. 1. 1. Energie totale du système E_T :**

$E_T = E_c + E_p$ (E_c : énergie cinétique, E_p : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau)

$$E_C = 1/2 m v^2 = 1/2 (k e^2 / r)$$

E_P (liée à la position de l'électron), l'électron passant d'une orbite de rayon r à une autre de rayon r

effectue un travail : $dw = F dr = d E_P$

$$\text{Ici } F = F_E = k e^2/r^2 \text{ alors : } E_P = (k e^2/r^2) dr \Rightarrow E_P = -k e^2 \int dr / r^2$$

Le signe $-$ pour exprimer que E_P diminue de r à $+\infty$, évidemment à l' ∞ on a $E_P = 0$; ainsi :

$$E_P = - k e^2 / r \quad (2)$$

Alors : $E_T = E_C + E_P = 1/2 m v^2 - k e^2 / r$ et d'après (1) : $1/2(mv^2) = 1/2 (k e^2 / r)$, on a

$$: E_T = - k e^2 / r + 1/2 (k e^2 / r)$$

$$E_T = - k e^2 / 2r \quad (3) : \text{ énergie de l'électron à l'état stationnaire.}$$

IV.6. 1. 2. Rayon de l'orbite :

Les seuls états possibles sont tels que le moment cinétique de l'électron soit un multiple de $h/2\pi$, c'est-à-dire :

$$mvr = n \cdot h / 2\pi \quad (4), \quad n \text{ entier naturel.}$$

$$\implies v^2 = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m^2 r^2 \quad (5)$$

$$\text{de (1) } v^2 = k e^2 / m r \implies r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m e^2 k \quad \text{et } k = 1/4 \pi \epsilon_0$$

$$r = h^2 \epsilon_0 n^2 / \pi m e^2 \quad (6) \quad ; k = 9 \times 10^9 \text{ unités SI. Et } \epsilon : \text{ permittivité du vide}$$

Si $n = 1$ (état fondamental) $\implies r_1 = h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2 = 0,53 \text{ \AA}$ (rayon de Bohr) ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

Si $n = n$ $r_n = h^2 \epsilon_0 n^2 / \pi m e^2 \implies r_n = n^2 r_1 \quad (7)$ ($r_1 = 0,53 \text{ \AA}$: rayon de Bohr)

IV.6. 1. 3. Expression de l'énergie totale :

Le rayon de l'orbite où circule l'électron est quantifié. Si on remplace (6) dans (3) avec $k = 1/4 \pi \epsilon$, on obtient :

$$\implies -m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2 n^2 \quad (8)$$

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)

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (9)$$

IV.6. 1. 4. Absorption et émission d'énergie

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

D'après le second postulat 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 (relation de Planck) :

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

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde;

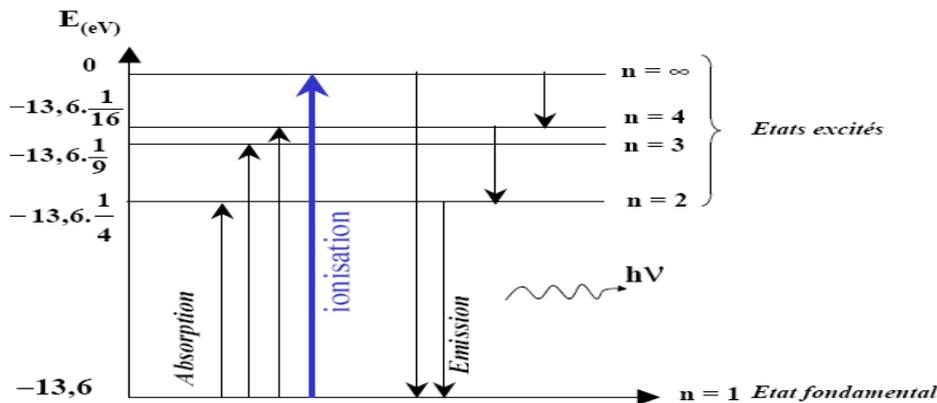
c : vitesse de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; h : constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h \nu \quad E_f : \text{ état final}$$

E_i : état initial

Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau n' ($n' > n$) supérieur (orbite de rayon $r_{n'}$), il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n-n'}$.

Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n' à un niveau n ($n' > n$), il émet une radiation de fréquence $\nu_{n'-n}$.



IV.6. 2. Application du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes

Un hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un ; la charge du noyau est $+Ze$ et celle de l'électron périphérique ($-e$). exemples : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++}

Le problème d'un électron se déplaçant autour d'un noyau de charge $+Ze$ est semblable à celui de l'hydrogène.

La force d'attraction dans ce cas est : $-Z K e^2/r^2$ et la condition de stabilité de l'orbite est :

$$m_e v^2/r = Z K e^2/r^2 \text{ et la condition de stabilité de l'orbite est : } m_e v^2/r = ZK e^2/r$$

Un raisonnement analogue à celui suivi pour l'atome d'hydrogène conduit à une valeur de r telle que :

$$r = \frac{h^2 \epsilon n^2}{\pi m e^2 Z} \implies r_n = n^2 \times \frac{1}{Z} \times 0,53 \text{ (}\text{\AA}\text{)} \quad (10)$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \quad (11)$$

$$\sigma = 1/\lambda = R_H \cdot Z^2 (1/n^2 - 1/p^2) \quad (12)$$

II.6.3. Insuffisance du modèle de Bohr

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922.

Les insuffisances du modèle de Bohr :

- Il ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques fines du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, comme par exemple le dédoublement de certaines raies sous l'influence d'un champ magnétique.

- Il ne marche que pour les hydrogénoïdes, pas pour les atomes polyélectroniques, car il ne tient pas compte de l'influence d'un électron donné sur ses voisins.
- Il ne permet pas de décrire la liaison chimique (en particulier la liaison covalente).

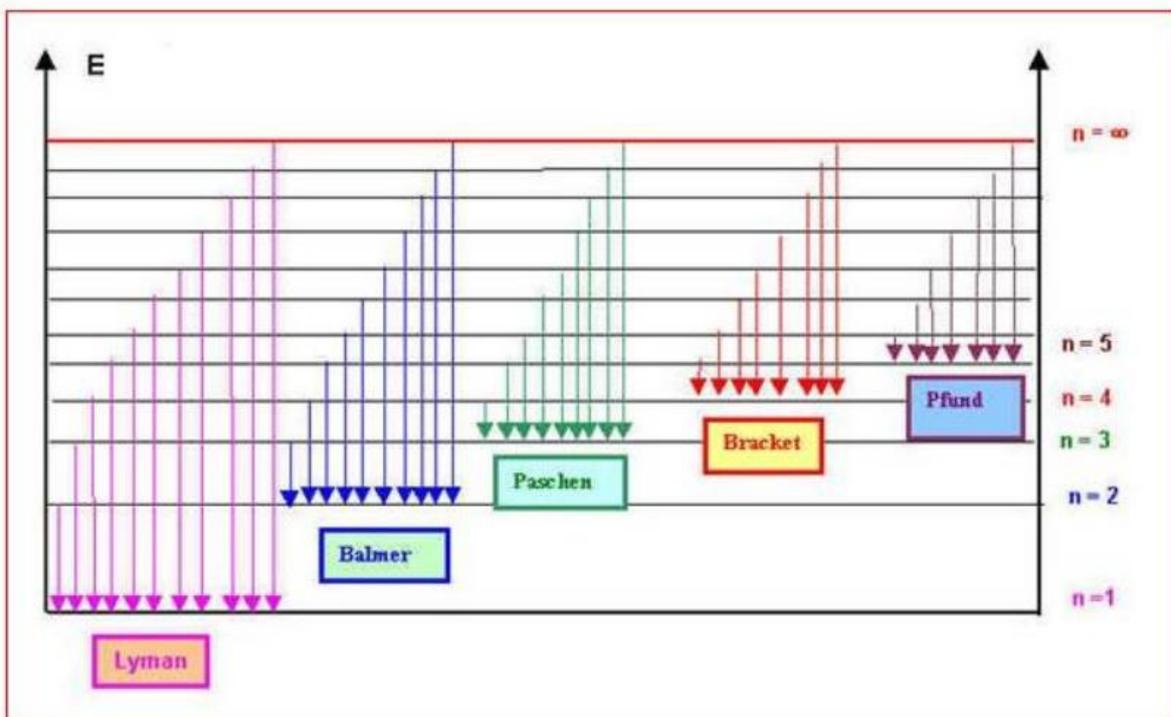
On chercha donc à l'améliorer, Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle plus "avancé" : le modèle quantique de l'atome.

Annexe

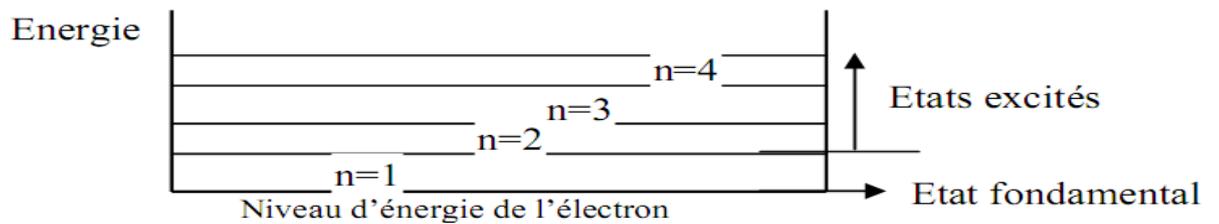
1-Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.



2-Séries de spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



3- Niveau d'énergie de l'électron



Exercice 1* :

La longueur d'onde de la vapeur de sodium est égale à 5900 \AA ; la vitesse de lumière $C=3.10^8 \text{ m/s}$; la constante de Plank $h=6.62.10^{-34} \text{ J.s}$. Calculer :

- Le nombre d'onde associé en cm^{-1} .
- La fréquence ainsi que la période de l'onde.
- L'énergie des photons émis.

Exercice 2* :

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse. Einstein l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons.

On dispose d'une cellule photoélectrique dont le seuil d'extraction est de $2,4 \text{ eV}$. Elle est éclairée par un faisceau poly chromatique composé de deux radiations de longueurs d'ondes $\lambda_1= 430 \text{ nm}$ et $\lambda_2= 580 \text{ nm}$.

- Dans le cas d'un effet photoélectrique, l'énergie des photons incidents est-elle absorbée entièrement ou partiellement ? écrire l'expression de cette énergie.
- Les deux radiations permettent-elles de produire l'effet photoélectrique ?
- Quelle est la vitesse maximale des électrons qui sont arrachés à la photocathode ?

Exercice 3* :

Si un atome d'Hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ? $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.

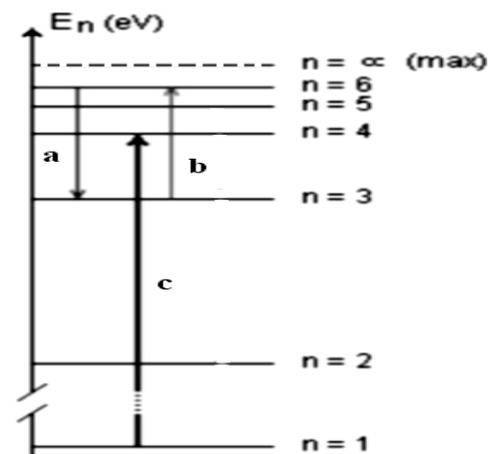
Exercice 4* :

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est $24,6 \text{ eV}$.

- Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?
- Un atome d'hélium se trouve dans un état excité d'énergie $-21,4 \text{ eV}$. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise quand il retombe au niveau fondamental ?

Exercice 5* :

- Calculer la fréquence du photon émis lors de la transition correspondant à la flèche « a » ; En déduire la longueur d'onde de la transition « b »
- Calculer la longueur d'onde du photon émis lors de la transition d'un électron de l'atome d'hydrogène correspondant à la flèche « c »
 - A quel domaine appartient ce photon ?
 - Calculer sur cet état excité : le rayon, la vitesse, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de l'électron.
 - En déduire son énergie totale sur ce niveau.



Exercice 6* :

- Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de $10,2 \text{ eV}$. A quel niveau se trouve-t-il alors ?

- b. Un atome d'hydrogène initialement au niveau $n=3$ émet une radiation de longueur d'onde $\lambda = 1027 \text{ \AA}$. A quel niveau se retrouve-t-il ?
- c. a) Calculer l'énergie à fournir pour ioniser à partir de leur état fondamental les ions He^+ ; Li^{2+} et Be^{3+}
- d. b) Quelles sont les longueurs d'onde des raies limites de la série de Balmer pour He^+ ?

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}, \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}, \quad R_H = 1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{et} \quad C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Exercice 7* :

1. Un atome d'hélium est ionisé à l'état d'ion hydrogénoïde ${}^2\text{He}^+$ dans divers états excités
- a- Ecrire les deux réactions d'ionisation de l'hélium ${}^2\text{He}$.
- b- Calculer en (eV) son énergie de seconde ionisation.
- c- La théorie de Bohr permet-elle de calculer l'énergie de première ionisation?
2. Sachant que les raies du spectre d'émission de l'ion ${}^2\text{He}^+$ sont données par la relation :

$$\sigma = R_{\text{He}^+} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{Avec : } m > n$$

Démontrer que le nombre d'onde $\bar{\sigma}_{(p \rightarrow n)}$ d'une radiation associée à la transition de l'électron de ${}^2\text{He}^+$ d'un niveau énergétique E_p vers un niveau énergétique E_n correspond au moins à la somme de deux autres nombres d'ondes caractéristiques, lorsque n et p ne sont pas consécutifs.

3. Sachant que le nombre d'onde de la transition $\bar{\sigma}_{(4 \rightarrow 3)} = 21342 \text{ cm}^{-1}$.
- a- Evaluer la constante de Rydberg R_{He} de l'ion He^+
- b- Déduire la relation entre R_{He^+} et R_H .
- c- La longueur d'onde de cette transition correspond à quel domaine ?
4. Si l'on néglige les effets de réduction de masse ($\mu = m_e$) ; quelle transition optique du spectre de He^+ aurait la même longueur d'onde que la première transition de Lyman par l'hydrogène.