

# CHAPITRE IV

*Modèles Atomiques*

*Et Quantification*

*Energétique*

### **I- Introduction :**

L'atome avec ses constituants n'est pas un élément statique du fait de la formation de multitude de molécules. Pour cela l'atome doit avoir la capacité de se lier avec d'autres atomes en fonction de son énergie et de sa structure.

L'étude de nombreux résultats expérimentaux montre que la mécanique classique est inadaptée au domaine de l'atome. En effet, cette dernière décrit la matière et l'énergie à l'échelle humaine, c'est-à-dire de gros systèmes (corps célestes...)

La mécanique quantique quand à elle, est la science de l'infiniment petit, elle interprète le comportement de la matière et ses interactions avec l'énergie à l'échelle des atomes et des particules subatomiques. Dans ce chapitre, nous allons montrer quelques modèles structuraux les plus proches de l'expérience ainsi que les énergies qui régissent ces modèles dans la mécanique quantique.

### **II- Dualité onde-corpuscule:**

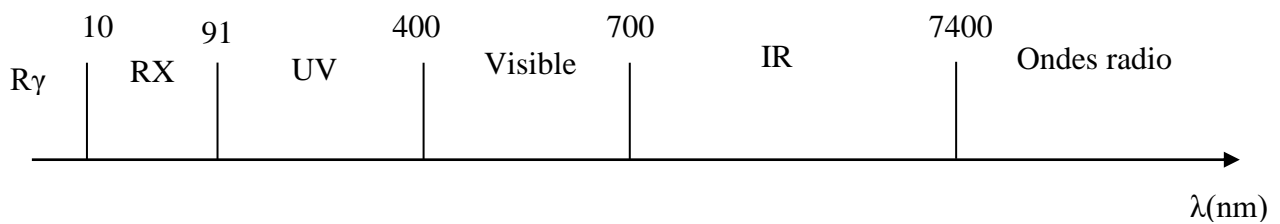
La **dualité onde-corpuscule** est un principe selon lequel tous les objets physiques peuvent présenter à la fois des propriétés d'ondes (avec des longueurs d'ondes) et de corpuscules (avec des masses).

#### **1)- Aspects ondulatoire de la lumière :**

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ( $c=3.10^8\text{m/s}$ ). Cette onde électromagnétique provient de la vibration d'un champ électrique et d'un champ magnétique, vibrant chacun dans un plan, en restant perpendiculaire au plan de la propagation et perpendiculaire entre eux. Chaque rayonnement électromagnétique est caractérisé par une longueur d'onde  $\lambda$  et une fréquence  $\nu$ . Dans certains cas il est caractérisé par son nombre d'onde  $\sigma$  :  $\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ .

L'énergie d'un rayonnement est calculée par la relation :  $E = h\nu$  (joules) et  $\nu$  (hertz) avec  $1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$

Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter comme suit:



**Figure IV-1:** Spectre de l'ensemble des radiations.

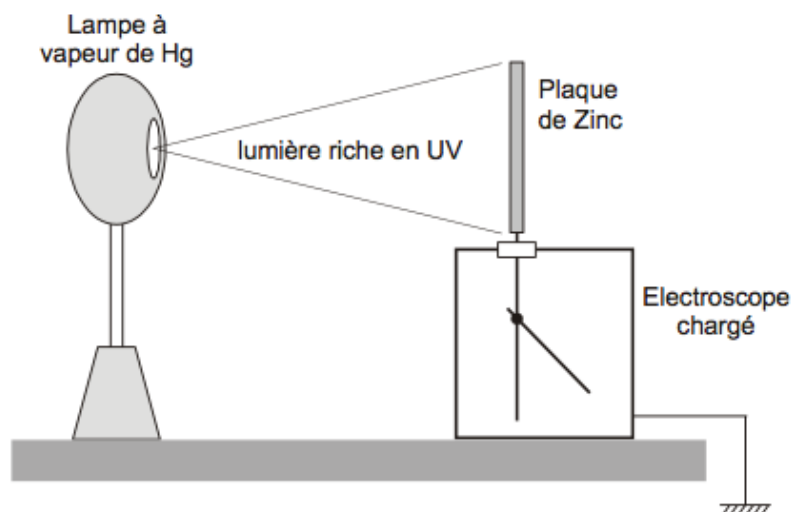
### **2)- Aspects corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique [2] :**

En 1886, **Heinrich Hertz** réalise l'expérience intitulée « effet photoélectrique » : une plaque de zinc, décapée, montée sur un électroscope est chargée, puis éclairée par la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure (émettant un rayonnement riche en UV, visible et IR) ou par une lampe à UV. L'expérience comporte trois étapes :

1<sup>ère</sup> étape : Initialement la plaque de zinc et l'électroscope sont chargés négativement : l'aiguille de l'électroscope dévie, puis la plaque de zinc est éclairée. Ceci s'explique par le fait que les électrons, une fois extraits de la lame, sont repoussés par cette dernière qui se charge positivement. Les charges négatives de l'électroscope viennent neutraliser les charges positives de la lame : la décharge s'effectue.

2<sup>ème</sup> étape : La plaque de zinc est rechargée négativement et une plaque de verre est interposée entre la lampe et le zinc. La lumière ayant traversé le verre n'avait plus l'énergie nécessaire pour extraire des électrons du zinc (le rayonnement ultraviolet a été absorbé par le verre).

3<sup>ème</sup> étape : La plaque de zinc est chargée positivement, elle attire les électrons émis : la décharge n'est pas observée.



**Figure IV-2:** Expérience de H. Hertz

Heinrich Hertz a alors découvert que la lumière ultraviolette provoque l'émission d'électrons à partir d'une surface métallique comme le zinc. En effet, un métal est constitué par un réseau cristallin d'ions positifs entre lesquels circulent des électrons liés au réseau, mais libres de se déplacer à l'intérieur de ce réseau. Pour extraire un électron, il faut lui fournir une énergie  $W_s$ , appelée travail d'extraction ( $W_s$  représente l'énergie de liaison de l'électron au réseau métallique).

- Les photons de la source lumineuse possèdent une énergie  $h\nu$ . Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que son énergie est supérieure à l'énergie  $W_s$  de l'extraction de l'électron, celui-ci est éjecté; sinon il ne peut pas s'échapper du matériau. L'augmentation de l'intensité de la source lumineuse ne change pas l'énergie des photons mais seulement leur nombre. Si l'énergie de l'électron éjecté est  $E$  alors :  $E = h\nu - W_s$
- Il y a effet photo électrique si:  $\nu \geq \nu_0 \Rightarrow \lambda \leq \lambda_0$ .  $\nu_0$  est dite fréquence seuil et  $\lambda_0$  est la longueur d'onde maximale produisant l'effet photoélectrique, elle est appelée longueur d'onde seuil du métal. Le tableau suivant nous montre quelques longueurs d'onde seuil de certains métaux :

Métal	Cs	K	Ba	Zn	Cu
$\lambda_0$ (nm)	650	540	500	370	290

**Tableau IV-1:** Longueur d'onde seuil de certains métaux.

### **III- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène:**

Le spectre de l'hydrogène est l'ensemble des longueurs d'onde présentes dans la lumière que l'atome d'hydrogène est capable d'émettre. Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités (niveau **p**) vers les états d'énergie inférieure (niveau **n**), il ya émission de rayonnement électromagnétique.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène connu dans l'histoire est celui déterminé par Balmer. Les quatre premières raies de ce spectre présentent les longueurs d'onde suivantes : 6562,8 Å ; 4557,5 Å ; 4340,3 Å et 4101,8 Å.

Plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron ont été découvertes : **Lyman** (dans l'UV), **Balmer** (dans le visible), **Paschen**, **Brackett** et **Pfund** (dans l'IR), les transitions pour chaque série sont :

- ✓ Série de Lyman :  $n_1 = 1$  et  $n_2 = 2,3,\dots,\infty$
- ✓ Série de Balmer:  $n_1 = 2$  et  $n_2 = 3,4,\dots,\infty$
- ✓ Série de Paschen :  $n_1 = 3$  et  $n_2 = 4,5,\dots,\infty$
- ✓ Série de Brackett :  $n_1 = 4$  et  $n_2 = 5,6,\dots,\infty$
- ✓ Série de Pfund :  $n_1 = 5$  et  $n_2 = 6,7,\dots,\infty$

### **IV- Théorie de Bohr:**

Le modèle de Bohr est une théorie qui, établie sur le modèle planétaire de Rutherford, cherche à comprendre la constitution d'un atome, et plus particulièrement, celui de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes (ions ne possédant qu'un seul électron). Cette théorie a été élaborée par Niels Bohr en 1913 à partir d'une idée initialement due à M. Planck, de "quantifier" les échanges d'énergie. Elle rencontra un succès immédiat car expliquant de manière simple les raies spectrales des éléments hydrogénoïdes.

N. Bohr proposa quatre hypothèses :

- ❖ Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse ( $m$ ) se déplace autour de noyau selon une orbite circulaire de rayon ( $r$ ).
- ❖ L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".
- ❖ Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie :

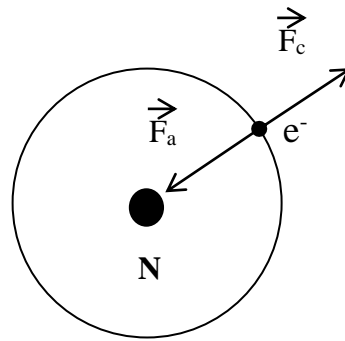
$$\Delta E = (\text{énergie du photon}) = |E_{nf} - E_{ni}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ avec } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (E_i: \text{état initial}, E_f: \text{état final})$$

- ❖ Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique).  $mvr = n \cdot h/2\pi$  .....(1)

$h$  = constante de Planck et  $n$  = nombre entier naturel

Le système est stable par les deux forces  $F_a$  et  $F_c$  :

- Force d'attraction :  $|F_a| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$  (car  $|F_a| = \frac{Ke^2}{r^2}$  et  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  )
- Force centrifuge :  $|F_c| = \frac{mV^2}{r}$



**Figure IV-4:** modèle des forces de Bohr

Le système est en équilibre si :  $|F_a| = |F_c| \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\zeta_a r^2} = \frac{mv^2}{r}$

$$\Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\zeta_a r} = mv^2 \dots\dots\dots(2)$$

**1)- Rayon de l'orbite:**

On sait que le moment cinétique est :  $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

Donc :  $mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} \dots\dots\dots(3)$

En égalant entre les deux équations (2)=(3) :

$$r = \frac{n^2 h^2 \zeta_a}{\pi m e^2} \dots\dots\dots(4)$$

- r c'est le rayon de l'orbite où circule l'électron ; il est quantifié(en fonction d'un nombre n).

**Application:**

En appliquant cette formule du rayon à l'atome d'hydrogène (Z=1) on trouve :

- Pour n=1 (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r<sub>1</sub>)

## Chapitre IV: Modèles Atomiques et Quantifications Energétique

➤  $r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$ . Cette valeur est notée  $a_0$  et appelé premier **rayon de Bohr** pour l'atome d'hydrogène.

➤ Pour  $n=2$  (**premier état excité**),  $r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA}$

Le calcul du rayon d'un atome pourra s'écrire sous la forme :  $r = \frac{a_0}{Z} n^2 (A^\circ)$

### 2)- Energie totale du système :

L'énergie totale d'un système est définis par :  $E_t = E_c + E_p$

$E_c$  : énergie cinétique et  $E_p$  : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau.

$$\text{➤ } E_p = \int_{\infty}^r F_a dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \int_{\infty}^r \frac{Ke^2}{r^2} \Rightarrow E_p = -\frac{Ke^2}{r}$$

D'autre part :

$$\text{➤ } E_c = \frac{1}{2}mv^2, \text{ de (2) on a que } \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2$$

$$E_c = \frac{Ke^2}{2r}$$

$$\text{➤ } E_T = E_c + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ke^2}{2r} \dots\dots\dots(5)$$

### 3)- Energie totale de l'orbite n :

Si on remplace (4) dans (5), on obtient :

$$E_T = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \dots\dots\dots(6)$$

Le calcul de la valeur  $\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV} = E_0$



## Chapitre IV: Modèles Atomiques et Quantifications Energétique

---

Cette énergie  $E_0$  correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

L'énergie des différents niveaux sera :  $E_T = -\frac{13,6}{n^2} (eV)$

### Application:

- Pour  $n=1$  (état fondamental),  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$
- Pour  $n=2$  (premier état excité),  $E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$

### Remarque :

L'électron volt est une unité de mesure définie comme étant l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt :  $1 \text{ eV} = (1 \text{ e}) \times (1 \text{ V})$ , où  $e$  désigne la valeur absolue de la charge électrique de l'électron (ou charge élémentaire).

Avec  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ joule}$ .

L'énergie électronique de l'atome d'hydrogène ne peut prendre que des valeurs bien définies appelées niveaux d'énergie électronique de l'atome. On dit que l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène est quantifiée.

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;  $m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$  ;  $h = \text{constante de Planck} = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;

$n = \text{nombre entier } (1, 2, 3, 4, \dots)$  et  $\epsilon_0 = (36\pi \cdot 10^9)^{-1} \text{ F/m} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$

### **4)- Formule de Balmer-Rydberg:**

On se basant sur la 3<sup>ème</sup> hypothèse de Bohr qui stipule que lors d'un passage d'un électron d'un niveau  $a$  à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie, Balmer a établie une formule qui permet de connaître la longueur d'onde des photons émis lors ces transitions.

L'énergie correspondante est la différence d'énergie entre deux niveaux avec  $p > n$ :

$$\Delta E = |E_p - E_n| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E = -\frac{E_0}{p^2} - \left(-\frac{E_0}{n^2}\right) = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

On pose :

$$\frac{E_0}{hc} = R_H = \text{Cette constante est dite constante de Rydberg} = 1.096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\text{La formule de Rydberg : } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = \sigma = \bar{\nu}$$

$$\text{La valeur de } R_H \text{ peut être aussi retrouvée par la formule suivante : } R_H = \frac{me^4}{8\zeta_0^2 h^3 C}$$

### **V-Insuffisance du modèle de BOHR:**

Le modèle de Bohr a été le premier essai de description de la structure interne de l'atome, mais bien vite des insuffisances sont apparues. Parmi elles, on relèvera principalement :

1/ L'atome de Bohr est instable, car selon la loi de l'électromagnétisme, une charge électrique en mouvement accéléré doit rayonner de l'énergie, donc le système devrait perdre de l'énergie et l'électron retomber sur le noyau, ce qui est improbable.

2/ le modèle de Bohr ne parvient pas à expliquer les spectres d'émission des systèmes polyélectronique, car Bohr ne tient compte que de l'attraction électrostatique entre un électron et le noyau, il néglige les répulsions entre les différents électrons.

3/ Dans son approche, Bohr ne considère que des orbites circulaires définies par un nombre quantique  $n$ . Or, quand on place l'atome d'hydrogène dans un champ extérieur (électrique ou magnétique), on observe des déplacements différents (elliptique d'après Sommerfeld).

4/ La théorie de Bohr ne permet pas d'interpréter les spectres des atomes lourds, mais reste un modèle simple et pratique pour aborder la quantification des niveaux d'énergie.

### VI- Absorption et émission d'énergie :

#### 1)- Définition :

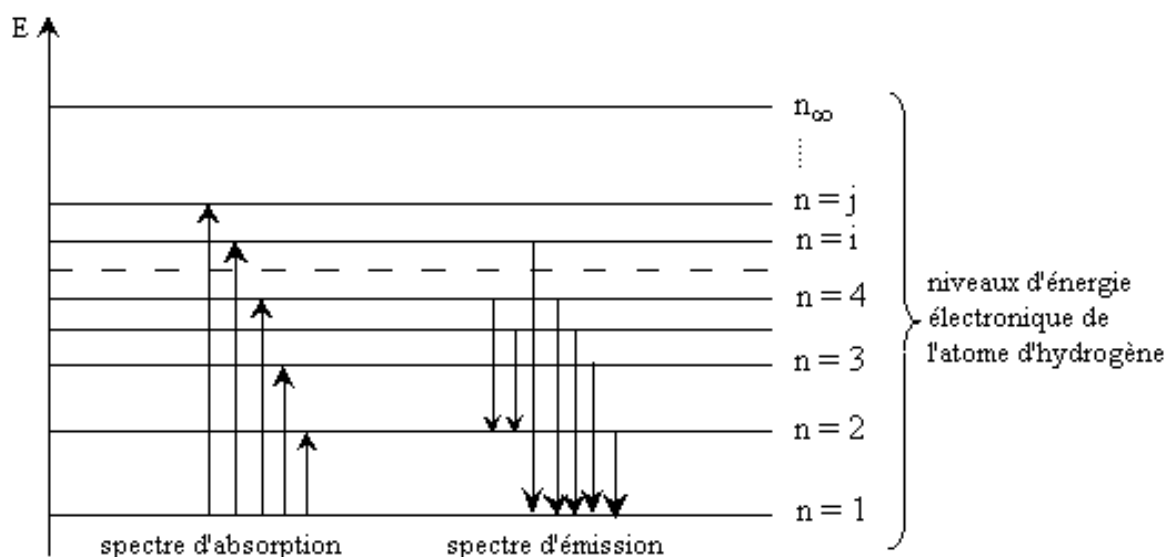
Un spectre d'émission ou d'absorption représente l'intensité de lumière (émise ou absorbée) en fonction de la longueur d'onde de cette lumière. Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c'est-à-dire rayonné qu'en passant d'un niveau énergétique (orbite) à un autre.

#### 2)-Absorption :

Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $n$  à un niveau  $p$  ( $p > n$ ) supérieur, il absorbe une radiation de fréquence  $\nu_{n-p}$ , il gagne donc de l'énergie.

#### 3)- Emission :

Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $p$  à un niveau  $n$  ( $p > n$ ), il émet une radiation de fréquence  $\nu'_{p-n}$ , il perd donc de l'énergie. Avec  $\nu'_{p-n} < \nu_{n-p}$  car l'électron ne peut restituer la totalité de l'énergie fournie au départ.



**Figure V-3:** Spectre de l'atome d'hydrogène.

### Remarques:

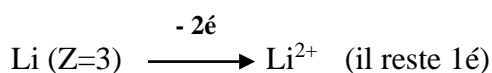
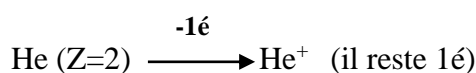
- Le premier niveau de plus basse énergie est dit niveau fondamental, les autres niveaux plus élevés sont appelés niveaux excités.
- Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre est appelé une transition électronique.
- Un système excité tendra le plus souvent à revenir à son état fondamental qui correspond à une plus grande stabilité.

On définit l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène comme l'énergie absorbée par l'atome pour déplacer l'électron du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de  $n$ . c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est :  $\Delta E = E_\infty - E_0 = -E_0 = 13,6eV$  ;  $E_0$  correspond à l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

### **VII- Généralisation aux ions hydrogénoïdes:**

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron, donc leur structure électronique ressemble à celle de l'hydrogène.

### Exemples:



$\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$  sont des ions hydrogénoïdes, leur énergie totale s'écrit :

- $E_T = \left( \frac{Z^2}{n^2} \right) E_H$  , avec  $E_1=E_H= -13,6 \text{ eV}$  l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

- Le rayon d'une orbite de rang  $n$  d'un ion hydrogénoïde est :  $r = \left( \frac{n^2}{Z} \right) r_H$

$$\text{avec } r_H = a_0 = 0.53A^\circ$$

➤ Pour la formule de Rydberg, le nombre d'onde

$$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

### **VIII- Mécanique ondulatoire :**

#### **1)- Introduction :**

Le modèle simple de l'atome que nous avons utilisé jusqu'ici est basé sur le modèle de Bohr, lui-même basé sur la mécanique classique. Ce modèle classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes ou des molécules. Le début de ce siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée à des objets minuscules. Cette nouvelle mécanique a reçu le nom de mécanique ondulatoire ou de mécanique quantique.

#### **2)- Principe d'incertitude de Heisenberg :**

En **1927**, un physicien allemand, **Werner Heisenberg**, énonce le principe d'incertitude qui porte son nom. D'après lui, il est impossible de connaître la quantité de mouvement des électrons situés autour du noyau. Autrement dit, il est impossible de connaître à la fois la position et la vitesse d'un électron. Ce qui au départ peut être interprété comme un recul est en réalité une évolution fondamentale.

Si on appelle  $\Delta x$  l'incertitude sur la position et  $\Delta v$  l'incertitude sur la vitesse alors

l'inégalité suivante sera vérifiée :  $\Delta \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{v} \geq \frac{h}{2 \pi m}$

Il ne s'agit pas d'une imprécision des mesures expérimentales mais bien d'un principe fondamental de nature théorique. On peut mesurer exactement ces deux grandeurs  $x$  et  $v$  indépendamment et séparément l'une de l'autre mais on ne pourra connaître que l'une de ces deux grandeurs avec précision.

### 3)- Equation de Schrödinger :

Le modèle **d'Erwin Schrödinger** qui découle du principe d'incertitude de Heisenberg confirme donc la présence et la composition du noyau tout en rejetant la notion de « trajectoire » des électrons. Il est seulement possible de déterminer la zone de l'espace où les électrons sont présents le plus souvent, autrement dit il est possible de déterminer la probabilité de présence d'un électron dans une zone située autour du noyau. **Le cortège électronique devient alors "nuage électronique"** dans le modèle et le rayon de l'atome devient le rayon de la zone de probabilité maximale des électrons autour du noyau. L'équation s'écrit :

$$H \psi(r) = E \psi(r)$$

$\Psi(r)$ : fonction d'onde de la particule au point (r).

E : énergie de la particule.

H : opérateur hamiltonien:  $H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + v(r)$

$\nabla$  : le laplacien :  $\nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  avec (x,y,z) les coordonnées dans l'espace de la particule .

La fonction d'onde elle-même n'a pas de signification physique, en revanche la valeur de son carré en un point (r) de l'espace détermine la probabilité de présence de l'électron dans un volume dV autour de ce point :

$$dP = \psi^2 dV$$

Le rapport  $dP/dV = \psi^2$  est appelé densité de probabilité de présence de l'électron au point (r) considéré.