

Chapitre 2 : Quantification de l'énergie

Modèle semi-atomique

Le modèle actuel de l'atome est un modèle nucléaire comme celui de Rutherford : la masse se concentre dans un petit noyau central : le noyau atomique a un diamètre 10^4 fois plus petit que celui de l'atome.

On parle de nuage électronique et non pas de trajectoire électronique au sens de la mécanique classique. Cependant, il est intéressant de voir comment le modèle atomique a évolué au cours du temps en fonction de l'avancement de la recherche.

2.1. Dualité onde-corpuscule de la lumière

2.1.1. Ondes lumineuses

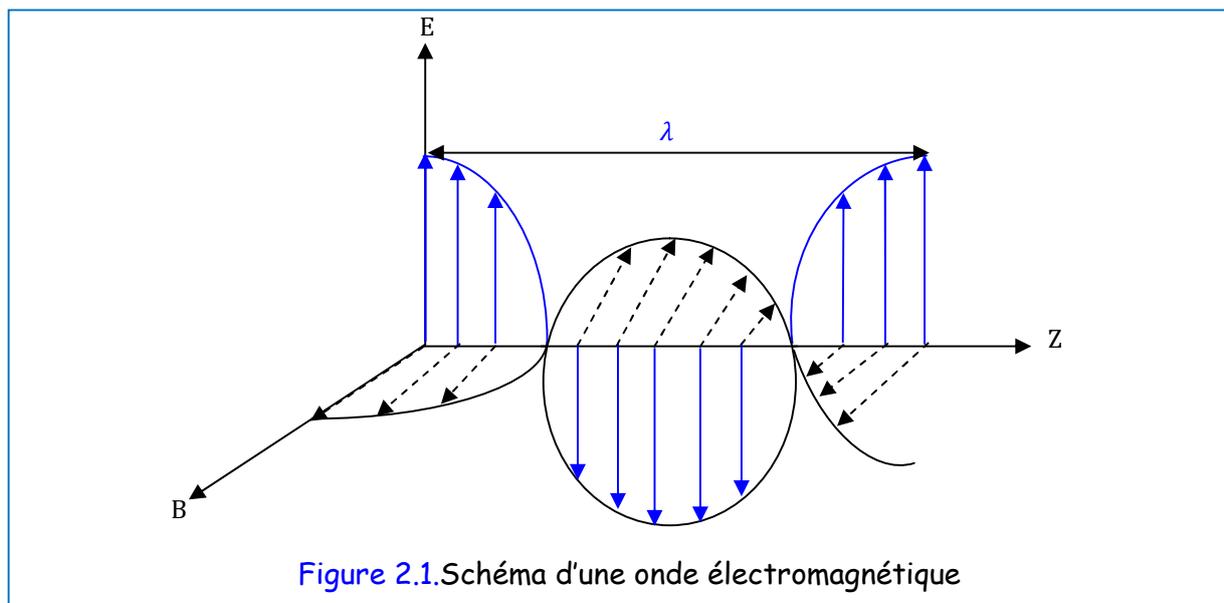
Bien avant 1960, il était admis que la lumière est une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (Figure 2.1).

Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante C (célérité de la lumière) égale à 3.10^8 m.s^{-1} . Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde :

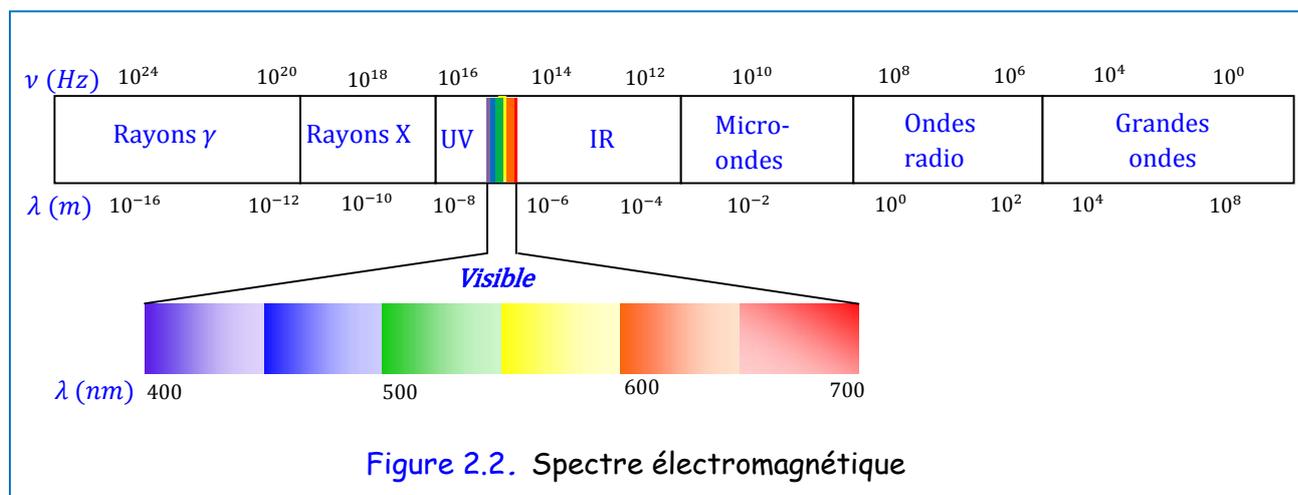
$$\lambda = C.T \text{ ou son nombre d'onde } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

La période T est le temps au bout duquel les vecteurs vibrants (\vec{E} et \vec{B}) retrouvent le même module, la même direction et le même sens.

Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence de la lumière ν exprimée par la relation : $\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{1}{T}$



Le spectre électromagnétique (Figure 2.2) est composé de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible représente une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques à laquelle l'œil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.



2.1.2. Nature corpusculaire de la lumière

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs : rouge, bleu, violette, ...). A chaque couleur correspond une énergie E , une fréquence ν et une longueur d'onde λ .

Sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse E suivant la relation : $E = h\nu$

$$h = \text{Constante de Planck} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$$

E : Energie lumineuse en Joule

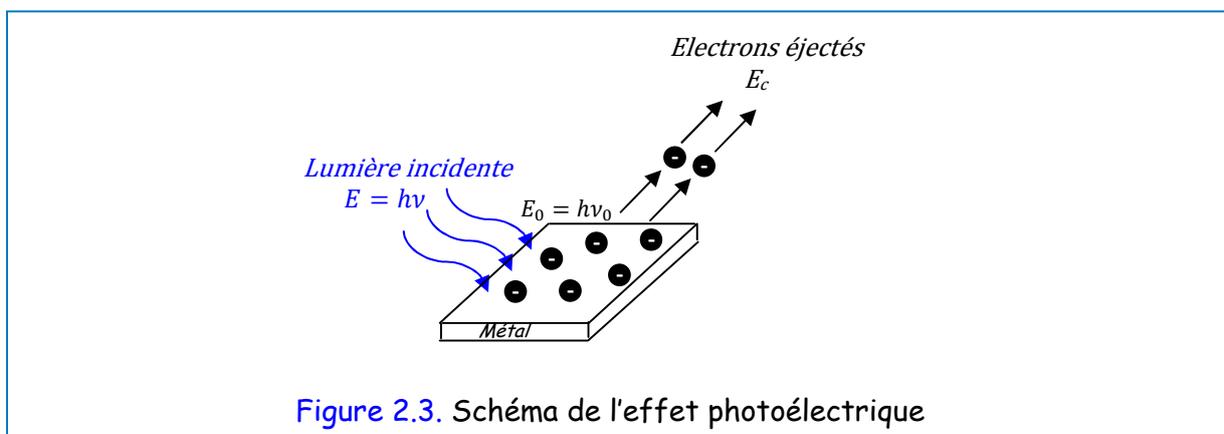
ν : Fréquence de la radiation en s^{-1} (Hz).

2.1.3. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. Lorsqu'on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence du seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. D'après Einstein, la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie $E = h\nu$. Ces grains d'énergie viennent frapper les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique ».

Expérience

Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence du seuil ν_0 , l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique E_c prise par les électrons (Figure 2.3).



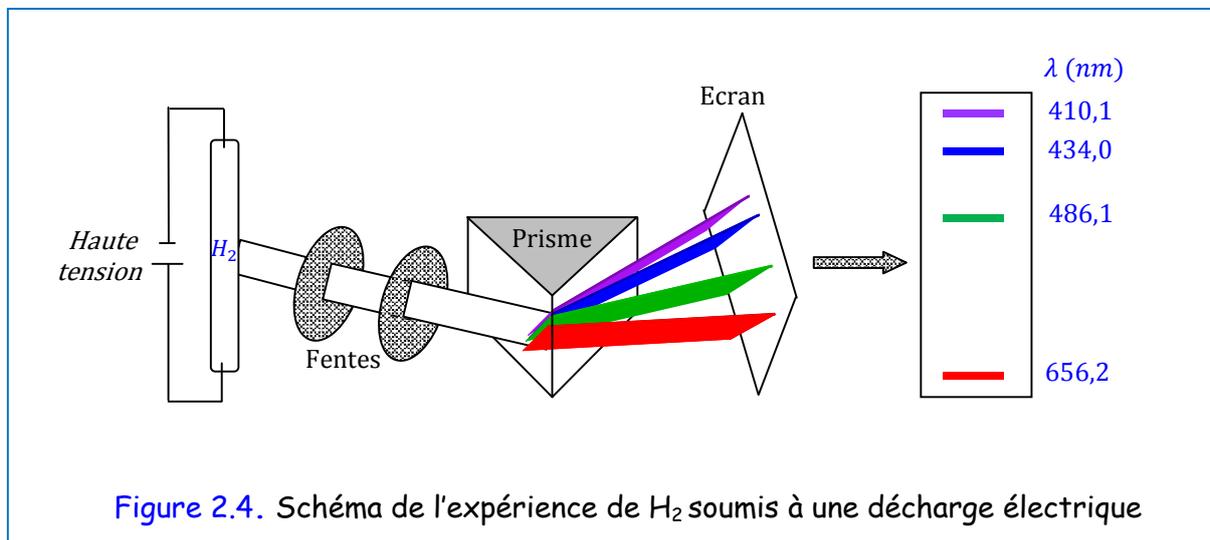
Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une émission d'électrons. Si un photon d'énergie $E = h\nu \geq E_0 = h\nu_0$ est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique :

$$E_c = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0).$$

2.2. Spectre optique de l'hydrogène

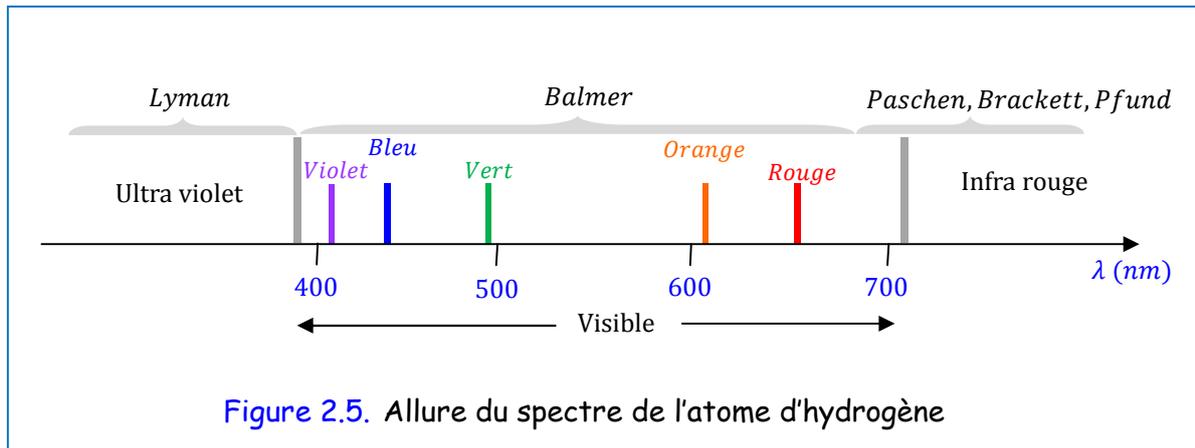
2.2.1. Résultats expérimentaux

Lorsqu'on soumet de l'hydrogène H_2 sous très faible pression (10^{-3} bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension (GHT), on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (Figure 2.4).



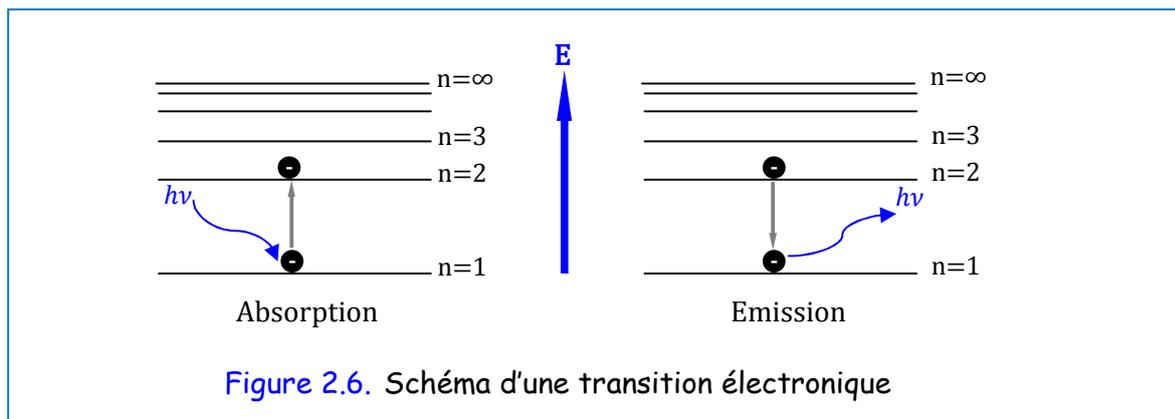
Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (Figure 2.5). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "série de Balmer".



2.2.2. Interprétation du spectre optique

Les atomes ou les molécules peuvent échanger de l'énergie avec l'extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie (Figure 2.6). L'émission d'un rayonnement lumineux correspond à un échange d'énergie : un photon est émis lorsqu'un électron de l'atome, préalablement excité par le potentiel électrique, revient à un niveau d'énergie plus bas en rendant son énergie.



2.3. Modèles classiques de l'atome

2.3.1. Modèle de Rutherford

- ✓ La grande masse de l'atome est concentrée en son noyau, ce qui explique sa structure lacunaire;
- ✓ La neutralité électrique de l'atome est due à l'existence des Z électrons ;
- ✓ La stabilité mécanique de l'atome est assurée par la compensation des forces d'attraction électrostatique et des forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour du noyau sur des trajectoires circulaires appelées orbites.

2.3.2. Insuffisance du modèle de Rutherford

D'une part, les lois de l'électromagnétisme imposent que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement ; par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau et d'autre part, la diminution continue de la distance « électron-noyau » implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continu. Ceci est contradictoire avec les résultats expérimentaux (spectre discontinu).

Dès 1865, Balmer a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde $\bar{\nu}$ et $\frac{1}{n^2}$. Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n par la relation :

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

n_2 : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5, 6, ... ∞ ;

λ : longueur d'onde correspondante

R_H : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement = 109677,6 cm⁻¹

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :

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

n_1 et n_2 : nombres entiers positifs ($n_1 > 0$ et $n_2 > n_1$).

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible (Tableau 2.1) :

Tableau 2.1. Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

Série	Transition	Domaine spectral
Lyman	$n_1 = 1 ; n_2 > 1$	Ultraviolet
Balmer	$n_1 = 2 ; n_2 > 2$	Visible
Paschen	$n_1 = 3 ; n_2 > 3$	Infrarouge
Brackett	$n_1 = 4 ; n_2 > 4$	Infrarouge
Pfund	$n_1 = 5 ; n_2 > 5$	Infrarouge

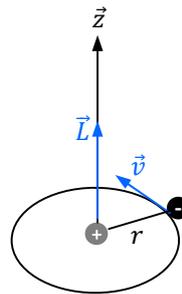
2.3.2. Modèle de Bohr

En s'inspirant du modèle de Rutherford, Niels Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford.

Postulats de Bohr

La théorie de Bohr est fondée sur les postulats suivants :

1. L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ sur lesquels l'électron ne rayonne pas.
2. Il y'a quantification du moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est défini par le produit vectoriel du vecteur position r et du vecteur impulsion p relatif à l'électron suivant la relation : $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$; $\vec{L} = m(\vec{v}\vec{r}) = mvr \sin(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(90^\circ) = mvr$; \vec{L} est perpendiculaire au plan de l'orbite



Ce moment ne peut donc prendre que des valeurs entières de $\frac{h}{2\pi}$

Par conséquent le moment cinétique est quantifié : $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

h : constante de Planck

m : masse de l'électron

n : nombre quantique

Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives E_{n_2} et E_{n_1} , il y a émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu = \Delta E$$

ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_1 au niveau n_2 avec $n_1 < n_2$ et l'énergie mise en jeu est :

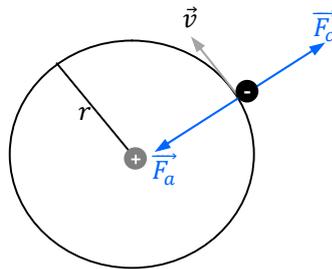
$$\Delta E = +h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} > 0$$

Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_2 au niveau n_1 avec $n_1 < n_2$ et l'énergie mise en jeu est :

$$\Delta E = -h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$$

Rayon de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ est constitué d'un noyau de charge $+e$ et d'un électron de charge $-e$ séparés par une distance r (schéma ci-après). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse v , tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.



D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre :

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \Rightarrow \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

Avec :

$$\|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r} \quad \text{et} \quad \|\vec{F}_a\| = \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2} \quad (k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0})$$

$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \quad \text{soit} \quad mv^2 = \frac{Ke^2}{r} \quad (1)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbital, on a :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

$$\text{Soit : } m^2v^2r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2r^2m} \quad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite:

$$r = \frac{h^2}{4k\pi^2me^2} \cdot n^2$$

et comme h , π , k , m et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif n appelé nombre quantique principal soit :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2me^2} \cdot n^2 \quad (3)$$

Avec : $k = 9 \cdot 10^9 \left(\frac{N \cdot m^2}{C^2}\right)$; $m = 9,110 \cdot 10^{-31} kg$ et $e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$

$n = 1$, 1^{er} rayon de Bohr $r_1 = 0,5290 \text{ \AA}$, noté a_0 .

$n = 2$, 2^{ème} orbite de Bohr $r_2 = 4 a_0$

$n = 3$, 3^{ème} orbite de Bohr $r_3 = 9 a_0$

$n = 4$, 4^{ème} orbite de Bohr $r_4 = 16 a_0$

On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique n dont le rayon r est :

$a_0, 4 a_0, 9 a_0, 16 a_0, \dots, n^2 a_0$.

Energie de l'atome d'hydrogène

L'énergie totale E_t du système considéré est la somme de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle E_p :

$$E_t = E_c + E_p \quad (4)$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_p = E_{\text{électrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| \cdot dr = \frac{-k e^2}{r}$$

$$\|\vec{F}_a\| = k \cdot \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{k e^2}{r^2}$$

$$\Rightarrow E_p = \frac{-k e^2}{r} \quad (5)$$

D'après l'équation (1) on a : $\frac{m v^2}{r} = \frac{k e^2}{r^2}$ soit $m v^2 = \frac{k e^2}{r}$, l'énergie cinétique est alors :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{k e^2}{2r} \quad (6)$$

En remplaçant les équations 5 et 6 dans l'équation 4, on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire :

$$E_t = E_c + E_p = \frac{1}{2} \frac{k e^2}{r} - \frac{k e^2}{r}$$

$$\Rightarrow E_t = \frac{-k e^2}{2r} \quad (7)$$

Le remplacement de l'équation 3 dans 7 donne :

$$E_t = \frac{-k e^2}{2r} = \frac{-k e^2 4 \pi^2 k m e^4}{2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-2 \pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (8)$$

L'énergie E_n de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de n . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières en accord avec la relation :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Pour $n = 1$, $E_n = E_1 = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} J = -13,6 eV$. Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

D'où :

$$E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} (eV)$$

Les différents états quantifiés de l'énergie sont : $E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie: $E_1 = -13,6 eV$

On définit l'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène comme étant l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$).

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est définie comme étant l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau $n = 1$ à l'orbite $n \rightarrow \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome selon la réaction :
 $H_g \rightarrow H_g^+ + 1e^-$

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$E_i = E_\infty - E_1 = -E_1 = +13,6 eV$$

Transition entre niveaux électroniques

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} à un niveau d'énergie E_{n_f} l'énergie mise en jeu a pour relation :

$$|\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

La fréquence et le nombre d'onde correspondant à cette radiation sont donnés par les relations :

$$\nu = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{h}$$

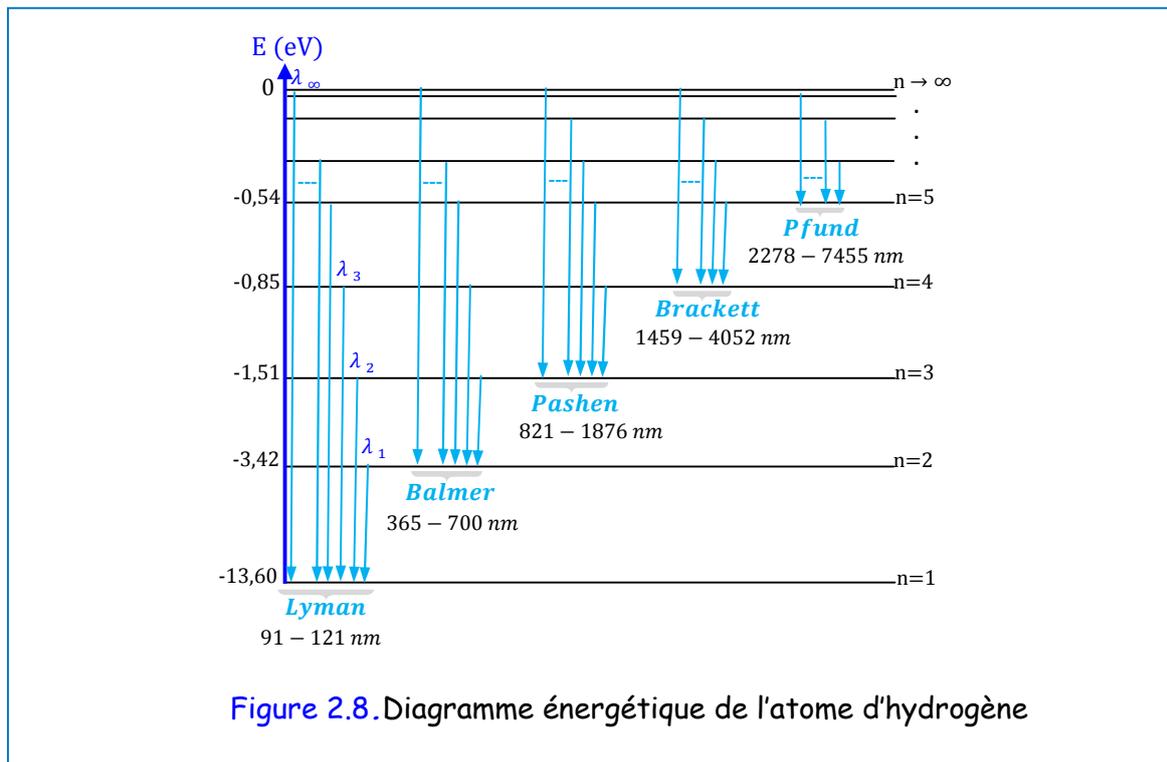
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{C \cdot h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

On en déduit : $R_H = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{c \cdot h^3} = 10973740 \text{ m}^{-1}$

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant (Figure 2.8).

La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.



Spectre des ions hydrogénoïdes

On définit un ion hydrogénoïde comme étant un cation qui possède un seul électron et Z protons.

Exemple : ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{++}$; ${}_4\text{Be}^{+++}$

Le même raisonnement que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau +e par +Ze, conduit aux expressions : du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 m z e^2} n^2 = a_0 \frac{n^2}{z} = 0,529 \frac{n^2}{z} (\text{\AA})$$

$$v_n = \frac{2\pi kZe^2}{h} \frac{1}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \frac{Z}{n} \text{ (m/s)}$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

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

Insuffisance du modèle de Bohr

La théorie classique de Bohr s'avère insuffisante pour expliquer le dédoublement des raies spectrales observées lors de l'application d'un champ magnétique intense ou d'un champ électrique intense au tube émetteur contenant H₂. Elle utilise arbitrairement le concept de la quantification. Elle ne considère que des orbites circulaires, définies par un nombre quantique n.

2.3.3. Modèle de Sommerfeld

Le modèle de Sommerfeld a amélioré celui de Bohr en supposant des orbites elliptiques en plus des orbites circulaires. Ceci a permis d'expliquer le dédoublement des raies spectrales et les spectres d'émission de certains atomes légers. En plus du nombre quantique principal n, ce modèle a introduit d'autres nombres quantiques l et m, tels que :

- ✓ Le nombre n définit l'énergie de l'électron et la taille du nuage électronique. Plus n est élevé plus la taille de l'orbitale et l'énergie sont importantes. Il prend des valeurs : 1, 2, 3, 4, ...∞.
- ✓ Le nombre l définit les sous niveaux énergétiques qui sont au nombre de n. Il prend des valeurs 0, 1, 2, 3, ... n-1.
- ✓ Le nombre m définit l'orientation spatiale du plan de l'ellipse en présence d'un champ magnétique ; elle est quantifiée par m. Pour une valeur de l donnée : m = -l, -l+1, -l+2, ..., 0, ..., l-2, l-1, l.

Le modèle de Bohr recouvre une réalité physique fondamentale mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

Cette théorie même complétée par celle de Sommerfeld ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est alors abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire).