

## CHAPITRE IV

## STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

## I. Spectre électromagnétique – dualité onde -corpuscule

A l'échelle microscopique (atomique), la physique classique révèle insuffisante pour l'étude des phénomènes. Pour cela, une nouvelle mécanique a été créée : il s'agit de la *mécanique quantique (mécanique ondulatoire)*.

## I.1. Aspect ondulatoire de la lumière :

Certains phénomènes optiques comme la diffraction, la diffusion... Les interférences ne peuvent être interpréter que si l'on attribue à la lumière un aspect ondulatoire. Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante de l'ordre de  $2,99.10^8 \text{ m/s}$ . Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur ou sa fréquence avec :

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

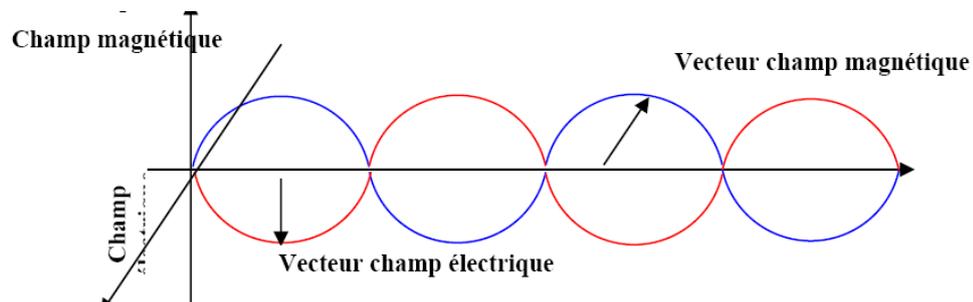


Fig. IV.1. Onde électromagnétique ou lumineuse

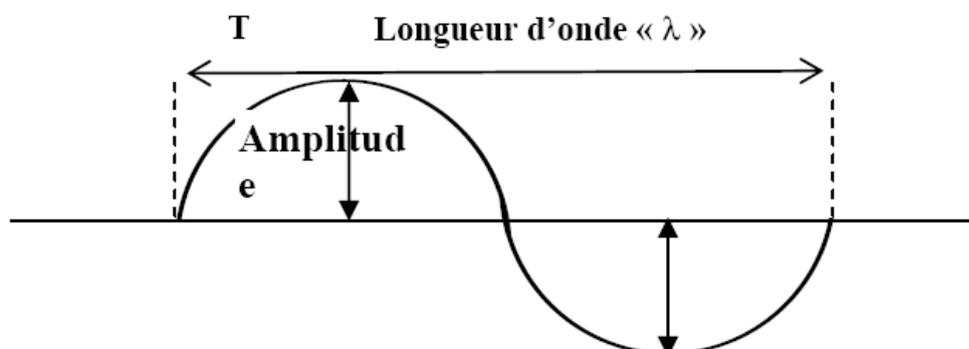


Fig. IV.2. Caractérisation d'une onde

D'autres phénomènes sont interprétés par la théorie ondulatoire comme le rayonnement du corps noir (PLANK 1900 ; quantification d'énergie) et photo électricité (EINSTEIN, les photons).

**Définition :** le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

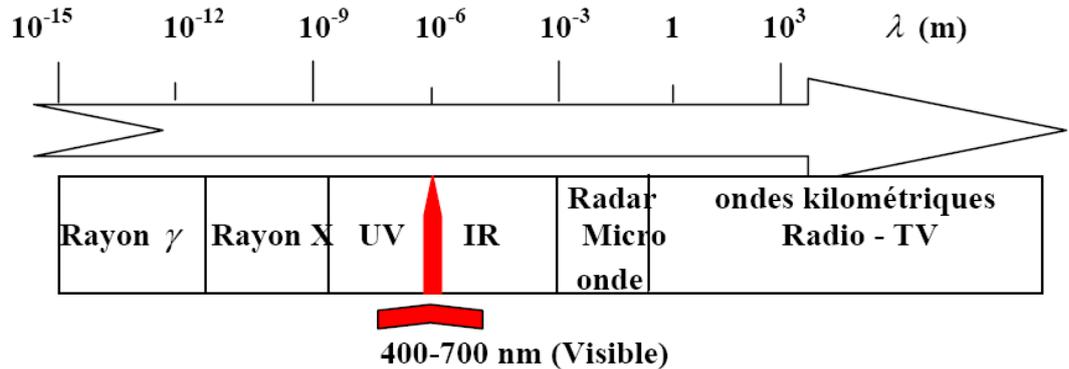


Fig. IV.3.Spectre électromagnétique

**I.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique :**

Cet effet a été découvert par le physicien HERTZ vers 1885. L'expérience consiste à irradier une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence croissante reliée à un électromètre. Ce dernier commence à se charger au-delà d'une fréquence  $\nu_0$  ; les deux branches de l'électromètre s'écartent : signe de présence d'électricité.

Pour EINSTEIN, l'irradiation d'une plaque métallique par une lumière monochromatique permet l'arrachement des électrons si  $\nu = \nu_0$  qu'on appelle *fréquence de seuil* caractéristique du métal utilisé.

Il conclut que la lumière est porteuse de grain de matière « *les quantas* » appelés aussi « *les photons* » porteur chacun d'une énergie E :

$$E = h \cdot \nu$$

Ces photons en heurtant les atomes de la plaque et s'ils ont suffisamment d'énergie arrachent des électrons d'où la production de l'électricité ; c'est ce qui constitue l'effet « *photo électrique* », c-à-d, la production de l'électricité grâce à la lumière.

**Remarque :**

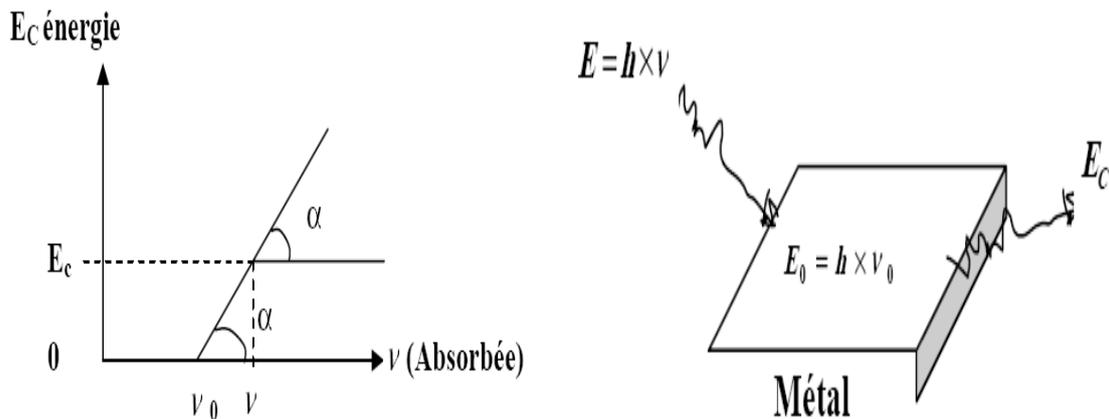
D'après la relation d'équivalence masse – énergie, l'énergie transportée par un photon égal à  $m \cdot C^2$  où  $m$  représente la masse fictive du photon (dont la masse a repos est nulle), on a :

$$E = h \cdot \nu = m \cdot C^2 = h \cdot \frac{C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot C}$$

**Expérience**

Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière de fréquence  $\nu$  supérieure à la fréquence de seuil  $\nu_0$  le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal  $E_0 = h \cdot \nu_0$  est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons :

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



**Remarque :**

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

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V^2 = h(\nu - \nu_0)$$

Cette équation montre que la courbe représentant l'énergie en fonction de la fréquence est une droite de pente ( $h$ ) :

$$Tg \alpha = \frac{E_c - 0}{\nu - \nu_0} ; \text{ par analogie à l'équation précédente, on trouve :}$$

$$Tg \alpha = h \quad (\text{constante de PLANK})$$

II. INTERACTION ENTRE LA LUMIERE ET LA MATIERE

En dessous de photoémission, un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses. L'ensemble des fréquences absorbées est appelé spectre d'absorption qui constitue un moyen d'identification d'un atome ou d'une molécule donnée. On exprime les positions de raie (transition électronique) souvent par le nombre d'ondes, avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

L'atome est à l'état fondamental s'il n'absorbe pas d'énergie du milieu extérieur. Dans le cas contraire, l'électron peut occuper certains niveaux désignés par (n) (nombre quantique).

L'électron ne peut occuper que des niveaux 1,2,3,4 ... ce qui signifie que l'énergie est quantifiée et elle ne peut varier que par quanta d'énergie ( paquets).

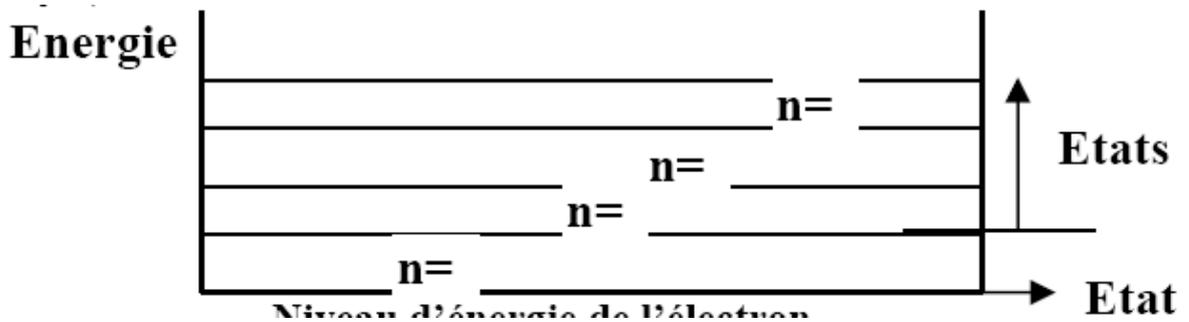
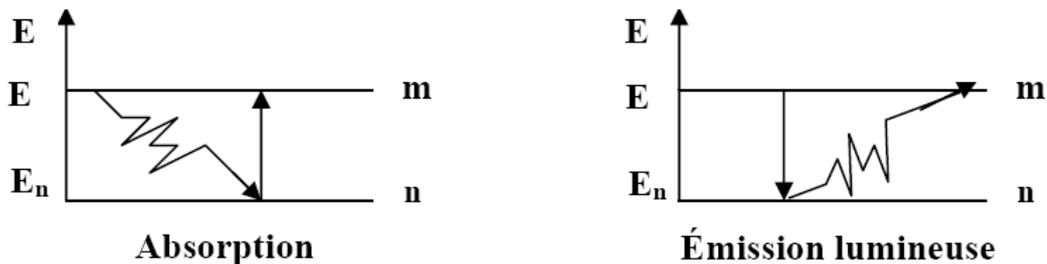


Fig. IV.4. Niveau d'énergie de l'électron

On distingue deux types de spectres : *l'absorption et l'émission*.



**Absorption lumineuse :** Si l'électron saute d'une orbite de rang n à une orbite de rang m (n<m) telle que l'atome passe d'une énergie E<sub>n</sub> à une énergie E<sub>m</sub> alors l'atome absorbe une radiation de fréquence tel que  $\Delta E = h\nu$

**Emission lumineuse :** Si l'électron saute d'une orbite de rang m à une orbite de rang n (m>n) telle que l'atome passe d'une énergie E<sub>m</sub> à une énergie E<sub>n</sub> alors l'atome émet une radiation de fréquence  $\nu$  tel que  $\Delta E = h \times \nu$ .

II.1. SPECTRE D'EMISSION D'HYDROGENE

Le spectre d'émission d'hydrogène est obtenu en appliquant une décharge électrique (ddp) au gaz d'hydrogène dans un tube cathodique qui provoque l'excitation des atomes d'hydrogène. Le retour de ces atomes de l'état excité à l'état fondamental, émettent un rayonnement électromagnétique.

Le rayonnement émis traverse un prisme qui sélectionne les radiations monochromatiques ( de même fréquence, même longueur d'onde). Le spectre obtenu, sur la plaque photo, est un spectre constitué de raies très fines de couleurs variées séparées par de larges espaces sombres. Ces spectres ont été découvert par LYMAN (UV), BALMER (Vis), PASCHEN , BRACKETT, PFUND (IR).

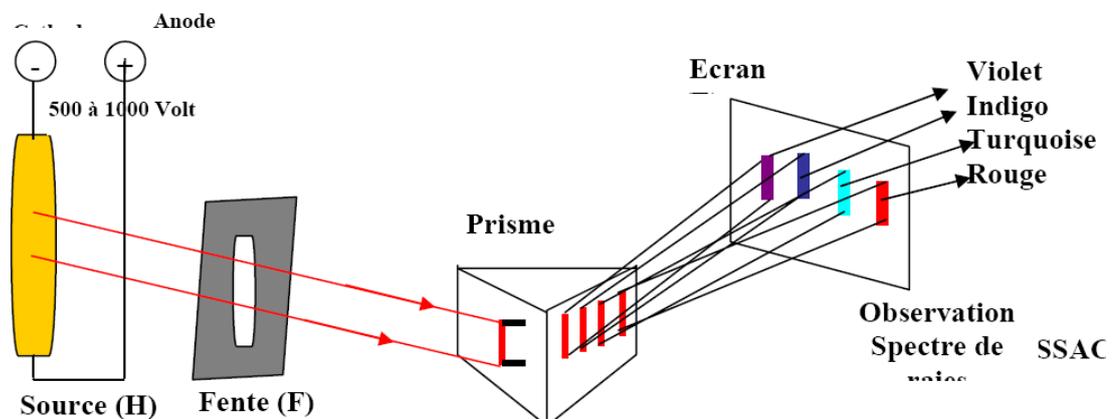


Fig. IV.5. Spectre d'émission d'hydrogène

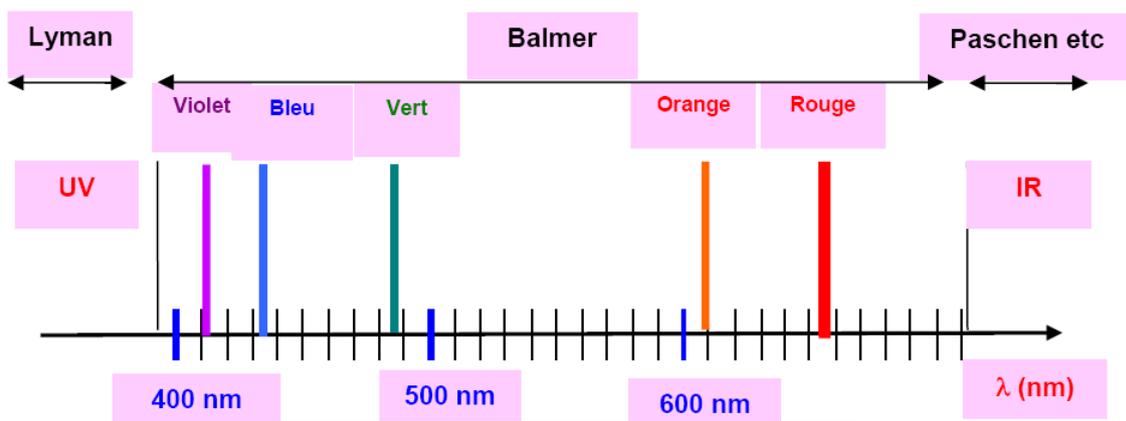


Fig. IV.6. Allure de spectre d'émission d'hydrogène

Raie rouge :  $\lambda = 6563 \text{ A}^0$  ; Raie bleu :  $\lambda = 4861 \text{ A}^0$  ;

Raie Indigo :  $\lambda = 4340 \text{ A}^0$  ; Raie Violet :  $\lambda = 4101 \text{ A}^0$

**Remarque :**

1. Chaque atome a un spectre caractéristique. Pour le spectre étudié précédemment, c'est un spectre de l'atome d'hydrogène et non de la molécule H<sub>2</sub>.
2. Les atomes excités émettent des radiations visibles et invisibles
3. Les fréquences émises ont de valeurs bien déterminées.
4. L'ensemble des radiations constitue le spectre.

L'analyse de la lumière émise permet d'observer un spectre discontinu ou spectre de raies dont les longueurs d'ondes peuvent être calculé par une formule empirique : Formule BALMER – RHYDBERG.

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

$\bar{\nu}$  : nombre d'onde

$\lambda$  : longueur d'onde

$n$  : nombre quantique principal

$R_H$  : constante de RHYDBERG :  $R_H = 10967757,6 \text{ m}^{-1}$

L'ensemble des raies de BAMER dans le visible constitue la série de BALMER.

Relation de Balmer  $\lambda = \frac{B.n^2}{n^2-4}$  avec  $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8 \dots$  B = cosntante

Realtion de RHYDBERG :  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$

**II.2. NOTION DE SERIE DE RAIES :**

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné. Chaque série a reçu le nom de son découvreur :

- 1) Série de LYMAN (UV) :  $n=1$  ,  $m = 2, 3, 4, \dots$
- 2) Série de BALMER (visible) :  $n=2$  ,  $m = 3, 4, 5, 6, \dots$
- 3) Série de PASCHEN (IR) :  $n=3$  ,  $m = 4, 5, 6, \dots$
- 4) Série de BRACKETT (Proche IR) :  $n=4$  ,  $m = 5, 6, \dots$
- 5) Série de PFUND (IR lointain) :  $n=5$  ,  $m = 6, 7, 8, \dots$

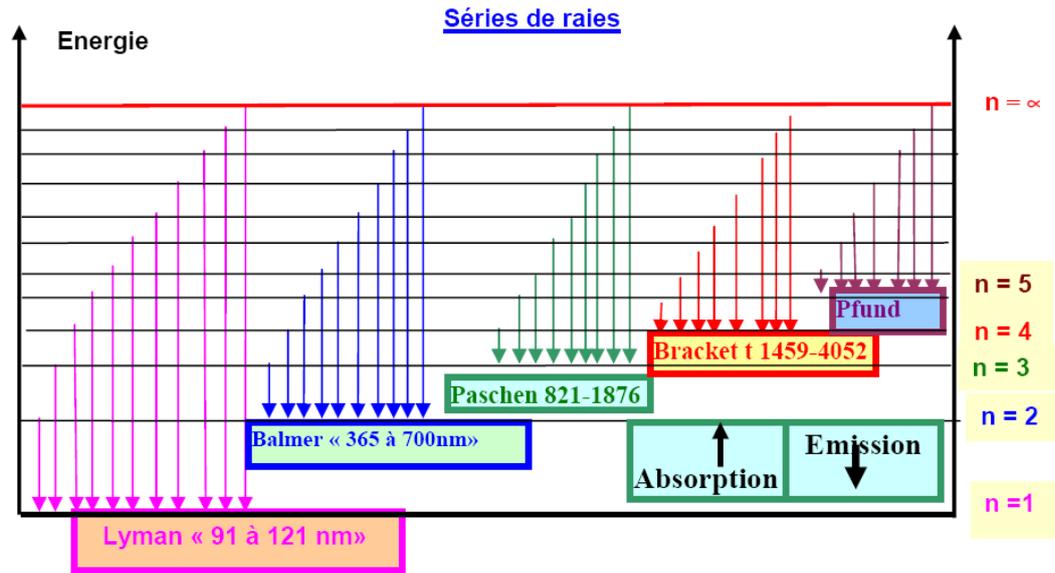


Fig. IV.7. Série de raies

Remarque :  $\lambda_{max}$  et  $\lambda_{min}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow \lambda_{n,m} = \frac{1}{R_H} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$\lambda_{max}$ : correspond à la raie maximale :  $n=n$  et  $m = n+1$

$$\lambda_{max} = \frac{1}{R_H} \left( \frac{n^2 \cdot (n+1)^2}{(n+1)^2 - n^2} \right) = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1) \cdot R_H}$$

$\lambda_{min}$ : correspond à la raie limite :  $n = n$  et  $m \rightarrow \infty$

$$\lambda_{min} = \frac{1}{R_H} \left( \frac{1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}} \right) \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{n^2}{R_H}$$

### III. MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

#### III.1. MODELE DE RUTHERFORD

D'après RUTHERFORD, l'électron tourne autour du noyau en parcourant d'un mouvement uniforme une orbite circulaire de rayon (r).

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces électrostatiques par les forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour de noyau.

Forces exercées sur l'électron :

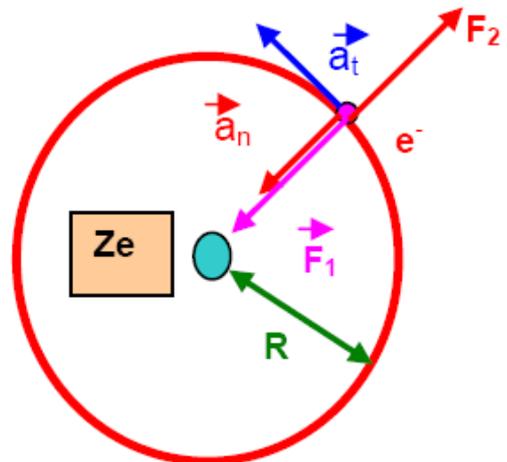
1. Force électrostatique

$$F_1 = -Z \cdot K \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ avec : } \epsilon_0: \text{ permittivité du vide}$$

$$K = 9 \cdot 10^9$$

Pour l'atome d'hydrogène :

$$\begin{aligned} Z = 1 ; F_1 &= -K \cdot \frac{e^2}{r^2} \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \end{aligned}$$



2. Force centrifuge

$$F_2 = m \cdot \frac{V^2}{r}$$

Pour que l'électron reste sur l'orbite :  $F_1 = -F_2$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m \cdot \frac{V^2}{r} \dots \dots \dots (1)$$

Energie de l'électron :

C'est la somme de son énergie potentielle  $E_p$  et de son énergie cinétique  $E_c$

$$E_T = E_P + E_C \text{ avec : } E_C = \frac{1}{2} \cdot mV^2 \dots \dots \dots (2)$$

Energie potentielle

Elle est due à l'attraction du noyau, c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de l'infini (où son énergie est nulle (par convention)) à la distance  $r$  du noyau.

$$E_P = - \int_{\infty}^r F_1 dr = - \int_{\infty}^r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \left[ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right]_{\infty}^r$$

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (3)$$

$$E_T = E_P + E_c = \frac{1}{2} \cdot mV^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

D'après (1) :  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r \cdot m_e} = V^2$

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r \cdot m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

$$E_T = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

$$E_T = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot r} \dots \dots \dots (4)$$

le modèle de l'atome d'hydrogène proposé par RUTHERFORD et PERRIN est en contradiction avec l'expérience :

Ce modèle laisse prévoir :	L'expérience montre que :
<p><b>1. Un rayonnement spontané :</b> L'électron en mouvement dans un champ électromagnétique rayonne de l'énergie (onde électromagnétique, théorie classique).</p> <p><b>2. Un atome instable :</b> Lorsque l'atome rayonne, son énergie diminue ce qui entraîne une diminution de rayon (r) et par conséquent la chute de l'électron sur le noyau</p> <p><b>3. La variation continu</b> de rayon (r) entraîne une diminution de l'énergie E et un rayonnement continu</p>	<p>1. L'atome d'hydrogène dans son état fondamental ne rayonne pas (l'électron reste sur son orbite).</p> <p>2. L'atome d'hydrogène est stable</p> <p>3. Le spectre d'émission d'hydrogène est un spectre de raies (discontinu)</p>

**III.2. MODELE DE BOHR**

BOHR a repris le modèle de RUTHERFORD mais en se basant sur l'interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène (spectre de raies, discontinu) . Ce modèle repose sur la théorie des quantas (PLANCK) selon laquelle l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement ne s'effectue que par des quantités finies. Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron qu'on appelle *hydrogénoïde* tels que : H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> ... ..

Pour remédier aux insuffisances de modèle de RUTHERFORD, BOHR fit deux postulats :

*1<sup>er</sup> postulat :*

Dans le modèle atomique de BOHR, l'électron tourne autour de noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme sur une orbite de rayon ( r ). En effet, l'électron gravite sur des orbites circulaires privilégiés appelés *orbites stationnaires* sans rayonner ou émettre d'énergie. Son énergie propre reste constante tant qu'il demeure sur l'une de ces orbites.

BOHR postulat d'une manière arbitraire que le moment cinétique de l'électron  $m_e \cdot V \cdot r$  ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples entiers de  $\frac{h}{2\pi}$

$$m_e \cdot V \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (5) ; \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

Il en résulte que seules certaines valeurs de ( r ) sont permises.

*2<sup>ème</sup> postulat :*

Un tome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron passe d'une orbite stationnaire à une autre ; l'énergie correspondante est la différence d'énergie  $\Delta E$  entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

**III.2.1. Rayon des orbites stationnaires**

$$(1) : K \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \cdot \frac{V^2}{r} \Rightarrow r = k \cdot \frac{e^2}{m_e \cdot V^2}$$

$$(5) : m_e \cdot V \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \Rightarrow V = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m_e \cdot r}$$

$$V^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2} \Rightarrow r = \frac{K \cdot e^2}{m_e} \cdot \frac{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2}{n^2 \cdot h^2}$$

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot K \cdot m_e e^2} \dots \dots \dots (6)$$

Avec :  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{4\pi^2 \cdot m_e e^2} = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e e^2}$$

$$r_n = n^2 \cdot a_0 ; \quad r_n = n^2 \cdot 0,529$$

$$a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA} \text{ c'est le rayon de BOHR.}$$

**III.2.2. Energie de l'électron sur une orbite :**

$$E_T = -\frac{K \cdot e^2}{2 \cdot r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (4)$$

En combinant les équations (4) et (6), on obtient :

$$E_T = -\frac{K \cdot e^2}{2 \cdot r} = -\frac{K \cdot e^2}{2} \cdot \frac{4\pi^2 \cdot K \cdot m_e \cdot e^2}{n^2 \cdot h^2} = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2}$$

On a :  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

Avec :

$$E_1 = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{h^2} = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ joule} = -13,6 \text{ eV}$$

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

**III.2.3. Interprétation par la théorie de BOHR du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène** (relation entre le nombre d'ondes et les niveaux d'énergie)

Lorsqu'un électron passe d'une orbite ( $n_1$ ) de niveau d'énergie ( $E_1$ ) à une orbite ( $n_2$ ) de niveau d'énergie ( $E_2$ ), la variation d'énergie ( $\Delta E_{1,2}$ ) est donnée par la relation :

$$\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1 = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2 \cdot n_2^2} - \left( -\frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2 \cdot n_1^2} \right)$$

$$\Delta E_{1,2} = \frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Cette variation d'énergie correspond à une radiation lumineuse de fréquence  $\nu$  tels que :

$$\Delta E_{1,2} = h \cdot \nu$$

$$D'où : \nu = \frac{\Delta E_{1,2}}{h} = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En faisant apparaitre le nombre d'onde de la radiation lumineuse :

$$C = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3.C} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (7)$$

$$Posons : R_H = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3.C} \dots \dots \dots (8)$$

$$On trouve la formule de HERTZ : \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (9)$$

$R_H = 1,097373 \cdot 10^7 m^{-1}$  (constante de RHYDBERG)

**III.2.4. Application aux hydrogénoïdes**

La théorie de BOHR n'est pas générale, elle ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène et aux ions hydrogénoïdes, constitués par un noyau de charge (+Ze) autour duquel gravite un seul électron.

$$La force électrique devient : F_1 = -K \cdot Z \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Un calcul analogue à celui de l'hydrogène conduit à :

$$r_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot K \cdot m_e \cdot e^2 \cdot Z}$$

$$r_{hydrogénoïde} = \frac{r_{hydrogène}}{Z} \dots \dots \dots (10)$$

$$E_{hydrog noide} = -\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot K^2 \cdot m_e \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \cdot Z^2 \Rightarrow$$

$$E_{hydrog noide} = E_{Hydrogène} \cdot Z^2 \dots \dots \dots (11)$$

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

$$R_{hydrog noide} = R_{hydrogène} \cdot Z^2 \dots \dots \dots (12)$$

**III.2.5. Insuffisance de modèle de BOHR**

Le modèle de BOHR (prix Nobel en 1922) ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly-électroniques. Alors on chercha à l'améliorer ; SOMMERFIELD proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu de simples orbites circulaires de BOHR (on retrouve l'analogie du système solaires avec les orbites elliptiques de KEPLER). Cette modification entraine l'apparition de deux nombres quantiques (l,m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut abandonné et remplacé par le *modèle quantique (ou ondulatoire)*.

En d'autres termes, le modèle de BOHR ne permit pas de décrire avec succès les atomes poly-électroniques. Il ne prend pas en considération l'effet d'attraction du noyau sur les autres électrons. Ce phénomène est dit *effet d'écran*.

Dans ce cas de figure, on a :  $F_1 = K \cdot (Z - \sigma) \cdot \frac{e^2}{r^2}$

Où :  $\sigma$  désigne la constante d'écran. Elle représente l'effet d'obstacle des autres électrons sur la force électrostatique.

Alors :

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

En étudiant le spectre des atomes poly-électroniques, MOSELY a trouvé une relation entre la fréquence ( $\nu$ ) et la constante d'écran ( $\sigma$ ).

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \text{ d'où } \nu = K^2 \cdot (Z - \sigma)^2 \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{K^2}{c} (Z - \sigma)^2$$

Il a pu déterminer les constantes d'écran pour les raies suivantes :

$$K_\alpha, K_\beta \quad (\sigma = 1) ; L_\alpha, L_\beta \quad (\sigma = 7,4)$$

IV . MODELE BASE SUR LA MECANIQUE ONDULATOIRE

IV.1. Dualité onde-corpusele et relation de DE BROGLIE

Par analogie avec la lumière, DE BROGLIE (1924) a postulé que toute particule matérielle animée d'une vitesse (V) ayant une masse (m) pouvait être associée à une onde telle que sa longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{m.V} \dots \dots \dots (13)$$

$$h.v = E_0 + \frac{1}{2} mV^2 = hv_0 + \frac{1}{2} mV^2 \Rightarrow h(v - v_0) = \frac{1}{2} mV^2$$

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow h.c \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) = \frac{1}{2} mV^2$$

$$\Delta E = m.c^2 , \quad h.v = m.c^2$$

$$v = m.\frac{c^2}{h} = m.\frac{c}{h} \Rightarrow \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} = m.\frac{c}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m.c}$$

Ce postulat est à la base d'une nouvelle mécanique : *mécanique ondulatoire* qui a permis de résoudre les contradictions et les difficultés de la mécanique classique.

**Remarques :**

1. L'onde DE BROGLIE n'est pas en général une onde électromagnétique. Elle n'est électromagnétique que si la particule est un photon.
2. La particule peut être petite ou grande, chargée ou non (un électron, un noyau, une balle, un satellite...)

IV.2. Principe d'incertitude d'HEISENBERG

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule.

$$\Delta P_x = m.\Delta V \qquad (P : \text{quantité de mouvement} = m.V)$$

Il s'écrit :  $\Delta(m.V).\Delta x \geq \bar{h} \dots \dots \dots (14)$

Avec :  $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$

Cette relation signifie que si on peut mesurer théoriquement (x) avec précision ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), alors ( $\Delta V$ ) deviendra grand car :  $\Delta V \geq \frac{\bar{h}}{m.\Delta x}$

**Exemple :**

Calculer pour deux particules l'incertitude sur l'abscisse  $\Delta x$ . L'erreur relative sur la vitesse étant supposée égale à  $10^{-5} V$ , l'incertitude ( $\Delta V$ ) et ( $\Delta P$ ) sera de  $10^{-5}m.V$

**Solution :**

D'après la relation :  $m. \Delta V. \Delta x \geq \hbar \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{10^{-5}.m.V}$

Echelle macroscopique	Echelle microscopique
<p><b><u>Un plomb de chasse</u></b></p> <p>Masse : 1 g                      Vitesse : 30 m/s                      Precision : <math>10^{-5}</math></p> $\Delta x = \frac{6,62.10^{-34}}{10^{-5}.10^{-3}.30.2.3,14} = 0,0351.10^{-21}m$ <p>Résultat inappreciable</p>	<p><b><u>L'électron</u></b></p> <p>Masse : <math>9,11.10^{-31}</math> kg                      Vitesse : <math>3.10^6</math> m/s                      Précision : <math>10^{-5}</math></p> $\Delta x = \frac{6,62.10^{-34}}{10^{-5}.9,11.10^{-31}.3.10^6.2.3,14} = 0,39.10^{-4}m$ <p>Résultat important</p>

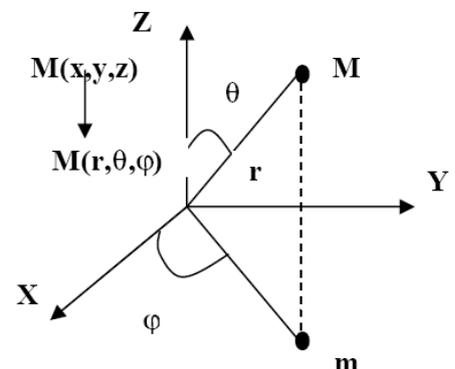
Donc le principe d'incertitude d'HEISENBERG est important à l'échelle atomique.

**IV.3. FONCTION D'ONDE ET EQUATION DE SHCRÖDINGER**

Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées  $x, y, z, t$  appelée *fonction d'onde*.

Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point  $M(x, y, z)$  de l'espace à un instant (t). Elle est notée :  $\psi(x, y, z, t)$ .

C'est le carré de cette fonction  $\psi^2$  qui a une signification physique ; il représente la *probabilité de présence de la particule*.



**IV.3.1. Probabilité de présence**

On appelle  $dP = |\psi|^2 dV$  la probabilité de présence de l'électron à l'instant (t) dans l'élément de volume dV. Pour tout l'espace :

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV = 1$$

L'électron se trouve quelque part dans le volume V ; la fonction  $\psi$  est alors normée (normalisation des fonctions d'ondes).

**IV.3.2. Equation de SCHRÖDINGER**

En 1926, SCHRÖDINGER a postulé que la fonction d'onde  $\psi(x, y, z, t)$  est une solution de l'équation :

$$-\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \cdot \psi = E \psi$$

Où : m : masse de la particule

$$E_p: (Energie potentielle) = -\frac{Z.K.e^2}{r}$$

Si on pose :

$$H = -\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \equiv \text{Hamiltonien}$$

L'équation de SCHRÖDINGER s'écrit de façon plus condensée :  $H\psi = E\psi$  avec :

$$H = -\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p = -\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \cdot \Delta + E_p$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta + E_p$$

Avec :  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ;  $E_p = -\frac{Z.K.e^2}{r}$

L'équation de SCHRÖDINGER effectue (englobe) la synthèse des aspects corpusculaires et ondulatoires de la particule microscopique.

**a. Aspects ondulatoires**

Pour un système unidimensionnel, une onde stationnaire dont l'amplitude est indépendante du temps :

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (15)$$

**b. Aspects corpusculaires**

D'après DE BROGLIE :  $mV = P = \frac{h}{\lambda} \dots \dots \dots (16)$

c. Conservation d'énergie

$$E = E_c + E_p(x) \dots \dots \dots (17)$$

La combinaison de ces trois équations conduit à l'équation de SCHRÖDINGER.

Considérons le cas le plus simple d'une particule se déplaçant sur un axe (x) dans un potentiel  $E_p(x)$  indépendant du temps :

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

1<sup>ère</sup> dérivée :  $\frac{d\psi}{dx} = - \frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$

2<sup>ème</sup> dérivée :  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_0 \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (18)$$

Mais d'après DE BROGLIE :  $m \cdot V = p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mV} \dots \dots \dots (19)$

$E_c = \frac{1}{2} \cdot mV^2 \Rightarrow 2E_c = m \cdot V^2 ; E = E_c + E_p(x) \Rightarrow E_c = E - E_p(x)$

D'où :

$$2 \left( E_c - E_p(x) \right) = m \cdot V^2 \dots \dots \dots (20)$$

$$(18) \equiv \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_0 \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m^2 \cdot V^2 \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot m \cdot V^2 \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot 2 \cdot E_c \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot 2 \cdot (E - E_p(x)) \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot (E - E_p(x)) \cdot \psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot E \psi(x) - \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot E_p(x) \cdot \psi(x) = 0 \dots \dots \dots (21)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(\mathbf{x}) \cdot \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad \text{Equation de SCHRÖDINGER}$$

Les inconnus sont  $E$  et  $\psi(x)$ .

La fonction d'onde  $\psi$  satisfait à l'équation dite de SCHRÖDINGER doit être :

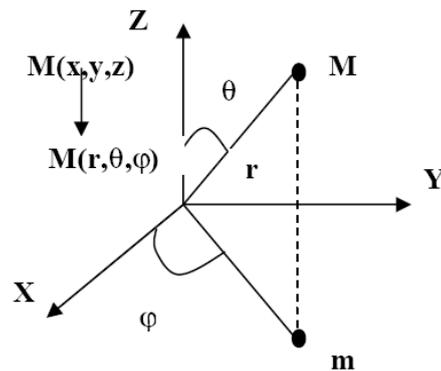
1. Il faut que  $\psi(x, y, z)$  soit définie en tout point de l'espace ;
2. Il faut que  $\psi(x, y, z)$  soit continu en tout point de l'espace ;
3. Quand  $(x, y, z) \rightarrow \infty \Rightarrow \psi(x, y, z) \rightarrow 0$ .

#### IV.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de SCHRÖDINGER s'écrit :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta - \frac{e^2}{4 \cdot \pi \epsilon_0 r} \right) \cdot \psi = E\psi \dots \dots \dots (22)$$

Le choix des coordonnées cartésiennes pour étudier le problème n'est pas approprié, et à cause de la symétrie sphérique de l'atome, on choisit les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$



Avec :  $x = r \cdot \sin \theta \cos \varphi \quad 0 < r < \infty$

$y = r \cdot \sin \theta \sin \varphi \quad 0 < \theta < \pi$

$z = r \cdot \cos \varphi \quad 0 < \varphi < 2\pi$

Où :  $dv = dx dy dz = 4\pi r^2 dr$

$$dv = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot r^2 dr = [\cos \theta]_0^\pi \cdot [\sin \varphi]_0^{2\pi} \cdot r^2 dr$$

**Remarque :**  $\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$

La résolution se fait en mettant la fonction  $\psi(r, \theta, \varphi)$  sous forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La résolution de l'équation de l'équation de  $H\psi = E\psi$  ne conduira à des solutions acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie ; et comte tenu des valeurs propres de l'énergie et des fonctions propres :

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

En effet, à chaque solution de l'équation de SCHRÖDINGER correspond une valeur ,E .

Pour l'atome d'hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0 \cdot n^2 \cdot h^2}$$

Pour  $n = 1$   $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

La résolution rigoureuse de ces équations différentielles est possible. Une infinité de solution existe. Les conditions mathématiques du calcul des orbitales introduisent trois nombres entiers  $n, l, m$  tels que :

$$n \in N^*; \quad 0 < l \leq n - 1 ; \quad -l < m < +l$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER est possible et elle donne :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \dots \dots \dots (23)$$

Et :  $\psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \dots \dots \dots (24)$

**IV.5 LES NOMBRES QUANTIQUES ET NOTION D'ORBITALE ATOMIQUE**

**IV.5.1. LES NOMBRES QUANTIQUES**

L'état quantique de l'électron est défini par quatre nombres quantiques

**a. Nombre quantique principal (n)**

Il caractérise le niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il occupe. Cette couche, elle est parfois désignée par une lettre majuscule.

- $n = 1 \quad \rightarrow \text{couche } K$
- $n = 2 \quad \rightarrow \text{couche } L$
- $n = 3 \quad \rightarrow \text{couche } M$
- $n = 4 \quad \rightarrow \text{couche } N$

**b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l) :**

Il caractérise la sous couche occupée par l'électron. Avec  $0 \leq l \leq n - 1$

$l = 0 \rightarrow$  sous couche  $s$

$l = 1 \rightarrow$  sous couche  $p$

$l = 2 \rightarrow$  sous couche  $d$

$l = 3 \rightarrow$  sous couche  $f$

**c. Nombre quantique magnétique ( $m$ ) :**

Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Sa valeur est fonction de la valeur du nombre quantique secondaire ( $l$ ).

$$-l \leq m \leq +l ; \text{ soit } 2l + 1 \text{ Valeurs différentes.}$$

Graphiquement, ce nombre est représenté par un **rectangle** :  on représente autant de rectangle qu'il y a de valeurs possibles de ( $m$ )

Ces trois nombres quantiques définissent une case quantique et celle-ci contient deux électrons. Pour distinguer entre les deux électrons, on introduit un quatrième nombre quantique de *spin* ( $s$ ).

**d. Nombre quantique de spin ( $s$ ) :**

Il caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes ( $\pm \frac{1}{2}$ )

*Par convention* :  $S = + \frac{1}{2} :: \uparrow$  ;  $S = - \frac{1}{2} :: \downarrow$  ;  $\uparrow\downarrow$

**IV.5.2. Orbitales atomiques**

On appelle les orbitales atomiques les fonctions propres de  $H\psi_n = E_n\psi_n$  . Chaque fonction d'ondes, solution de l'équation de SCHRÖDINGER, est appelée habituellement **orbitale atomique**.

Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'électron se trouve.

$$\psi_{1,0,0} = 1S = A_1 e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2,0,0} = 2S = A_2 \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2.a_0}$$

$a_0$  : rayon de la 1<sup>ère</sup> orbite de BOHR

$A_1$  et  $A_2$  : sont des constantes se déduisant de la conditions de normalisation de la fonction d'onde ( la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace = 1).

**Remarque :**

Les fonction d'onde 1S et 2S ne dépendent que de  $r$  (pas de partie angulaire). Ce sont des orbitales atomiques de symétrie sphérique.

$$\psi_{2,1,0} = 2p_0 = B_0 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \cdot \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,1} = 2p_1 = B_1 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \cdot \sin \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{2,1,-1} = 2p_{-1} = B_2 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \cdot \sin \theta \sin \varphi$$

Les fonctions d'ondes ( $2p$ ) dépendent de  $r, \theta$  et  $\varphi$ . Ce sont des orbitales atomiques directionnels.

**CONCLUSION : L'état d'un électron est défini par :  $n, l, m$  et  $s$**

**IV.5.2.1. Description des orbitales atomiques :**

**a- Orbitale S :  $l = m = 0$**

Indépendance par rapport à  $\theta$  et  $\varphi$ . Ceci définit une sphère de rayon ( $r$ ) et centrée sur le noyau.



*Orbitale 1S*



*Orbitale 2S*

**b- Orbitale p :  $l = 1$  ;  $m = -1, 0, +1$  : ( $p_{-1}, p_0, p_{+1}$ )**

Pour un électron dans un état décrit par l'orbitale ( $p_x$ ) : la probabilité est maximale selon ( $x$ ), nulle selon les axes ( $y$  et  $z$ ) sur le noyau.

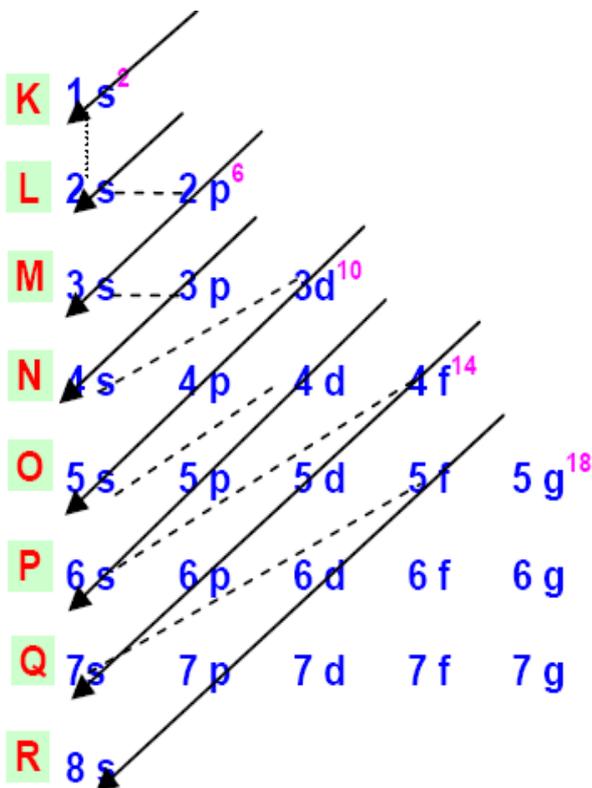
V. ATOMES POLYELECTRONIQUES EN MECANIQUE ONDULATOIRE

Soit un atome poly-électronique dont les orbitales atomiques sont définies par  $\psi_{n,l,m}$  auxquelles correspondent des énergies  $E_{n,l,m}$ . Le remplissage de ces orbitales par les  $Z$  électrons suit les règles suivantes :

1. Chaque sous couche a un niveau d'énergie associée qui lui est propre
2. Les cases quantiques de la même sous couche ont la même énergie indépendamment de  $m$  et de  $s$
3. L'ordre des niveaux d'énergie des sous couches est donné par la règle de **KLECHOWSKI**

V.a Règle de **KLECHOWSKI**

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches se fait par ordre croissant d'énergie  $(n + l)$ . D'où :  $1s / 2s \ 2p / 3s \ 3p / 4s \ 3d \ 4p / 5s \ 4d \ 5p / 6s \ 4f \ 5d \ 6p / 7s \ 5f \ 6d \ 7p$



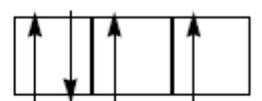
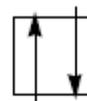
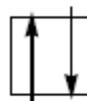
Exemple : comparaison entre  $E_{4s}$  et  $E_{3d}$

$$E_{4s} : n + l = 4 + 0 = 4$$

$$E_{3d} : n + l = 3 + 2 = 5$$

$$E_{3d} > E_{4s}$$

Exemple :  ${}^8_0 (z = 8) : 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$

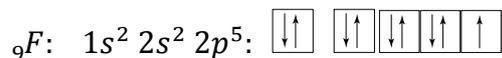
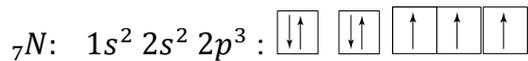


V.3. Règles de remplissages des orbitales atomiques:

Lorsqu'on désire obtenir la configuration électronique de l'état fondamental, il faut savoir combien d'électron qui doivent être distribués mais aussi comment et où il faut les placer. Cette construction est régie par le principe d'édification qui utilise les règles suivantes :

- a. **Principe de la stabilité** : le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leur énergie, c-à-d, de la plus basse énergie à la plus élevée.
- b. **Principe de PAULI** : deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques (n,l,m,s), c-à-d, ne peuvent pas avoir le même état quantique.
- c. **Règle de HUND** : dans une même sous couche, les électrons occupent le maximum de cases quantiques.

**Exemple :**



**Utilisation des cases quantiques :**

- Le nombre de case quantiques pour une sous couche donnée est égal à (m)

**Exemple** : sous couche p : l = 1 ; m = -1,0,+1 dont 03 orbitales :

- Pour un (n) donné, le nombre d'électron maximale est égal : **2.n<sup>2</sup>**

**Exemple** : n = 3, l = 2, m = 2l+1 = 5 valeurs : -2,-1,0,+1,+2

**Configuration électronique simplifiée**

**Configuration du gaz rare + couche externe**

Avec : gaz rare : c'est le gaz dont le numéro atomique est le plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur. Le tableau récapitule quelques gaz rares :

Gaz rare	Symbole	Nombre d'électrons	
Helium	He	2	2 < Z < 10
Néon	Ne	10	10 < Z < 18
Argon	Ar	18	18 < Z < 36
Krypton	Kr	36	36 < Z < 54
Xénon	Xe	54	54 < Z < 86
Radon	Rn	86	Z > 86

**Exemple :**

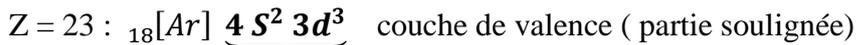
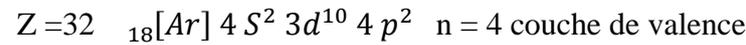
Pour : Z = 53 :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

On écrira simplement :  ${}_{36}[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^5$

Couche de valence :

C'est la couche la plus externe occupée par les lectrons ou bien la couche dont le (n ) est plus élevée ( si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on considère cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence). C'est cette couche qui est l'origine des propriétés chimiques des éléments.

**Exemple :**

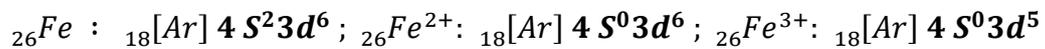
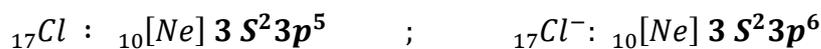
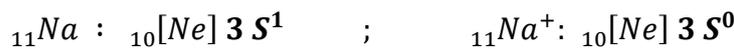


Les électrons de valences :

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Structure électronique des ions :

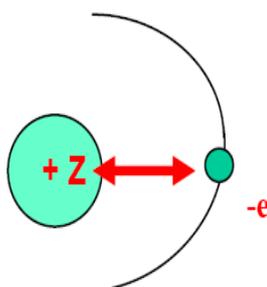
**Exemple :**



**V.4. EFFET D'ECRAN : Approximation de SLATER**

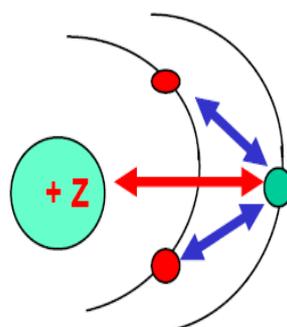
Les règles de SLATER permettent d'appliquer les résultats du modèle de BOHR aux atomes poly-electroniques .

Atome Hydrogéoïde



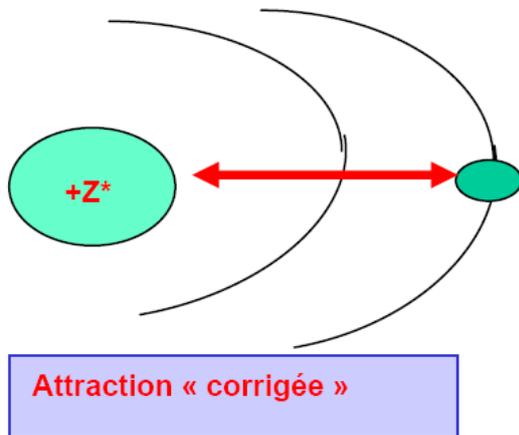
Attraction

Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié.

**Modèle de SLATER :**

La charge réelle  $Z$  est remplacée par une charge hypothétique ( $Z^*$ ).

La charge nucléaire effective ( $Z^*$ ) tient compte à la fois de l'attraction *noyau – électron* et des répulsions *électron – électron* (effet d'écran).

Avec :

$$Z^* = Z - \sum \sigma$$

$\sigma$  : constante d'écran .

SLATER a énoncé les règles qui permettent d'exprimer cet effet d'écran ( $\sigma$ )

**V.4.1. Règles de SLATER :**

1. Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivant dans l'ordre suivant :

**Groupes de SLATER :**

[1s] ; [2 s, 2 p] ; [3 s, 3 p] ; [2 d] ; [4 s, 4 p] ; [4 d] ; [4 f] ; [5 s, 5 p] ; [5 d] ; [5 f] ...

**2. Valeurs des constantes d'écran :**

**2.1. Électron du même groupe :**  $\sigma = 0,35$  (sauf pour 1 s où  $\sigma = 0,3$ )

**2.2. Electron d'un groupe plus externe :** l'électron est situé à droite du groupe étudié :  
 $\sigma = 0$

**2.3. Electron d'un groupe plus interne :** l'électron est situé à gauche du groupe étudié, on désigne deux cas :

**a. les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1)** ont un effet d'écran :  $\sigma = 0,85$

**b. les électrons des groupes plus internes (n-2), (n-3), (n-4)...** ont un effet d'écran :  $\sigma = 1$

**2.4. L'électron étudié appartient à un groupe (nd) ou (nf) :**

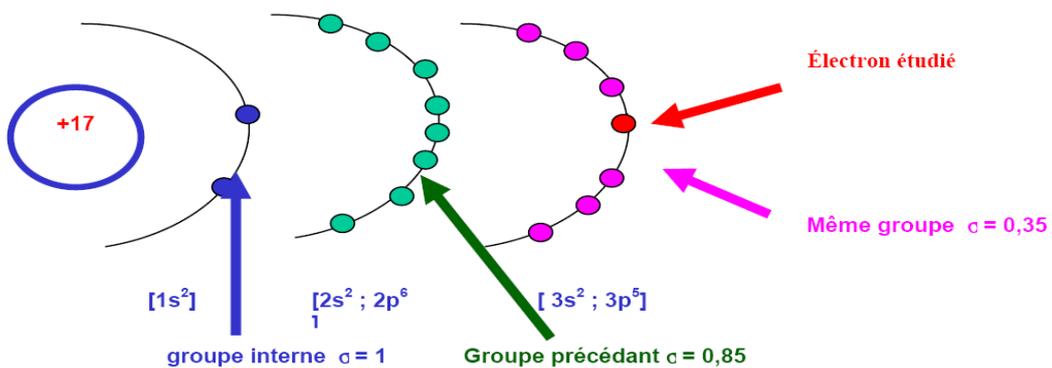
- Les électrons de tous les groupes plus internes (n-1), (n-2), (n-3)... ont un effet d'écran :  $\sigma = 1$

Résumé des constantes d'écran

Constantes d'écran

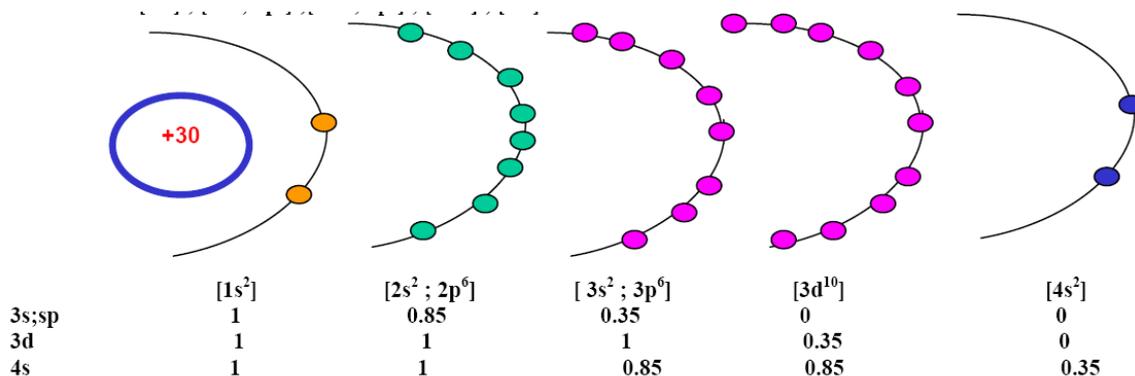
Electron d'origine	Contribution des autres électrons					
	n-2, n-3...	n-1	n			n+1, n+2...
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

Exemple 1 : Cl : Z = 17 : 1s<sup>2</sup>; 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>; 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>



$$Z^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Exemple 2 : Zn : Z = 30 : 1s<sup>2</sup>; 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>; 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>; 3d<sup>10</sup>; 4s<sup>2</sup>



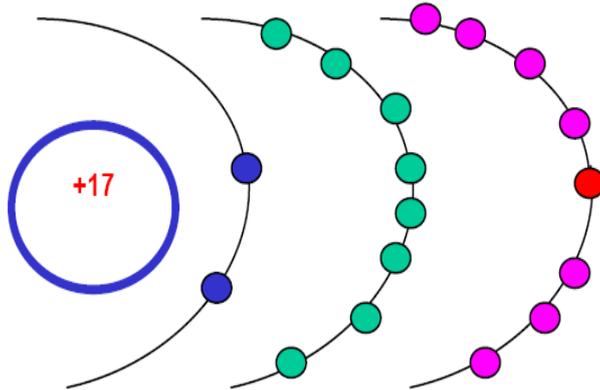
$$Z_{4s}^* = 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

$$Z_{3s,3p}^* = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$

Pour les ions :

$$Z^* = 17 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 5,75$$



*Pour un hydrogénoïde :*

BOHR . :  $r = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$  avec :  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

Pour les atomes poly-electroniques, on remplace ( $Z$ ) par ( $Z^*$ ) et ( $n$ ) par ( $n^*$ ) :

$$r = a_0 \cdot \frac{n^{*2}}{Z^*}$$

Avec :

$$n^* = 1 \text{ pour } n = 1$$

$$n^* = 2 \text{ pour } n = 2$$

$$n^* = 3 \text{ pour } n = 3$$

$$n^* = 3,7 \text{ pour } n = 4$$

$$n^* = 4 \text{ pour } n = 5$$

$$n^* = 4,2 \text{ pour } n = 6$$

**Rayon ionique :**

L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue ( $Z^*$ ) ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origines. Inversement, si on enlève des électrons, l'effet d'écran diminue donc ( $Z^*$ ) augmente ce qui fait diminuer le rayon. Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes d'origine.

$$\text{Ajout d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \uparrow \Rightarrow Z^* \downarrow \Rightarrow r \uparrow$$

$$\text{Retrait d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \downarrow \Rightarrow Z^* \uparrow \Rightarrow r \downarrow$$

**V.4.3. ENERGIE D'IONISATION**

$$EI_1 = E_{A^+} + E_{e^-} - E_A$$

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interaction avec le noyau

$$E_{e^-} = 0 \text{ (pas d'interaction avec le noyau).}$$

$$EI_1 = E_{A^+} - E_A$$

En évaluant l'énergie de ( $A$ ) et de ( $A^+$ ) on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par la différence entre les deux. L'énergie totale de l'atome va être évaluée par la somme des énergies individuelles des électrons.

**Energies orbitales**

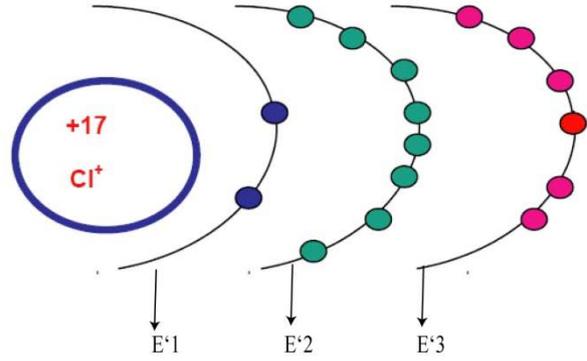
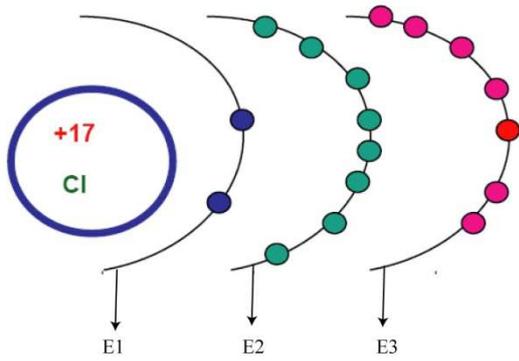
$$\text{Selon BOHR : } E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{Selon SLATER : } E_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

L'énergie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous les électrons.

Exemple :

chlore



$$: [1 s^2]: [2 s^2, 2 p^6]: [3 s^2, 3 p^5]$$

$$[1 s^2]: [2 s^2, 2 p^6]: [3 s^2, 3 p^4]$$

$$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$$

$$E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$$

**Bohr :**  $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$

**Slater:**  $E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$

L'énergie orbitale d'un electron ne depend que  $Z^*$  et de  $n$  ; si ces deux grandeurs sont identiques , l'énergie sera la même. C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation. On a donc :  $E_1 = E'_1$  ;  $E_2 = E'_2$

$$E_{I1} = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3 - 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3 = 6 E'_3 - 7 E_3$$

$$Z_{E3}^* = 17 - (6.0,35) - (8.0,85) - (2.1) = 6,1$$

$$E_3 = -13,6 \cdot \frac{(6,1)^2}{(3)^2} = -56,23 \text{ eV}$$

$$Z_{E'_3}^* = 17 - (5.0,35) - (8.0,85) - (2.1) = 6,45$$

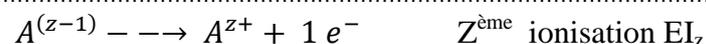
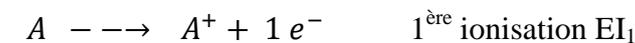
$$E'_3 = -13,6 \cdot \frac{(6,45)^2}{(3)^2} = -62,866 \text{ eV}$$

$$E_{I1} = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

La valeur experimentale est de 13 eV. Le modèle permet d'accéder à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome.

**Energie d'ionisation successives**

Il s'agit des energies associées aux reactions suivantes :



EXERCICES

**Exercice 1 :**

La raie de la plus petite longueur d'onde du spectre d'émission de l'hydrogénoïde de  ${}^9_4\text{Be}^{3+}$  se situe à  $57,3 \text{ \AA}$ .

- a- A quelle transition électronique correspond t – elle ?
- b- A quelle série appartient cette raie ? en déduire son domaine dans le spectre électromagnétique.
- c- Calculer l'énergie correspondante en eV.

Données :  $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$

**Exercice 2 :**

L'énergie totale d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z a pour expression :

$$E_n = -\frac{2 \pi^2 m K Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

- 1. Déterminer l'expression du nombre d'onde  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  de la radiation électromagnétique émise ou absorbée, lorsque l'électron passe du niveau énergétique  $n_i$  au niveau  $n_j$ .
- 2. Calculer la longueur d'onde de la première raie et de la raie limite de la troisième série du spectre d'émission de l'hydrogénoïde  $\text{Li}^{++}$ . Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situent les raies de la série ?
- 3. Calculer l'énergie d'ionisation de l'hydrogénoïde  $\text{Li}^{++}$  ainsi que la longueur d'onde de la radiation 'electromagnétique pouvant provoquer cette ionisation.

**Exercice 3 :**

On donne la fonction d'onde suivante pour l'atome d'hydrogène :

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - r) e^{-r/2}$$

- 1. Quelle orbitale atomique décrit –t-elle?
- 2. Que représente le terme  $4\pi r^2 \psi^2(r)$ ?
- 3. Cette fonction s'annule pour certaines valeurs de  $(r)$ . Que représentent ces valeurs.
- 4. Ce terme  $4\pi r^2 \psi^2(r)$  présente un maximum pour une valeur donnée de  $(r)$ . Déterminer cette valeur. Que représente –t- elle ?

**Exercice 4**

La fonction d'onde qui décrit le comportement de l'électron d'un hydrogénoïde ( ${}^4_2\text{He}^+$ ) est de la forme suivante :

$$\psi_{1s} = N e^{-Zr/a_0} \text{ avec } a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

- 1. Identifier le numéro atomique Z de cet élément
- 2. Déterminer la constante de normalisation N
- 3. Donner l'expression de la densité de probabilité de présence entre la distance  $(r)$  et  $(r + dr)$ .

Données :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S} ; R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} ; \int_0^\infty e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}} ; c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

**Exercice 5**

Lorsqu'une lumière de longueur d'onde égale à 300 nm frappe une surface métallique, on observe l'émission d'électrons. L'énergie cinétique de ces électrons est de 0,74 eV.

Calculer :

1. La vitesse maximale des électrons émis
2. L'énergie d'extraction en J et en eV
3. La fréquence de seuil  $\nu_0$  de cet élément.

$$\text{Données : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg; } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C ;}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}; 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

**Exercice 6**

Une cellule photoélectrique au césium est éclairée successivement par deux radiations de fréquences  $\nu_1 = 42857 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  et  $\nu_2 = 55556 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . L'énergie d'extraction d'un électron de ce métal est de  $E_0 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

1. Calculer la fréquence de seuil  $\nu_0$
2. Dans quel cas il y a effet photoélectrique ?
3. Dans le cas où il y aurait effet photoélectrique, calculer la vitesse maximale des électrons arrachés du métal
4. Calculer le potentiel d'arrêt dans ce cas.

$$\text{Données : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg; } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C ;}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

**Exercice 7**

On excite l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental avec des énergies égales à 10,20 ; 12,08 et 12,74 eV.

1. Déterminer les énergies de l'électron sur les différents niveaux
2. Représenter les diagramme d'énergie associé. De quelle série d'adsorption s'agit-il ?
3. Quelle est la longueur d'onde de chaque transition ?

*Données :*

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}; \text{ l'énergie d'ionisation est égale à } 13,59 \text{ eV.}$$

**Exercice 8**

L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène est sous la forme :

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2}$$

Où ( $n$ ) est un nombre entier et  $E_n$  est exprimé en electron-volts (eV)

1. Ecrire cette expression de l'énergie totale en exprimant  $E_n$  dans le système SI.
2. Calculer :
  - a. Les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux ;
  - b. Les rayons, en nanomètre, des orbites correspondantes.

$$\text{Données : } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C; } K = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$$

**Exercice 9**

La fonction d'onde de l'état 1s de l'atome de l'hydrogène est :

$$\psi_{1s} = C e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Avec  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  : rayon de la 1<sup>ère</sup> orbite de Bohr.

Calculer :

1. La probabilité dP de trouver l'électron par rapport au noyau entre  $r$  et  $r + dr$ .
2. La constante de normalisation C
3. Le rayon le plus probable. Représenter graphiquement  $\frac{dP}{dr}$  en fonction de r.
4. La probabilité pour que l'électron soit situé entre deux sphères de rayon  $0,5 a_0$  et  $a_0$

$$\text{Données: } I_n = \int_0^\infty e^{-x} X^n dx; \quad I_2 = 2$$

**Exercice 10 :**

La fonction d'onde de l'état 2s de l'atome de l'hydrogène est :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Avec  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  : rayon de la 1<sup>ère</sup> orbite de Bohr.

1. Donner les nombres quantiques  $n, l, m$  qui sont rattachés à cette orbitale.
2. Calculer
  - a. La densité de probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$
  - b. Représenter  $\frac{dP}{dr}$  en fonction de r.

**Exercice 11**

1. Etablir pour un atome hydrogénoïde (noyau de charge  $+Ze$  autour duquel gravite un électron), les formules donnant :

- a- Le rayon de l'orbite de rang n.
- b- L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.
- c- Exprimer le rayon et l'énergie totale de rang n pour l'hydrogénoïde en fonction des mêmes grandeurs relatives à l'atome d'hydrogène.

2. Calculer en eV et en joules, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde  $\text{Li}^{2+}$ , sachant qu'à l'état fondamental, l'énergie du système noyau-électron de l'atome d'hydrogène est égale à -13,6 eV.

3. Quelle énergie doit absorber un ion  $\text{Li}^{2+}$ , pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.

4. Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde  $\lambda_{1-2}$  du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

Données : Li ( $Z=3$ )  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Joules ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s ;  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s

**Exercice 12 :**

1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries de raies. Donner pour chacune des trois premières séries, les longueurs d'onde de la première raie et de

la raie limite. On établira d'abord la formule donnant  $1/\lambda_{ij}$ , où  $\lambda_{ij}$  représente la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron passe du niveau  $n_i$  au niveau  $n_j$ . ( $n_i > n_j$ )

Dans quel domaine spectral (visible, ultra-violet, infrarouge,...) observe-t-on chacune de ces séries ?

2. La première raie de la série de Brackett du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde 4,052 mm. Calculer, sans autre donnée, la longueur d'onde des trois raies suivantes.

**Exercice 13**

1. Quelle est la dimension de la quantité :  $h/mv$  ?

2. Quelle est la longueur d'onde associée ?

- ✓ à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;
- ✓ à une balle dont la vitesse est de 300m.s<sup>-1</sup> et dont la masse est de 2g.
- ✓ à un proton accéléré sous une différence de potentiel de 1 MV (10<sup>6</sup>V).

Données : masse de l'électron :  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg ; masse du proton:  $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$  kg  
constante de Planck :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  Js.

3. Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

**Exercice 14**

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-r/a_0}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères  $r$  et  $r + dr$ .

2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.

3. Quel est le rayon  $r$  de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?

4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon  $0,2 a_0$  et au-delà de cette sphère.

$$\text{Données : } \int r^n \cdot e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{(n+1)}} \text{ avec } \alpha > 0 \text{ et } n \text{ entier } \geq 0$$

**Exercice 15**

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.

