

**II.1. Introduction**

En 1911, Ernest Rutherford propose que l'atome est formé d'un noyau central, chargé positivement et entouré d'électrons circulant sur des trajectoires circulaires.

Les forces d'attraction électriques équilibrent les forces centrifuges, créant une stabilité mécanique. Mais, d'après la théorie de l'électromagnétisme, «une charge électrique soumise à une accélération émet un rayonnement». L'énergie de l'électron devrait donc diminuer et l'électron devrait tomber sur le noyau. Le modèle de Rutherford fut remis en question par le physicien Niels Bohr en 1913.

L'interprétation des spectres d'émission d'hydrogène par Bohr, en se basant sur les travaux des physiciens Max Planck et Albert Einstein lui a permis de présenter un modèle qui spécifie l'organisation du cortège électronique. Ce modèle tient compte du fait que les électrons d'un atome n'existent que sur certaines orbites autour du noyau.

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922. Malheureusement, il ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes polyélectroniques. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire). Dans ce chapitre nous indiquerons les principes de bases et nous montrerons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

**II.2. Dualité onde corpuscule de la lumière**

Une radiation électromagnétique se manifeste à la fois : comme une et comme un flux de grains d'énergie appelés photons (dualité onde-corpuscule).

**II.2.1. Ondes lumineuses**

La lumière est une onde lumineuse ou onde électromagnétique. Cette dernière est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase.

Sa vitesse de propagation, ou célérité  $C$ , ne dépend que du milieu dans lequel a lieu la propagation.

Dans le vide, la célérité a sa valeur maximale qui est une constante universelle :  $C = 3.10^8 \text{ m s}^{-1}$ .

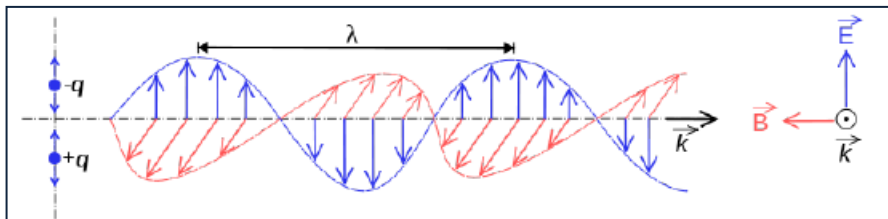
Une onde est caractérisée par :

- **La longueur d'onde  $\lambda$** : Elle caractérise la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On exprime la longueur d'onde en Angstrom (m)
- **La fréquence  $\nu$**  : c'est le nombre de longueurs d'onde parcourues pendant une seconde, exprimée en Hertz (Hz).

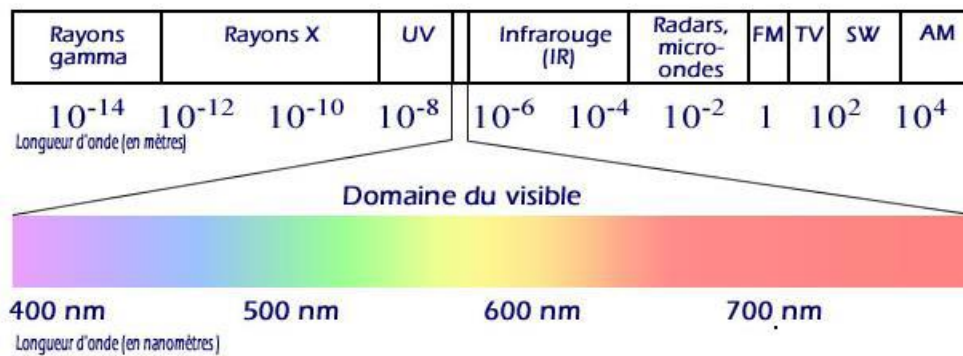
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

- **Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$**  : c'est l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ )

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



**Figure II.1. Ondes électromagnétiques**



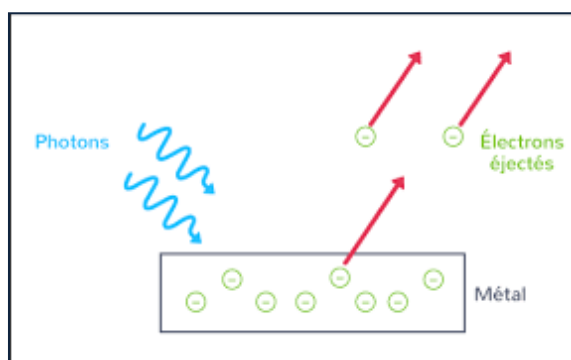
**Figure II.2. Spectre électromagnétique**

### II.2.2. Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique

Cet effet a été découvert en 1887 par Heinrich Hertz. Toutefois, la théorie ondulatoire de la lumière, ne permet pas de rendre correctement compte de l'effet photoélectrique. C'est donc Albert Einstein qui a donné une explication plus complète en 1905, en introduisant son hypothèse de quantification du rayonnement.

Des métaux, sous l'action d'un rayonnement monochromatique incident, émettent des électrons en produisant du courant au delà d'une fréquence de seuil  $\nu_0$ . Lorsque les photons heurtent un métal, les électrons les absorbent. Si l'énergie caractéristique des photons  $E$  qui est liée à leur fréquence  $\nu$  est supérieure à l'énergie d'extraction des électrons  $E_0$ , ceux-ci sont éjectés.

Ainsi, si l'on considère la lumière comme une onde, en augmentant son intensité, on devrait pouvoir fournir suffisamment d'énergie au matériau pour en libérer les électrons. L'expérience montre que l'intensité lumineuse n'est pas le seul paramètre, et que le transfert d'énergie provoquant la libération des électrons ne peut se faire qu'à partir d'une certaine fréquence.



**Figure II.3. Effet photoélectrique**

En 1905, Albert Einstein interprète cet effet : Il conclue que le rayonnement lumineux « est constitué de quanta d'énergie ». L'énergie du rayonnement est discontinue.

La lumière est donc des corpuscules, d'énergie  $E = h \nu$ . Ce quantum fut appelé ensuite : photon (particule de masse nulle au repos) par Lewis, vers 1926.

D'après Einstein, un photon absorbé provoque l'extraction d'un électron du métal. Chaque électron est arraché au métal par un seul quantum de rayonnement.

$$E = E_0 + E_c = E_0 + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Il existe une fréquence de seuil  $\nu_0$ , telle que :  $E_0 = E_{\text{(extraction)}} = h\nu_0$

Si la fréquence du rayonnement est assez élevée, l'électron sort du métal avec l'énergie cinétique  $\frac{1}{2} m_e v^2$ .

### II.3. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lorsqu'on soumet de l'hydrogène sous très faible pression ( $10^{-3}$  bar) à une décharge électrique créée par un générateur haute tension (GHT) les électrons passent alors sur des états excités, qui vont rapidement se désexciter par émissions spontanées. Il y a ainsi émission de photons correspondant aux diverses transitions possibles. Certaines longueurs d'onde seront alors émises, ce qui constitue alors un spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

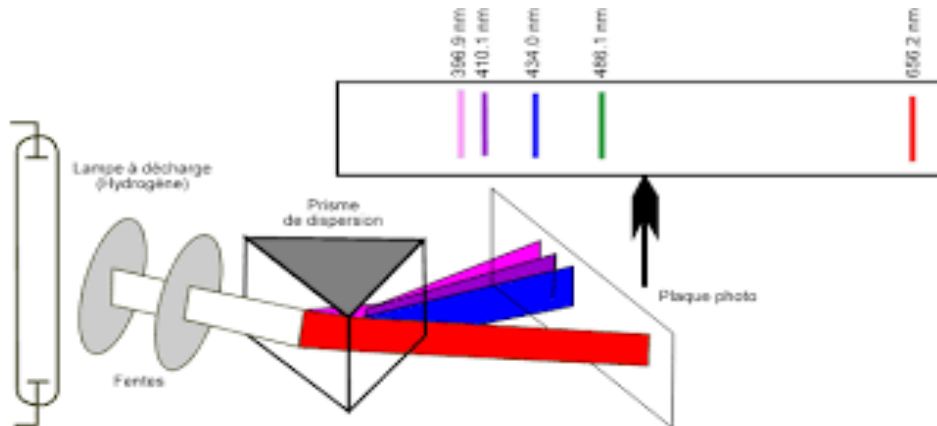


Figure II.4. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'examen détaillé du spectre d'émission de l'hydrogène fut mené par Balmer en 1885. Il put mettre en évidence des raies dans le domaine l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible et sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie,  $H_\alpha$  a une longueur d'onde 656,2 nm, elle est donc rouge; la seconde,  $H_\beta$ , est bleue à 486,1 nm, la troisième,  $H_\gamma$ , est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite, jusqu'à 364,6 nm. Ces longueur d'onde appartiennent à la "**série de Balmer**" pour laquelle  $n_1 = 2$  et  $n_2 > 2$ . La figure suivante montre le spectre obtenu sur un film photographique.

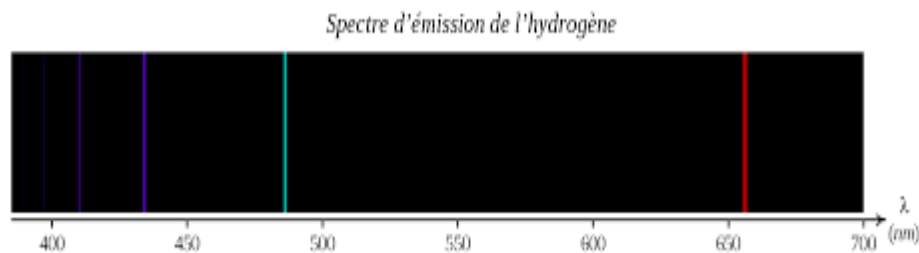


Figure II.5. Spectre d'émission de l'hydrogène

Rydberg établit en 1900 une loi empirique permettant de retrouver précisément les longueurs d'onde d'émission de cette série de raies. Il 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 et  $1/n^2$ .

Les sept raies visibles observées constituent le visible de la lumière blanche et forment une série appelée série de Balmer.

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

Avec :  $n$  et  $m$  étant des nombres entiers avec  $n < m$ , ils représentent des niveaux d'énergie.

$\lambda$ : longueur d'onde correspondante

$R_H$ : constante de Rydberg =  $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$

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

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

Le spectre d'émission de l'hydrogène se répartit en cinq séries (tableau II.1) qui portent chacune le nom du physicien qui l'a étudiée.

**Tableau II.1** : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant

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

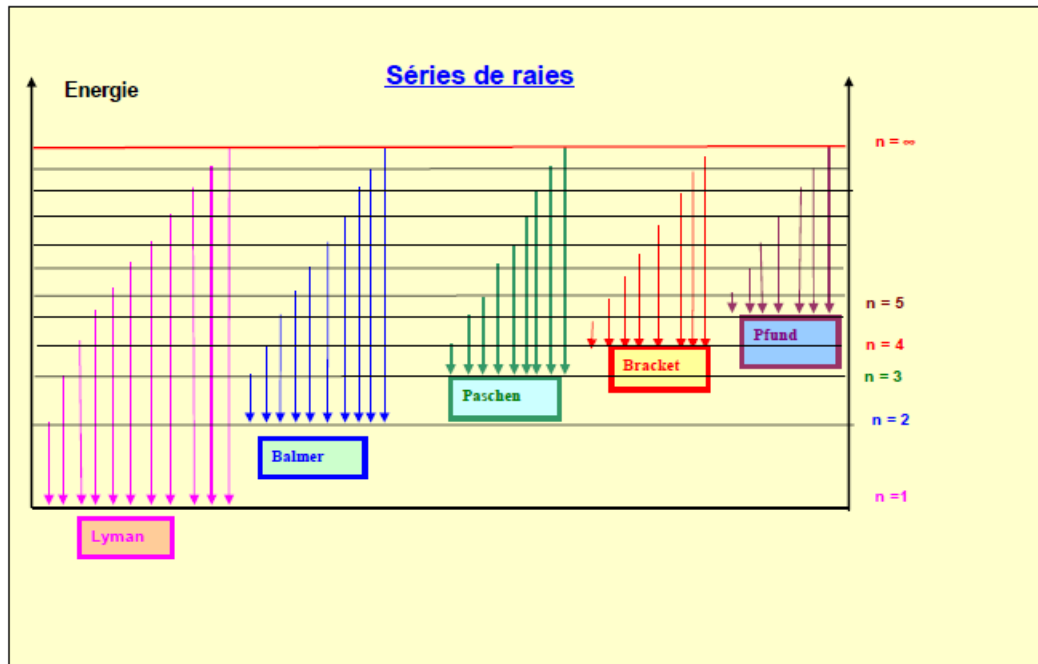


Figure II.6. représentation des différentes transitions de chaque série de raie

## II.4. Modèle de Bohr dans le cas de l'atome d'hydrogène

### II.4.1. Postulats de Bohr

Pour interpréter le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène et en s'inspirant du modèle de Rutherford, Niel Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts de Rutherford. Elle est fondée sur les trois 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 lesquelles l'électron ne rayonne pas d'énergie.

**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.

$$L = r \wedge p ; p = m_e V$$

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

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

Avec :

$h$  : constante de planck.  $m$  : masse de l'électron.  $n$  : nombre quantique et  $V$  : vitesse de l'électron

3- Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives  $E_2$  et  $E_1$  , il y a émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_2 - E_1| \quad h: 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ j.s (constante de Planck)}$$

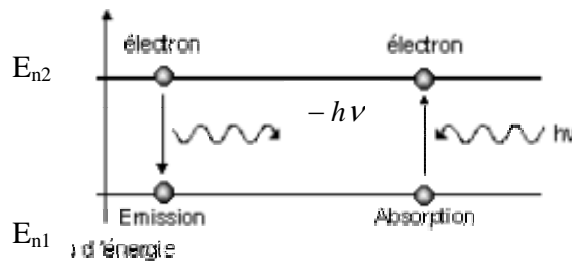
$\nu$  : fréquence de rayonnement mis en jeu.

► Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau  $n_1$  au niveau  $n_2$  avec  $n_1 > n_2$ .

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

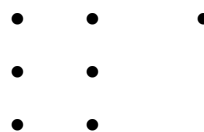
► Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau  $n_2$  au niveau  $n_1$  avec  $n_1 > n_2$ .

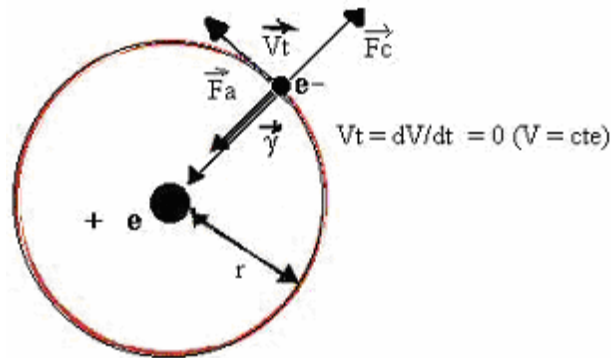
$$-h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$$



### II.4.2. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène  ${}^1_1H$  est constitué d'un noyau de charge  $(+e)$  et d'un électron de charge  $(-e)$  séparés par une distance  $r$ . l'électron décrit une trajectoire circulaire avec la vitesse  $V$ , tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.





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

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

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

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

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

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

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

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 m e^2} \times n^2 \quad (3)$$

$$r_n = r_1 \cdot n^2 = 0.529 \cdot n^2$$

n: est un nombre entier et correspond au niveau d'énergie

**Pour n = 1 :**  $r_n = r_1 = 0,529A$ : **rayon de Bohr de la première orbite pour l'atome d'hydrogène** qu'on note **a<sub>0</sub>**.

### II. 4. 3. Calcul de l'énergie de l'atome d'hydrogène

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle **E<sub>p</sub>** et de l'énergie cinétique **E<sub>c</sub>**.



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

Avec :  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  et  $E_p = E_{\text{électrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| \cdot dr = \frac{-ke^2}{r}$

Avec :  $\|\vec{F}_a\| = k \times \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2}$

D'où  $E_p = \frac{-ke^2}{r} \quad (5)$

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

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \quad (6)$$

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

$$E_t = E_c + E_p = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} \Rightarrow E_t = \frac{-ke^2}{2r} = \frac{1}{2} E_p ; E_t = \frac{-ke^2}{2r} \quad (7)$$

L'énergie totale du système en fonction de n sera donc :

Le remplacement de l'équation 3 dans 7 donne :

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

L'énergie  $E_t$  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 l'expression:

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

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 :

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

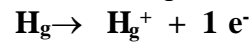
Les différents états quantifiés de l'énergie sont :  $E_n = E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie:

$$E_1 = -13,6 eV$$

#### II.4.4. Définitions

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n_1$  à une orbite  $n_2$  ( $n_1 \neq n_2$ ).
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n = 1$  à  $n = \infty$ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome :



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

$$E_{\infty} - E_1 = -E_1 = +13,6 \text{ eV}$$

#### II.4.5. Transition entre niveaux électroniques

D'après le 3<sup>ème</sup> 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 expression :

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

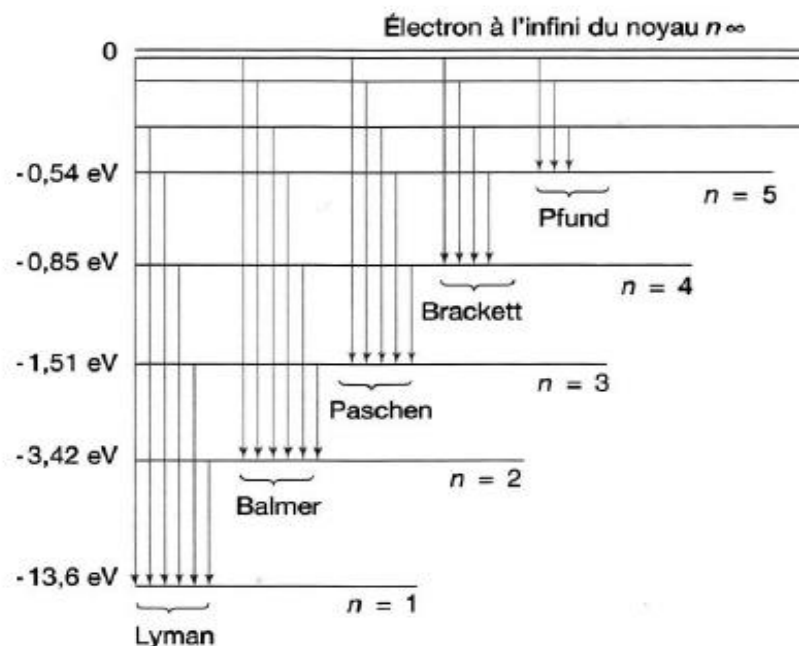
Le nombre d'onde correspondant à cette radiation est :

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

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

$R_H$  : constante de Rydberg proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer  $R_H = 10973740 \text{ m}^{-1}$

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 :



#### II.4.6. Spectre des ions hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et  $Z$  protons. Exemple :  $He^+$  ;  $Li^{++}$  ;  $Be^{+++}$  ...

Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite  $n$  nous mène aux expressions suivantes:

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

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

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

Ces formules peuvent être retrouvées en remplaçant dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+ e) par (+Ze) .

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

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

**II.4.7. Insuffisance du modèle de Bohr**

La théorie classique de Bohr utilise arbitrairement le concept de la quantification. Elle ne considère que des orbites circulaires, définies par un nombre quantique n, qui sont incapables d'expliquer le dédoublement des raies spectrales observées lors de l'application d'un champ magnétique intense (effet Zeeman) ou d'un champ électrique intense (effet Stark) au tube émetteur contenant H<sub>2</sub>.

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 abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire).

**II.5. Modèle basé sur la mécanique ondulatoire**

**II.5.1. Dualité onde corpuscule**

Le quantique de Bohr comporte, concernant les électrons deux idées essentielles :

- 1- L'énergie des électrons est quantifiée : cette idée est conservée dans le modèle ondulatoire.
- 2- Le mouvement des électrons s'effectue sur des trajectoires, ou orbites stables et géométriquement bien définie (circulaire : Bohr). Cette représentation est abandonnée, pour être remplacée par la notion de probabilité de présence.

Il s'est avéré que la mécanique classique ne pouvait rendre compte du mouvement des particules élémentaires et la rapidité de leur mouvement fait qu'il est illusoire d'en déterminer le mouvement par la trajectoire et la vitesse. C'est pourquoi est apparu très rapidement la nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

De Broglie en posa les fondements, cette nouvelle théorie la mécanique ondulatoire attribue à la matière un double aspect ondulatoire et corpusculaire.

**Aspect corpusculaire de la lumière (effet photo électrique)**

Einstein interprète l'effet photo électrique en considérant une radiation lumineuse comme constituée de « grains » appelés photons correspondant chacun à un quantum d'énergie hV. Lorsqu'un de ces photons tombe sur une plaque

métallique :  $h\nu = E_0 + \frac{1}{2}m\nu^2$ , on posant  $E_0 = h\nu_0$  ; on obtient :  $h(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2}m\nu^2$  .....(1)

$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow hC\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) = \frac{1}{2}m\nu^2$  .....(2)

Nous avons :  $\Delta E = \Delta mC^2$  (relation d'Einstein), c'est-à-dire qu'à une variation de masse  $\Delta m$  correspond une libération d'énergie hV tel que : hV ; ceci conduit à attribuer à un photon la masse fictive  $m_p$  telle que :  $hV = m_p C^2$ .

D'où :  $\nu = m_p \frac{C^2}{h} \Rightarrow \frac{\nu}{C} = m_p \frac{C}{h} \Rightarrow \frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} = m_p \frac{C}{h} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{m_p C}}$  .....(3)

Cette relation (3) où figure à la fois masse et longueur d'onde traduit le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

### II.5.2. Hypothèse de Debroglie

Il postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. A toute particule en mouvement, en particulier l'e<sup>-</sup> doit être associée une onde appelée onde – pilote. Par analogie à la formule (3) dans laquelle le produit  $m_p C$  représente la quantité de mouvement du photon, l'onde pilote d'un électron de masse  $m_e$  animé d'une vitesse

« v » possède la longueur d'onde :  $\lambda = \frac{h}{m_e V}$  .....(4)

### II.5.3. Principe d'incertitude d'hisenberg

Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule :  $\Delta P_x = m \Delta V_x$ .

Il s'écrit :  $\Delta(mV) \Delta x \geq \bar{h} \Rightarrow m \Delta V \Delta x \geq \bar{h}$  avec :  $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$  .....(5)

Les notions classiques de la position ou de la vitesse ou d'une façon générale de la trajectoire d'une particule se trouvent rejetées, par conséquent le concept de particule est remis en cause par la mécanique quantique. Ce principe donne une délimitation entre l'aspect corpusculaire et l'aspect ondulatoire. Cette constatation sera illustrée à travers les exemples suivants :

#### Exemples

**1- Objet macroscopique :** Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de  $3,8 \times 10^{-34}$  m. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

**2- Objet microscopique :** Un atome d'hydrogène H a une incertitude sur sa vitesse de 1 cm/s. Sa masse est de 1 u.m.a. L'incertitude sur sa position est de  $0,063 \cdot 10^{-4}$  m  $\Rightarrow$  Imprécision énorme comparée à la taille d'un atome ( $10^{-10}$  m).

Un électron a une incertitude sur la vitesse de 100 m /s, donc l'incertitude sur sa position est de  $0,115 \cdot 10^{-4}$  m. Valeur très supérieure au rayon de Bohr.

**3-** Le rayon de Bohr est connu à 0,005 nm près soit une précision de 10 %. L'incertitude sur la vitesse est de  $2.32 \cdot 10^7$  m/s. Notons que la vitesse de l'électron de l'atome de Bohr, à l'état fondamentale, est de  $V = 2,2 \cdot 10^6$  m/s.

On trouve une incertitude sur la vitesse au moins cinq fois plus grande que la vitesse elle même, d'où l'insuffisance du modèle de Bohr.

On ne peut donc connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, mais on peut les mesurer séparément avec toute précision désirée.

### II.5.4. Conclusion

Les exemples précédents montrent que si la masse  $m$  est grande, le produit des incertitudes peut être très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui font l'objet de la mécanique classique. Mais si  $m$  est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes  $\Delta x$  et  $\Delta V$ . Ceci conduit à la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui sera décrite par une fonction mathématique  $\psi$  appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger (Nobel 1933).

Pour l'atome d'hydrogène  $\psi$  dépend des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  et s'écrit  $\psi_{n,l,m}$

### Mécanique quantique

#### Orbitale

L'électron a une probabilité donnée de se trouver à une distance  $d$  du noyau. L'orbitale définit la région de l'espace dans laquelle cette probabilité est constante.

### Mécanique classique

#### Orbite

L'électron se trouve à une distance  $d$  du noyau, il ne peut en aucun cas se trouver ailleurs.

## II.6. Nombres quantiques

L'état quantique de l'électron dans un atome est caractérisé par trois nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m$ .

### II.6.1. Nombre quantique principal $n$

C'est un nombre entier positif :  $n = 1, 2, 3, \dots$  etc. Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole :

Valeurs de $n$	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

**II.6.2. Nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$** 


Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbitales.

$l$  est un entier tel que:  $0 \leq l \leq n-1$  soit  $n$  valeurs différentes.

Selon la valeur de  $l$  on donne un nom à la sous couche désignée par une lettre minuscule telle que :

Valeurs de $l$	0	1	2	3
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f

**II.6.3. Nombre quantique magnétique  $m$  ou  $m_l$** 

C'est un nombre entier qui peut être nul :  $-l \leq m \leq +l$  soit  $2l + 1$  valeurs différentes de  $m_l$  (c'est-à-dire cases quantiques). Ce nombre définit le nombre d'orientation dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la **case quantique occupée par l'électron symbolisée par un rectangle** .

**Le spin**

Le représente le sens de rotation de l'électron et ne peut prendre que deux valeurs :  $s = +1/2$  et  $-1/2$ .

On représente symboliquement ce nombre de spin par:

- une flèche vers le haut ( $\uparrow$ ): un électron dans l'état de spin  $s = +1/2$
- une flèche vers le bas ( $\downarrow$ ): un électron dans l'état de spin  $s = -1/2$

**II.7. Configurations électroniques d'un édifice monoatomique**

*Etablir la configuration électronique* d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des  $Z$  électrons dans les différentes spins orbitales monoélectroniques  $1s\ 2s\ 2p\dots etc.$ , le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

**Exemple :**  $1s^2$  signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital  $1s$ . Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A.  $1s$ .

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

**II.7.1. Principe de stabilité**

L'état de plus basse énergie d'un atome (ou d'un système) polyélectronique est son état fondamental ; les états d'énergie supérieure sont des états excités.

**II.7.2. Règle de Klechkowski**

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple  $(n + l)$ . Si deux ou plusieurs couples  $(n + l)$  conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de  $n$  croissant.

**Représentation de la règle de klechkowski :** On écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de  $n$  et chaque colonne a une valeur  $l$ . Le remplissage se fait selon les diagonales.

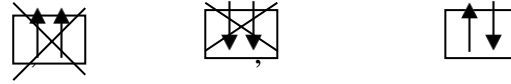
$n \backslash l$	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g



**II.7.3. Principe d'exclusion de Pauli**

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques:  $n, l, m_l$  et  $s$ .

Exemple:



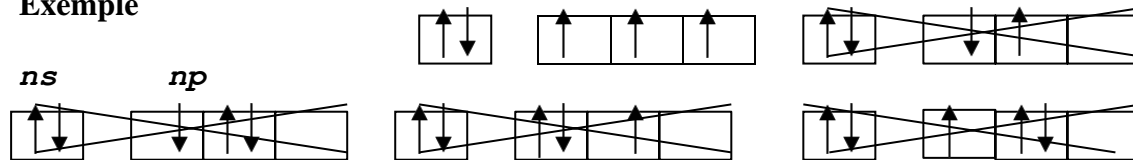
Dans une même case  $n, l, m$  sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

**II.7.4. Règle de Hund**

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Exemple



L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est :

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p$$

Ce qui correspond à l'écriture suivante :  $ns (n-2)f (n-1)d np$

**II.8. Electrons de cœurs et électrons de valence**

**II.8.1. Définitions**

**I-** La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.

Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

**Exemple :** Pour  $Z = 14$ , la configuration électronique correspondante est :  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^4$

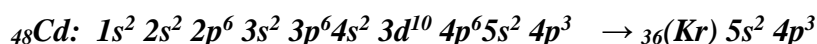
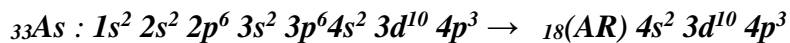
**La couche de valence est :**  $3s^2 \ 3p^4$

2- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence :  $ns^2 np^6$ .

3- Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

**(Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)**

*Exemple*



Les schémas simplifiés de Lewis ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous couches *s* ou *p* sur leurs couches de valence.

### II.8.2. Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.

Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type  $(n-1)d^9 ns^2$  (Cu, Ag et Au) et  $(n-1)d^4 ns^2$  (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en  $(n-1)d^{10} ns^1$  et  $(n-1)d^5 ns^1$  (un électron de la sous couche *s* transite vers la sous couche *d* pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale

Dans le cas des électrons de type *f*, le niveau *d* reçoit d'abord un électron avant que le niveau *f* ne commence à se remplir.

