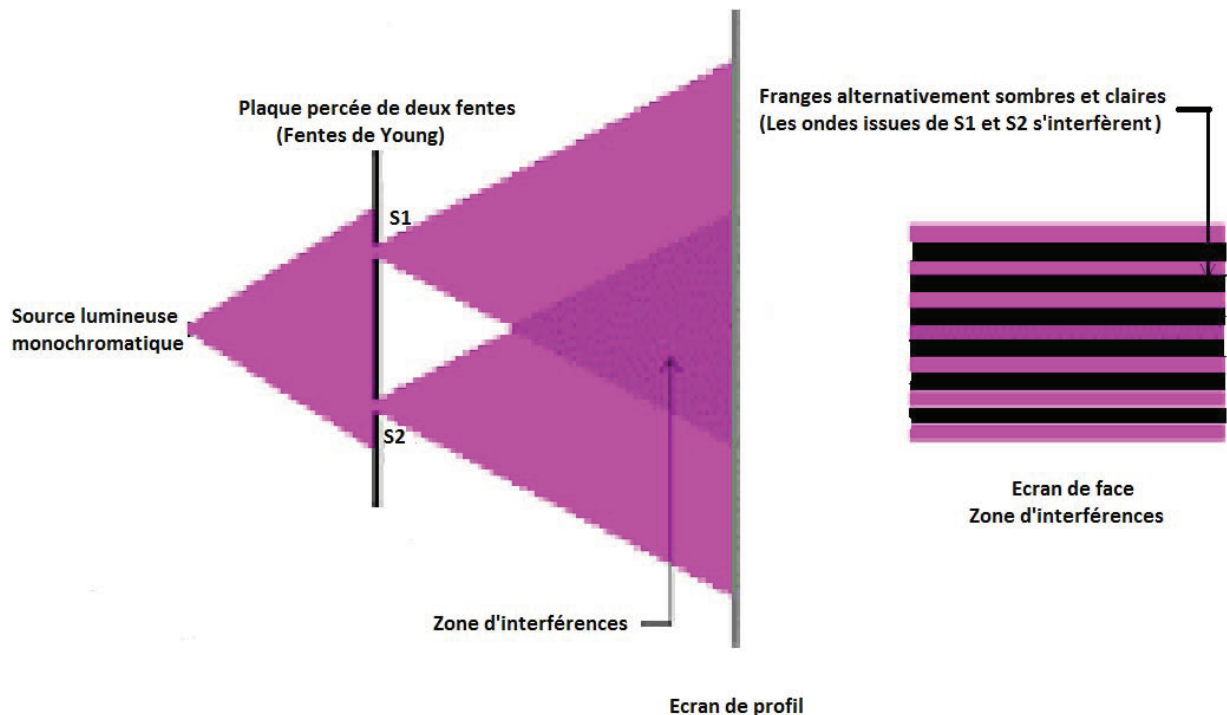


1 Nature de la lumière

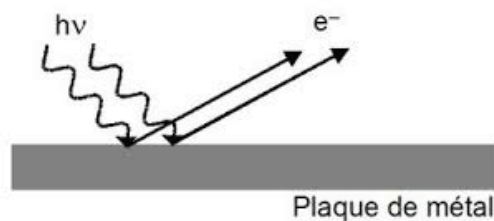
1.1 Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique



L'existence des interférences lumineuses (fente de YOUNG) prouve le caractère ondulatoire de la lumière. L'onde lumineuse est une onde électromagnétique qui se propage dans le vide avec une célérité $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Elle est caractérisée par une fréquence ν , un nombre d'onde $\bar{\nu}$ et une longueur d'onde λ telle que :

$$\nu = c \cdot \bar{\nu} = \frac{c}{\lambda}$$

1.2 Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique



Lorsque un rayon lumineux frappe la surface d'un métal, des électrons peuvent être arrachés de ce métal et même s'éloigner avec une vitesse v à condition que la fréquence du rayonnement ν soit supérieure ou égale à une valeur ν_0 appelée seuil photoélectrique ($\nu \geq \nu_0$). Planck et Einstein ont expliqué ce phénomène en

considérant que la lumière est constituée de graines d'énergie nommées photons, donc le rayonnement cède son énergie par quanta (paquets d'énergie). Un quantum d'énergie ou l'énergie d'un quantum est égale à :

$$E = h \cdot \nu \quad \text{avec} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (\text{constante de Planck})$$

Ce quantum cède une énergie à l'électron égale à : $E = h \cdot \nu_0$ (travail de l'extraction de l'électron) et si

$$E > E_0, \text{ il lui communique une énergie cinétique } E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2. \text{ On a donc : } E = E_0 + E_c$$

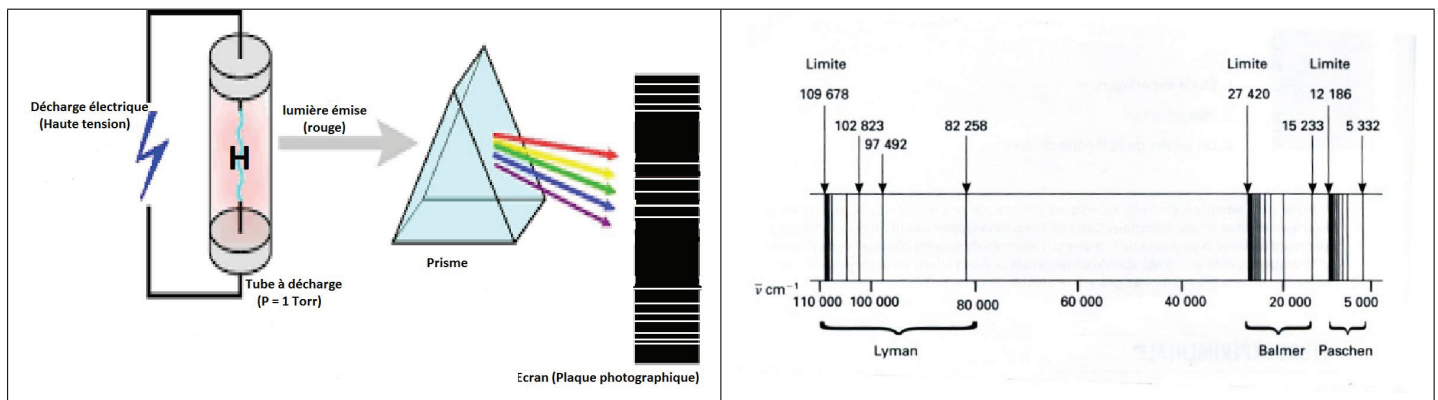
En conclusion, on peut considérer la lumière sous deux aspects, un aspect ondulatoire et un aspect corpusculaire.

D'après la relation d'équivalence masse-énergie, l'énergie transportée par un photon est égale à : $E = m \cdot c^2$, avec m : la masse fictive du photon (dont la masse au repos est nulle). Nous venons aussi

de voir que : $E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, on déduit que : $\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$, cette expression traduit le double aspect ondulatoire (λ) et corpusculaire (m) de la lumière.

2 Interaction entre la lumière et la matière

2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



On observe sur la plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'ensemble des raies brillantes constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Chaque groupe de raie est appelé une série et porte le nom du savant qui l'a découverte.

2.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg

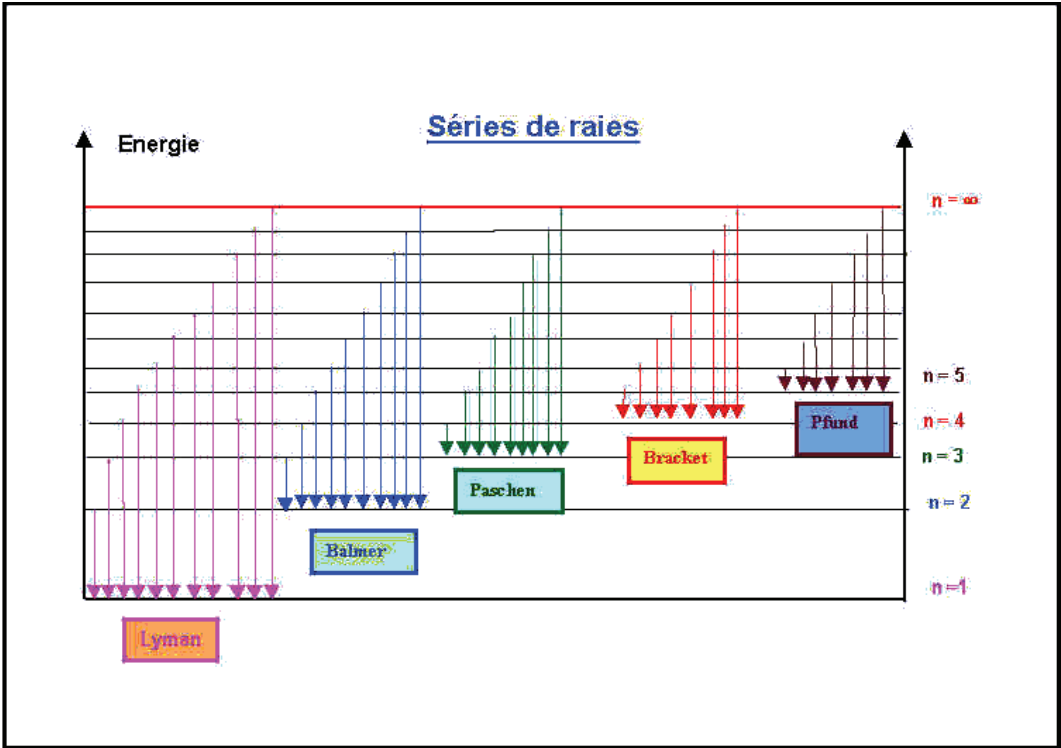
Chaque raie est caractérisée par sa fréquence (ν), sa longueur d'onde (λ), son nombre d'onde ($\bar{\nu}$) et son énergie ($E = h \cdot \nu$)

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

- n_{sup} et n_{inf} : sont des nombres entiers appelés nombres quantiques principales avec $n_{sup} > n_{inf}$
- $R_H = 1,09677576 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$: constante de Rydberg

Région du spectre	Nom de la série	n_{inf}	n_{sup}	Domaine de $\lambda(nm)$
UV	Lyman (1906)	1	2, 3, ...	10 - 400
Visible	Balmer (1885)	2	3, 4, ...	400 - 800
IR	Pashen	3	4, 5, ...	800 - 10000
Proche IR	Brackett (1922)	4	5, 6, ...	
IR lointain	Pfund (1924)	5	6, 7, ..	

2.3 Quantification de l'énergie



D'après le spectre de l'atome d'hydrogène qui est un spectre de raies, l'énergie de l'électron est quantifiée (elle prend des valeurs discrètes bien déterminées). Donc l'électron fait des sauts, le retour de l'électron de l'atome d'hydrogène déjà excité du niveau supérieur (n_{sup}) au niveau inférieur (n_{inf}) est accompagné d'une émission de photons d'énergie :

$$|\Delta E| = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{n_{inf}^2} - \frac{1}{n_{sup}^2} \right) \quad |\Delta E| = \frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{inf}^2} - \frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{sup}^2}$$

$$\Delta E = E_{n_{sup}} - E_{n_{inf}} > 0 \text{ Absorption}$$

$$\Delta E = E_{n_{inf}} - E_{n_{sup}} < 0 \text{ Emission}$$

$$\text{Donc : } |\Delta E| = E_{n_{sup}} - E_{n_{inf}} = \frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{inf}^2} - \frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{sup}^2} = \left(-\frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{sup}^2} \right) - \left(-\frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{inf}^2} \right)$$

$$\text{On déduit que : } E_{n_{inf}} = -\frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{inf}^2} \text{ et } E_{n_{sup}} = \frac{h \cdot c \cdot R_H}{n_{sup}^2}$$

$$\text{Donc : } \boxed{E_n = -\frac{h \cdot c \cdot R_H}{n^2}}$$

Sachant que : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$; $c = 3 \cdot 10^8 m/s$; $R_H = 1,09677576 \cdot 10^7 m^{-1}$, on trouve :

$$\boxed{E_n = \frac{-21,76 \cdot 10^{-19}}{n^2}} (Joule)$$

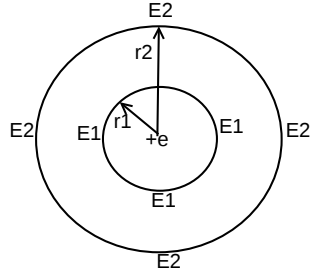
Et sachant que : 1 électron-Volt = $1,6 \cdot 10^{-19} Joule$

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

3 Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

3.1 Les postulats de Bohr

1. Lorsque l'électron décrit l'une de ces orbites permises, l'atome ne rayonne pas. Ces orbites sont appelées orbites stationnaires.
2. Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre.



$$|E_2 - E_1| = h\nu$$

$E_1(E_2)$ énergie de l'électron sur l'orbite de rayon $r_1(r_2)$

émission : $\Delta E_{21} = E_1 - E_2 < 0$

absorption : $\Delta E_{12} = E_2 - E_1 > 0$

3. Le moment cinétique (mvr) ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples de $\frac{h}{2\pi}$.

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad n = 1; 2; 3; 4; \dots$$

m : masse de l'électron

v : vitesse de l'électron autour du noyau

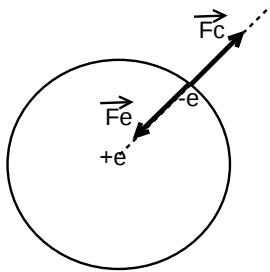
r : rayon de l'orbite ou distance électron-noyau

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$: constante de Planck

Ce postulat signifie aussi que la longueur d'une orbite stationnaire ($2\pi r$) doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde (λ)

$$2\pi r = n \cdot \lambda \quad \text{or} \quad \lambda = \frac{h}{mv}, \quad \text{on obtient :} \quad mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

3.2 Rayon des orbites stationnaires



La force électrique exercée sur l'électron de l'atome d'hydrogène

$$F_e = k \frac{q_1 q_2}{r^2} = \frac{-ke^2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$$

avec ϵ_0 : perméabilité du vide

La force centrifuge va empêcher l'électron de tomber sur le noyau

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

m : masse de l'électron et v : sa vitesse autour du noyau

$$|F_e| = |F_c| \implies \frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \implies mv^2 = \frac{ke^2}{r} \dots (1)$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \text{ (postulat de Bohr)} \implies v = \frac{nh}{2\pi mr} \dots (2)$$

Je remplace (2) dans (1), on trouve :

$$r = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} \right) n^2$$

On pose $\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} = a_0$: rayon de la première orbite de l'atome H

$r_n = a_0 \cdot n^2$: rayon de $n^{\text{ième}}$ orbite de l'atome H.

$$a_0 = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{4 \cdot (3,14)^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 9 \cdot 10^9 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA} \implies r_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ (\AA)}$$

3.3 Énergie de l'électron sur une orbite stationnaire

$$E_{totale} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$$

– Énergie cinétique : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$, mais $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$ (voir (1))

on déduit que :
$$E_c = \frac{ke^2}{2r}$$

– Énergie potentielle : c'est l'énergie nécessaire pour ramener une particule (électron) de l'infini (∞) à une distance (r) du noyau.

$$E_p = \int_{\infty}^r -F_e dr = \int_{\infty}^r \frac{ke^2}{r^2} dr$$

$$E_p = -\frac{ke^2}{r}$$

$$E_T = E_c + E_p \Rightarrow E = -\frac{ke^2}{2r} \text{ mais } r = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} \right) n^2$$

$$\text{On déduit que : } E = \left(-\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2}$$

On pose $-\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} = E_H$: énergie de la première orbite ($n=1$) de l'atome H.

$$E_n = \frac{E_H}{n^2} : \text{énergie de l'électron sur la } n^{ième} \text{ orbite de l'atome d'hydrogène.}$$

$$\text{Le calcul de } E_H \text{ donne : } E_H = -21,736 \cdot 10^{-19} J = -13,6 \text{ eV} \Rightarrow E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV).}$$

3.4 Cas des hydrogénoïdes

Les ions hydrogénoïdes sont les ions qui comportent un seul électron, mais un nombre de protons $Z > 1$
Exemples : ${}_2He^+$; ${}_3Li^{2+}$; ${}_4Be^{3+}$

$$\text{La force électrique devient : } F_e = \frac{-kZe^2}{r^2}.$$

Ce qui conduit à :

$$r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} = 0,53 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ (Å)}$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_{inf}^2} - \frac{1}{n_{sup}^2} \right) \cdot Z^2 \text{ (formule de Balmer)}$$

4 L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

4.1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

Par analogie avec la lumière, De Broglie (1924) a postulé que toute particule matérielle de masse m , animée d'une vitesse v , pouvait être associée à une onde de longueur d'onde
$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Ce postulat est vérifié pour les particules microscopiques comme l'électron. Il est à la base de la mécanique ondulatoire (quantique).

4.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg

Heisenberg a postulé qu'une mesure simultanée de la position (x) et de la vitesse (v) ou quantité de mouvement ($p = mv$) d'une particule microscopique ne pouvait être faite avec précision.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou} \quad m \cdot \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx et Δv sont les incertitudes sur la position et la vitesse respectivement, on dit que x et v sont incompatibles.

De la même manière, l'énergie d'un état (E) et le temps (t) ou durée de cet état sont aussi incompatibles :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

Nous verrons après que la notion d'orbite électronique sera remplacée par la notion d'orbitale et que la position de l'électron dans l'espace ne sera prévue que statistiquement.

4.3 Fonction d'onde et équation de Schrödinger

L'énergie d'un corpuscule libre se déplaçant dans un espace sans champ est constante et bien déterminée, donc l'incertitude sur l'énergie :

$$\Delta E = 0 \implies \Delta t = \frac{h}{2\pi \cdot \Delta E} \longrightarrow \infty$$

La durée de cet état est infini, on introduit alors une onde stationnaire représentée par une fonction d'onde ψ . L'équation fondamentale que doit vérifier la fonction d'onde ψ est l'équation de Schrödinger.

$$\psi = A \begin{array}{cc} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) & \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \\ \text{périodicité} & \text{périodicité} \\ \text{dans} & \text{dans} \\ \text{l'espace} & \text{le temps} \end{array}$$

Remarques :

- La fonction d'onde ψ n'a pas de signification physique, mais $|\psi|^2$ représente la probabilité de trouver l'électron en un point à un instant donné.
- L'expression $dp = |\psi|^2 dV$ représente la probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume dV

- L'électron se trouve nécessairement quelque part :
$$\int_{-\infty}^{\infty} dp = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1$$

On dit alors que ψ est normée.

Pour un volume sphérique : $V = \frac{4}{3}\pi r^3 \implies dV = 4\pi r^2 dr$

Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_t &= -A \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_t &= -A \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_t &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_t + \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right) \psi = 0$$

L'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = E - E_p$ avec E_p : énergie potentielle

Donc : $mv^2 = 2(E - E_p)$ d'où : $m^2v^2 = 2m(E - E_p)$

On obtient : $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_t + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - E_p)\psi = 0$

d'où : $\boxed{\left(\frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p\right) \psi = E\psi}$ (unidimensionnel)

Si on veut trouver l'équation de Schrodinger à l'état stationnaire dans l'espace à trois dimensions, on introduit ce qu'on appelle le Laplacien (opérateur mathématique noté Δ).

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ avec x, y et z sont des coordonnées de l'espace.

$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \Delta + E_p\right) \psi = E\psi$ avec $\boxed{\frac{-h^2}{8\pi^2m} \cdot \Delta + E_p = \hat{H}}$: opérateur Hamiltonien

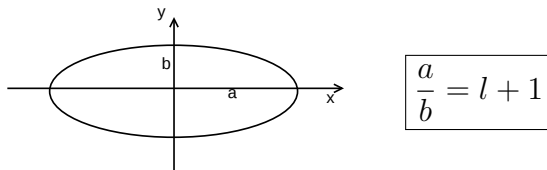
d'où $\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$ donc ψ est une fonction propre de l'Hamiltonien et E sa valeur propre.

La résolution de l'équation permet de déterminer les valeurs du couple (ψ, E) . Les conditions mathématiques du calcul des orbitales, introduisent trois nombres entiers : n, l et m tels que : $n \in N^*, l \in [0, n-1]$ et $m \in [-l, +l]$.

4.4 Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique

L'état quantique d'un électron est défini par quatre nombres quantiques :

- n : nombre quantique principale, il définit les couches (niveaux énergétiques) :
 $n = 1$: couche K
 $n = 2$: couche L
 $n = 3$: couche M
 $n = 4$: couche N
- l : nombre quantique secondaire (azimutal) ou nombre quantique de l'orbite, il définit la sous-couche. Chaque couche n est multipliée par n sous-couches faisant des trajectoires elliptiques.



- $l = 0$: sous-couche s ($a = b$ sphère)
- $l = 1$: sous-couche p ($a = 2b$)
- $l = 2$: sous-couche d ($a = 3b$)
- $l = 3$: sous-couche f ($a = 4b$)

- m : nombre quantique magnétique, il détermine le nombre d'orientations possibles des orbitales d'une sous-couche.
une sous-couche l a $(2l + 1)$ orientations (valeurs de m)

- s : nombre quantique appelé nombre de spin, il est lié à la rotation de l'électron sur lui même et il permet de distinguer entre les deux électrons d'une même case quantique (orbitale atomique).

$$s = +\frac{1}{2} \quad \cdots \cdots \cdots \boxed{\uparrow \downarrow} \cdots \cdots \cdots s = -\frac{1}{2}$$

Remarque :

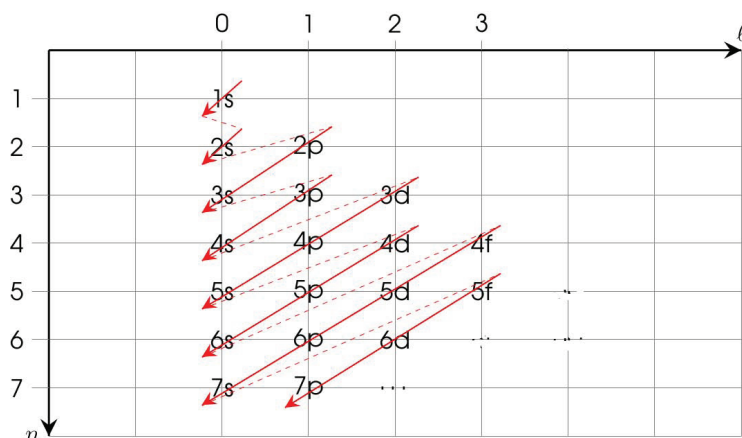
on représente les orbitales ($\psi_{n,l,m}$) ou les cases quantiques de la manière suivante :

$l =$	0	1	2	3	
$m =$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	
K	$n = 1$	$\psi_{1,0,0}$	$\psi_{2,1,-1}$		
L	$n = 2$				
M	$n = 3$				
N	$n = 4$				
		s	p	d	f

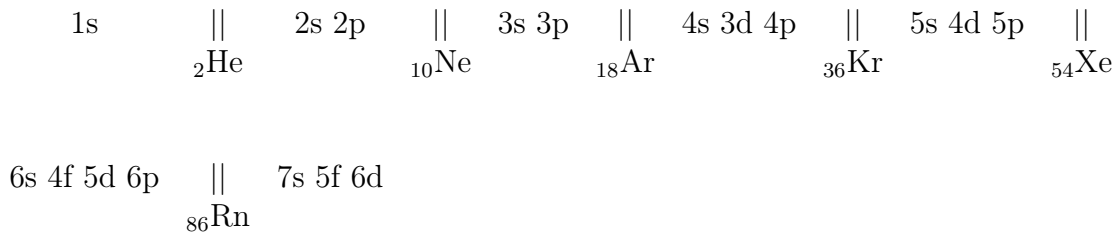
4.5 Configuration électronique des éléments et règles de remplissage des orbitales

4.5.1 Règle de Klechkowski

Les électrons sont placés dans la case quantique par ordre d'énergie croissant, c'est à dire $(n + l)$ croissant et pour les $(n + l)$ identiques, n croissant.



On obtient :



4.5.2 Le principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons dans un même atome ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques, si ils ont les mêmes n , l et m , ils doivent obligatoirement différer par leur spin qui est opposé.

4.5.3 Règle de Hund

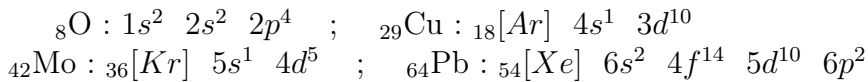
Dans une même sous-couche, les électrons tendent à remplir le maximum de cases quantiques.

Remarque :

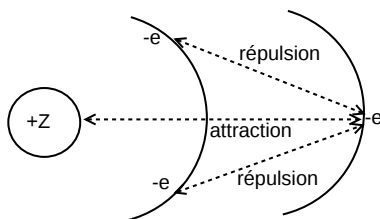
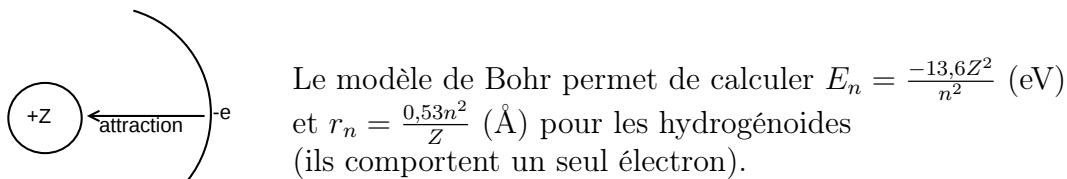
Une sous-couche multiple à demie pleine ou complètement pleine donne à l'atome une très grande stabilité :

$ns^2(n-1)d^4$ devient $ns^1(n-1)d^5$ et $ns^2(n-1)d^9$ devient $ns^2(n-1)d^{10}$.

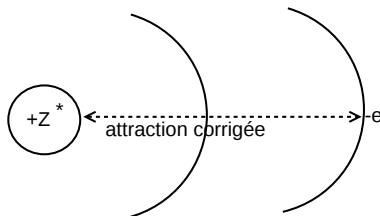
Exemples :



4.6 Effet écran : Approximation de Slater



Pour les atomes polyélectroniques (comportent plus d'un électron), les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié.



Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons, on calcule une charge nucléaire effective plus faible que la charge réelle du noyau.

$$Z_j^* = Z - \sum_i \sigma_{ij} \text{ avec :}$$

Z_j^* : charge nucléaire effective vis à vis de l'électron "j" et
 σ_{ij} : effet d'écran de l'électron "i" sur l'électron "j".

Coefficients d'écran σ_{ij}

	État de l'électron "i"											
		1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p
État de l'électron "j"	1s	0,31										
	2s 2p	0,85	0,35									
	3s 3p	1	0,85	0,35								
	3d	1	1	1	0,35							
	4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35						
	4d	1	1	1	1	1	0,35					
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
	5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
	5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
	5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
	6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Pour utiliser les résultats de Bohr sur les atomes polyelectroniques, Slater a remplacé Z par Z^* et n par n^* (nombre quantique apparent).

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Énergie de l'électron "j" sur l'orbite (n, l) :

$$E_{(n,l)} = \frac{-13,6 \cdot Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Distance entre l'électron "j" de l'orbite (n, l) et le noyau :

$$R_{(n,l)} = \frac{0,53 \cdot n^{*2}}{Z^*}$$

Exemple

${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$

– pour un électron se trouvant dans 1s c'est à dire $(n = 1, l = 0)$

$$Z^* = 3 - 0,31 = 2,69 \quad \text{et } n^* = 1$$

$$E_{1s} = \frac{-13,6 \times (2,69)^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV}$$

– pour un électron se trouvant dans 2s c'est à dire $(n = 2, l = 0)$

$$E_{2s} = \frac{-13,6 \times (1,3)^2}{2^2} = -5,75 \text{ eV}$$

$$R = \frac{0,53 \times (2)^2}{1,3} = 1,63 \text{ Å}$$