

## CHAPITRE III : L'ELECTRON EN MECANIQUE ONDULATOIRE

### III.1 : ÉVOLUTION DU MODELE ATOMIQUE.

Dans l'histoire des sciences, plusieurs modèles de l'atome ont été développés, au fur et à mesure des découvertes des propriétés de la matière. Le modèle atomique actuel est le résultat d'amélioration successive obtenue par le biais de mesures expérimentales toujours plus précises. Quatre noms célèbres sont attachés à l'évolution du modèle de l'atome THOMSON – RUTHERFORD - BOHR et SCHRÖDINGER.

#### III.1.1 : Modèle de Joseph John Thomson (1899)

Le modèle de *Joseph John Thomson* suppose que les électrons sont immergés dans un matériau de charge positive et de forme indéterminée (sphérique ou non), « comme des raisins dans un cake ».

#### III.1.2 : Modèle de RUTHERFORD. (1911)

la matière est rassemblée dans un noyau de très petite dimension, environ  $10^{-14}$  m de rayon, chargé d'électricité positive autour duquel gravitent dans un grand espace vide les électrons négatifs découverts par Thomson.

Les électrons de l'atome se déplacent autour de ce noyau tels des planètes autour du Soleil, et la force électrique attractive (la charge - de l'électron attirant la charge + du noyau) joue le rôle de la force de gravitation pour les planètes; d'où le nom de modèle d'atome planétaire.

L'électron ne subit que *la force électromagnétique*. Et ne devrait pas rendre compte de la stabilité de l'atome du fait des différents niveaux d'énergie auquel l'électron aurait accès.

Le modèle de RUTHERFORD amènerait à dire que chaque électron serait susceptible de tomber sur le noyau à n'importe quel moment

#### III.1.3 : Modèle de Bohr (1913)

Le modèle de BOHR (1913) est basé sur le modèle de RUTHERFORD (modèle classique). Ce modèle ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes ou des molécules, cependant, BOHR a ajouté les deux hypothèses suivantes.

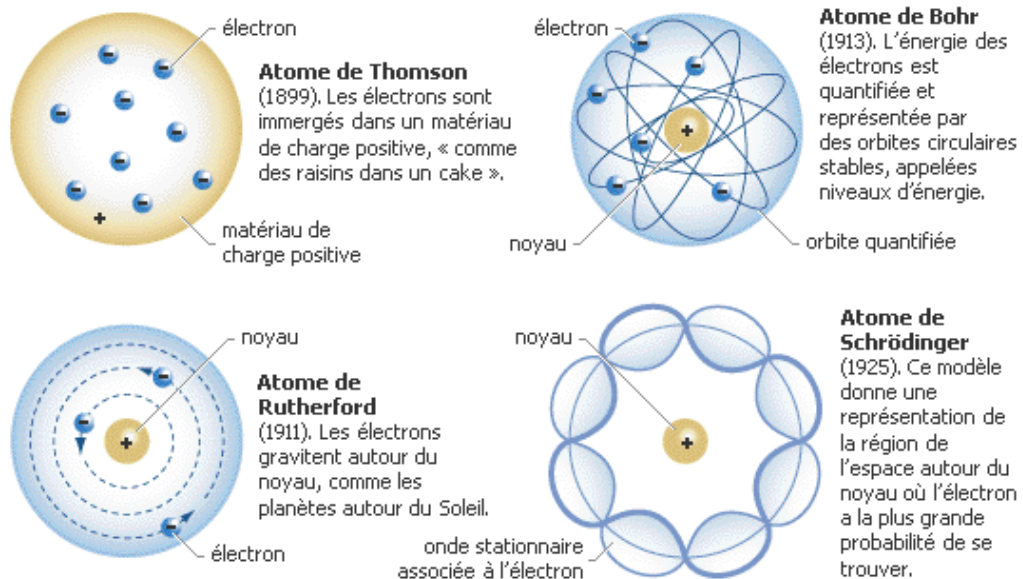
- L'électron ne rayonne aucune énergie lorsqu'il se trouve sur une orbite stable (orbite stationnaire). Ces orbites stables sont différenciées, quantifiées. Ce sont les seules orbites sur lesquelles l'électron peut tourner

- L'électron ne rayonne ou n'absorbe de l'énergie que lors d'un changement d'orbite.

La différence majeure est que le modèle de BOHR introduit la notion d'orbite électronique. Alors que dans le modèle de RUTHERFORD l'électron ne subit que la force électromagnétique.

### III.1.4 : Modèle quantique.

**Erwin Schrödinger (1926)** révolutionne l'idée d'orbite électronique, en proposant un modèle ondulatoire dans lequel l'électron n'est plus décrit comme une particule à laquelle on peut attribuer une orbite précise, mais comme une onde à laquelle on associe une orbitale (également appelée fonction d'onde et correspondant à une fonction mathématique complexe), dont le carré du module représente la densité de probabilité de présence d'un électron (ou densité électronique) de l'atome en un point de l'espace et à un instant donné.



## III.2 : NATURE ONDULATOIRE DE L'ELECTRON.

### III.2.1 : Dualité onde – corpuscule.

#### III.2.1.1 : Ondes lumineuses et photons.

L'onde lumineuse est une onde électromagnétique qui se propage dans le vide avec une célérité  $c=300.000 \text{ km/s}$

### Effet photo –électrique

Einstein suppose que l'énergie transportée par une onde lumineuse ne s'écoule pas continument mais se déplace par paquets ou quantums d'énergie appelée photons

Ces quantums d'énergie sont distincts les uns des autres.

Si  $W$  est l'énergie d'un photon,  $\nu$  sa fréquence de radiation lumineuse,  $W$  et  $\nu$  sont liées par la relation :

$$W = h. \nu \dots\dots\dots(1) \quad (\text{avec : } h \text{ cte de Plancks})$$

D'autre part, l'énergie  $W$  et la célérité  $c$  de la lumière sont liés par la relation :

$$W = m.C^2 \dots\dots\dots(2)$$

Si on attribuait au photon une masse au repos  $m_0$ , d'après la théorie de la relativité, ce photon aurait une masse infinie quand sa vitesse est égale à  $c$  :

$$M = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \dots\dots\dots(3)$$

On peut lever cette difficulté en attribuant au photon une masse au repos nulle ( $m_0=0$ )

La relation (3) prend une forme indéterminée.

**La masse du photon n'est pas une masse physique mais une masse relativiste.**

$$m = \frac{W}{c^2} = \frac{h.\nu}{c^2} \dots\dots\dots(4)$$

Il est commode d'introduire cette masse pour comparer le flux de photons et le flux d'électrons

En égalisant (1) et (2) il vient

$$h. \nu = m. c^2 \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{m.C^2}{h}$$

puisque  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  (longueur d'onde de la radiation)

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{m.C} \dots\dots\dots(5)$$

Cette relation (5) ou figurent à la fois masse et longueur d'onde, traduit le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

### III.2.1.2. Electrons et onde associée.

Comme la lumière, l'électron présente une dualité onde-corpuscule. Le caractère corpusculaire étant connu depuis longtemps, c'est le caractère ondulatoire de l'électron qui permet la mise au point de la théorie quantique

#### L'onde associée à l'électron :

En 1924 DE BROGLIE associe à toute particule de masse  $m$ , se déplaçant à la vitesse  $V$ , une onde monochromatique ( de type sinusoïdale ) de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

$$\lambda = \frac{h}{m.V} \dots\dots\dots (6)$$

Cette équation relie le caractère ondulatoire ( $\lambda$ ) au caractère corpusculaire ( $P$ )

Entre la fréquence  $\nu$  de l'onde associée et l'énergie  $E$  de la particule, existe la relation :

$$E = h.\nu \dots\dots\dots (7)$$

#### N.B.:

\* L'onde de DE BROGLIE n'est pas en générale une onde électromagnétique. Elle n'est électromagnétique que si la particule est un photon.

\* Après 1924, la théorie de la dualité onde-corpuscule a été généralisée à l'ensemble de toutes les particules. petites ou grandes chargées ou non ; Un électron, un proton un noyau, un atome, une molécule, une balle de tennis,...un satellite.

#### Ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'onde associée à l'électron :

Soumis à l'accélération d'une différence de potentielle  $V$  (Volts), un électron possède une énergie :

$$\frac{1}{2} m v^2 = e. V \dots\dots\dots (8)$$

Or la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde associée s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \dots\dots\dots (9)$$

Or, d'après (8),  $v = \sqrt{\frac{2.e.V}{m}} \dots\dots\dots(10)$

On remplaçant dans (9), on obtient :  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2.m.e.V}} \dots\dots\dots(11)$

Si  $V = 100$  Volts, on obtient :  $\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 0,9 \cdot 10^{-30} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^2}} = 1,2 \cdot 10^{-10} m$

$$\lambda = 1,2 \text{ \AA}$$

Même ordre de grandeur que celle du rayon  $X$ .

### III.2.2 : Principe d'incertitude d'HEISENBERG :

#### III.2.2.1 : Mécanique classique et mécanique ondulatoire :

- Considérons une particule de masse  $m = 1g$  se déplaçant à la vitesse de  $1ms^{-1}$ , la longueur d'onde associée vaut :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-3} \cdot 1} = 6,62 \cdot 10^{-31} m = 6,62 \cdot 10^{-21} \text{ \AA}$$

Cette longueur d'onde est si petite que nous ne pourrions pas en apporter de preuve expérimentale, c'est la raison pour laquelle la mécanique classique ignore les ondes de DE BROGLIE.

- Considérons maintenant un électron dans un atome d'hydrogène, l'électron se déplace à une vitesse  $v$  de l'ordre de  $10^6 m/s$ .

Pour  $v = 10^6 m/s$ , la longueur d'onde de l'onde associée à l'électron est :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{0,91 \cdot 10^{-30} \cdot 10^6} = 7,2 \cdot 10^{-10} m = 7,2 \text{ \AA}$$

Or : assimilé à une sphère, l'atome d'hydrogène a un diamètre de  $1 \text{ \AA}$  environ ;

Même ordre de grandeur entre l'onde et les distances qui interviennent ici.

D'où il faudra tenir compte du caractère ondulatoire de l'électron.

L'onde associée de DE BROGLIE joue ici un rôle prépondérant. Elle est la base de la mécanique ondulatoire

III.2.2.2. Inégalité d'EINSENBURG (ou principe d'incertitude) :

*Il est impossible de déterminer avec précision et simultanément la position et la vitesse d'une particule comme l'électron.*

*Les erreurs moyennes sur la position ( $\Delta x$ ) et sur la quantité de mouvement ( $\Delta p$ ), vérifient la relation d'inégalité suivante :*

$$\Delta x \cdot \Delta p > \frac{h}{2\pi} = \hbar \dots\dots\dots (12)$$

$\Delta x$  : Incertitude sur la position.

$\Delta P$  : Incertitude sur la quantité de mouvement.

$$\text{Or : } \Delta P = m \cdot \Delta V \dots\dots\dots (13)$$

$$(12) \text{ et } (13) \text{ donnent : } \Delta x \cdot m \cdot \Delta V \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

$$\text{Ce qui donne : } \Delta x \geq \frac{\hbar}{m \cdot \Delta V} \quad \text{et} \quad \Delta V \geq \frac{\hbar}{m \cdot \Delta x} \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{Avec : } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \quad \text{et} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$$

Exemples

- *Objet macroscopique.  $M=1\text{kg}$  Si  $\Delta x = 1\text{ m} \Rightarrow \Delta V = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ m/s}$  précision excellente.*
- *Objet microscopique. Electron  $m=10^{-30} \text{ kg}$  si  $\Delta V=1 \text{ m/s} \Rightarrow \Delta x = 10^{-4} \text{ m}$  imprécision énorme comparée à la taille d'un atome  $10^{-10} \text{ m}$ .*
- *Un électron de  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  fait partie d'un atome d'hydrogène qui a un diamètre de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Sa position est donc connue à  $10^{-10} \text{ m}$  près. Quelle précision maximum puis-je obtenir sur la vitesse de cet électron ?*

$$\Delta v = \frac{\hbar}{\Delta x \cdot m} = 1158 \text{ km/s}$$

*On voit donc pourquoi nous ne parlons pas de la position de l'électron mais bien de sa **probabilité** de se trouver dans une position.*

*La relation d'incertitude  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$  est applicable à tout système matériel, mais elle ne prend d'importance pratique que dans le cas de la mécanique ondulatoire.*



### III.2.2.3 : Equation de SHRODINGER (1926)

Le principe d'incertitude d'EISENBERG ne permettait pas de connaître la position exacte de l'électron et sa vitesse. Il faut remplacer la notion classique de position exacte à l'instant  $t$  par la notion de probabilité de présence  $\rho$  de la particule à l'instant  $t$  en un point  $M$  de coordonnées  $(x,y,z)$ . Cette probabilité s'exprime par :

$$\rho(x, y, z) = \psi(x, y, z)^2$$

Pour un élément de volume  $dv$  d'un point  $M(x,y,z)$ , on a la densité de probabilité.

$$dP(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2 dv \quad \text{Soit :}$$

$$P = \iiint \Psi(x, y, z)^2 \cdot dv = 1$$

Il est donc possible de calculer la probabilité de présence de l'électron en un point donné à partir de l'expression de la fonction d'onde.

#### Conclusion .

Le comportement des électrons ne peut être décrit qu'en terme de probabilité de présence. A chaque particule est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule. Elle repose sur la résolution de l'équation de SCHRODINGER.

Equation de mouvement associé à l'atome de l'hydrogène.

$$\left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \left( \frac{8\pi^2 m}{h^2} \right) (E_T - E_P) \psi = 0$$

$$\text{Ou : } \nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E_T - E_P) \psi = 0$$

Avec :  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$   $h$ : constante de planck

$m$ : la masse de l'électron

$E_T$  : énergie électronique totale associé à l'électron.

$E_P$  : énergie potentielle de l'électron dans le champs du noyau de charge  $+e$

$\psi$  : fonction d'onde associée à l'électron conformément au postulat DE BROGLIE

### III.3 : REPARTITION DE S ELECTRONS :

#### III.3.1. Niveau d'énergie de l'hydrogène et des ions hydrogénoides :

##### III.3.1.1. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogene :

BOHR étudia l'atome d'hydrogène. L'unique électron se déplace sur une orbite circulaire centrée sur le noyau qui est supposé immobile. Le système est stable. Il y a application du Principe Fondamental de la Dynamique :  $\sum \vec{f} = m \cdot \vec{\gamma} \dots (15)$ .

avec :  $\vec{\gamma} = \frac{v^2}{r}$  . où :  $v$  est la vitesse de l'électron.

La force est la force électrostatique de COULOMB :  $f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot q'}{r^2}$

avec :  $q = +e$  ;  $q' = -e$  ;  $\epsilon_0$ : permittivité dielectrique

$$\Rightarrow |f| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2} \dots (16)$$

$$15 \text{ et } 16 \text{ donnent : } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot m \cdot r} \dots (17)$$

Quantification du moment cinétique orbital de l'électron. (Postulat de BOHR).

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda = n \cdot \left( \frac{h}{p} \right) = n \cdot \left( \frac{h}{m \cdot v} \right) \Rightarrow 2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \left( \frac{h}{m \cdot v} \right)$$

$$\Rightarrow m \cdot v \cdot r = n \left( \frac{h}{2 \cdot \pi} \right) \dots (18) \quad (\text{condition de quantification})$$

Où  $n$  est un entier positif (un nombre "quantique").

$$(18) \text{ donne : } v^2 = \frac{n^2 h^2}{4 \cdot \pi^2 m^2 r^2} \dots (19)$$

$$(17) \text{ et } (19) \text{ donnent : } r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2} \dots (20)$$

$$\text{Ou : } r = a_0 \cdot n^2 \text{ Avec : } a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2}.$$

Pour  $n = 1$  (première couche électronique de H : état fondamental), avec :

$$\epsilon_0 = 8,854187 \text{ SI} \quad m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34}$$

$$\text{on trouve : } r_H = a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$



### III.3.1.2 : Calcul de l'énergie totale de l'électron dans l'atome d'hydrogène

$$E_t = E_c + E_p \quad \text{Ici : } E_p = E_{\text{électrostatique}}$$

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot m \cdot r} = \frac{e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \dots\dots\dots(21)$$

$$E_p = E_{el.st} = \int_0^r f \cdot dr = \int_0^r \frac{e^2}{4 \cdot \pi \epsilon_0 r^2} dr = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \epsilon_0} \int_0^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left( -\frac{1}{r} \right)$$

$$E_p = - \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \dots\dots\dots(22)$$

$$E_t = E_c + E_{el.st} = \frac{e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} - \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} = - \frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \dots\dots\dots(23)$$

$$\text{Or : } r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2} \Rightarrow E_t = - \frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\pi \cdot m \cdot e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} = - \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\boxed{E_t = - \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - A \cdot \frac{1}{n^2}} \dots\dots\dots(24)$$

$$\text{Avec : } A = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2}$$

$$\text{Pour : } m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C},$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad \epsilon_0 = 8,854187 \text{ SI}$$

$$\text{On obtient : } \boxed{A = 2,180 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}}$$

On peut écrire donc, l'énergie totale de l'électron de l'atome de l'hydrogène :

$$\boxed{E = - \frac{A}{n^2} \text{ eV} \quad \text{ou} \quad E = - \frac{13,6}{n^2} \text{ eV}}$$

Le rayon et l'énergie sont des grandeurs quantifiées,  $n$  est appelé le nombre quantique principal.

Niveau ( $n=1$ ) est le niveau fondamental de l'hydrogène.

Rayon de la 1<sup>ère</sup> orbite de BOHR :

$$r_1 = a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

*Energie du niveau fondamental de l'hydrogène.*

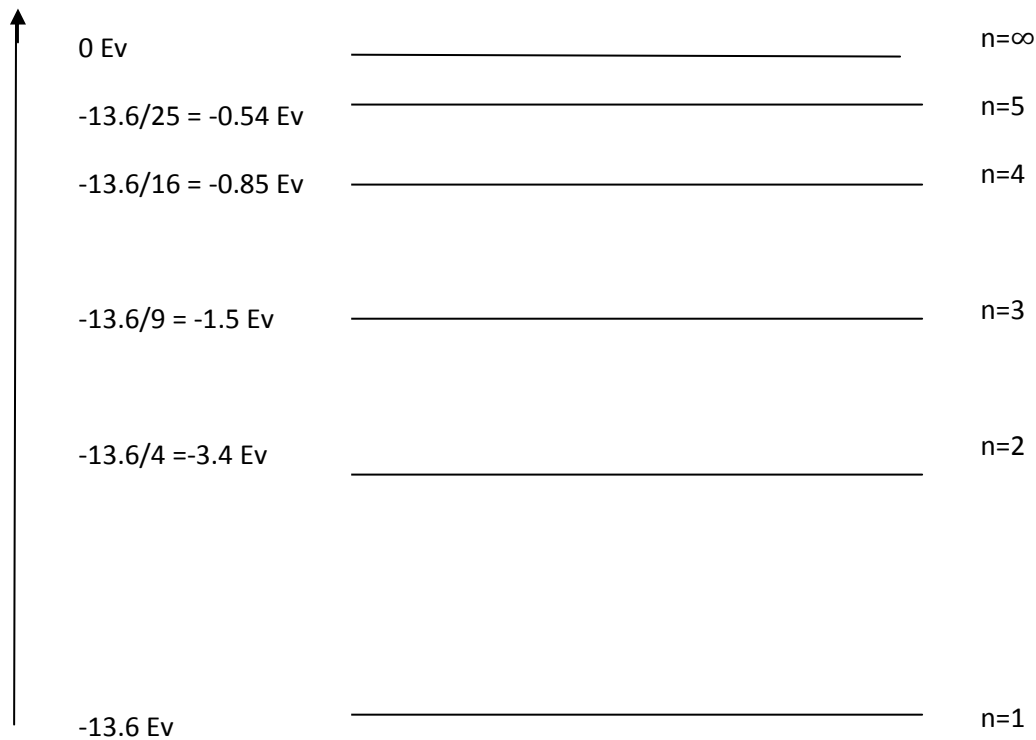
$$E_{n_1} = E_0 = -A = -13,6 \text{ Ev}$$

*Pour les autres valeurs du nombre quantique principal.*

$$r_{(n)} = a_0 \cdot n^2 = 5,29 \cdot 10^{-11} \cdot n^2$$

$$E(n) = -\frac{E_0}{n^2} = -\frac{A}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2}$$

*Le diagramme ci dessous représente les divers niveaux d'énergie dans l'atome d'hydrogène.*



Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

**Que veut dire signe négatif pour l'énergie.**

*Le choix du point zéro en énergie est complètement arbitraire. Il a été choisi comme le point où l'électron est à l'infini du noyau (aucune interaction). Dès lors que l'électron sera attiré par le noyau, l'énergie potentielle sera négative.*

$$\text{Or : } E_t = E_c + E_p \quad \text{et} \quad E_p = 2 E_c (<0) \Rightarrow E_t < 0$$

### III.3.1.3 : Cas des ions hydrogénoides.

Qui, sont constitués d'un noyau de charge  $+Ze$  entouré d'un seul électron.

Exemple :  $H_e^+$ ,  $Li^{2+}$

**Leurs rayons et leurs énergies électroniques** sont donnés par la relation :

$$r_{(n)} = \frac{a_0}{Z} \cdot n^2 \quad \text{Avec : } a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot A}{n^2} \quad A = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$Z$  : numéro atomique de l'atome correspondant à l'ion Hydrogénoïde.  
 $n=1, 2, 3, \dots$

#### Vitesse des électrons $V_n$ .

$$\text{On a : } m \cdot V_n \cdot r_n = n \cdot \left( \frac{h}{2\pi} \right) \Rightarrow V_n = n \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{m \cdot r_n} \quad \text{or : } r_n = \frac{a_0}{Z} \cdot n^2$$

$$\Rightarrow V_n = n \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{Z}{a_0 \cdot n^2} \quad \text{ou : } V_n = \frac{h \cdot Z}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n}$$

Si  $n=1$ , l'atome d'hydrogène ou ion hydrogénoïde est dans son état le plus stable.  
 Energie minimale (état fondamental)

Si  $n \geq 2$ , l'électron occupe un niveau d'énergie supérieur. L'atome est dans un état excité (instable)

### III.3.2 : Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

On provoque une décharge électrique sur l'hydrogène à basse pression. Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a **émission de rayonnement électromagnétique**. Ces spectres ont été découverts par LYMAN (UV), BALMER (visible), PASCHEN, BRACKETT et PFUND (IR). Ils ont montré que les longueurs d'onde des raies émises vérifiaient la relation suivante, appelée "règle de RITZ.

$$k = \mathcal{R} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 10967776 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Le nombre  $\mathcal{R} = 10967776$  (en  $m^{-1}$ ) est la constante de RYDBERG,

$k$  est le nombre d'onde de l'onde émise  $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ ,

$\lambda$  : la longueur d'onde,  $n_1$  et  $n_2$  deux nombres entiers positifs tels que  $n_2 > n_1$ .

Pour  $n_1 = 1$ , on aura une série de raies appelée la Série de LYMAN ;  $n_1 = 2$ , la Série de BALMER, etc...

Notion de Série de raies.

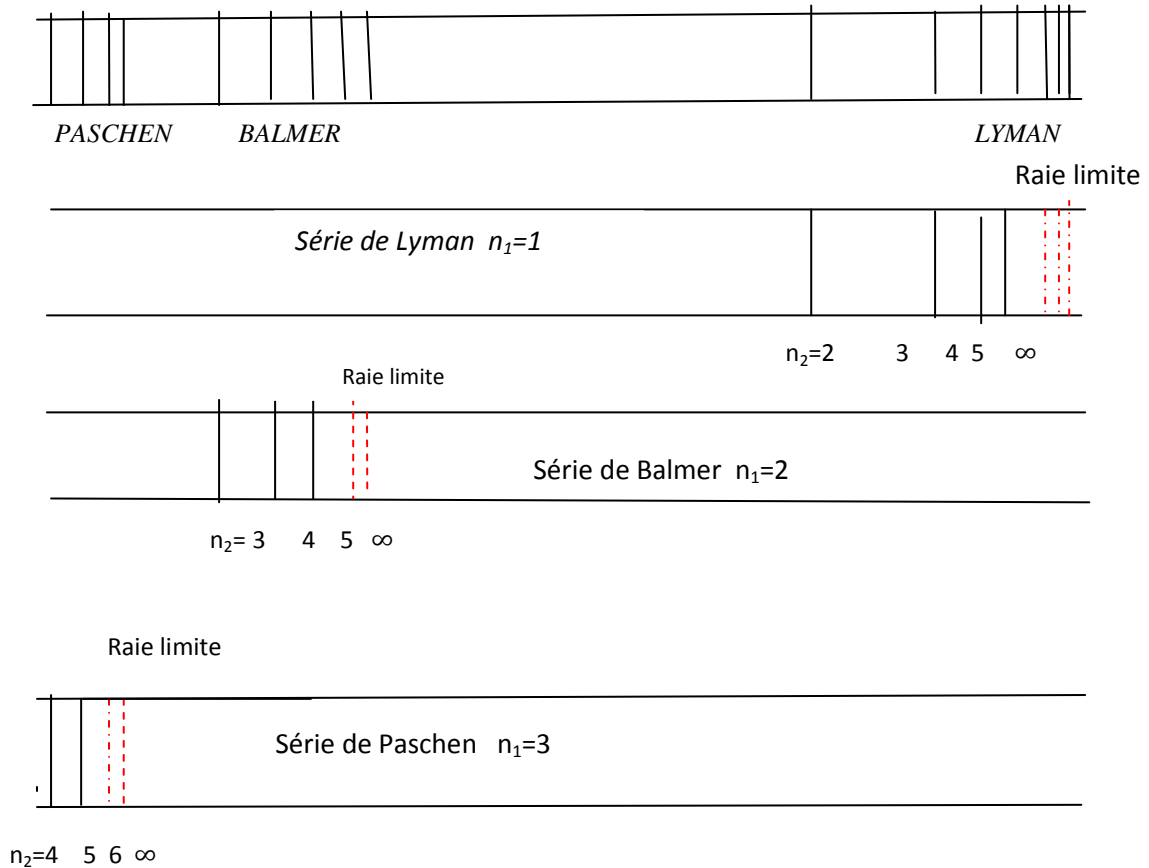


Fig : spectre d'émission de 'hydrogène

D'après la relation empirique (règle de RITZ) ;

$$k = \mathcal{R} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 1096776 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

On a :

Série	$n_1$	$n_2$	Spectre
LYMAN	1	2, 3, 4, 5, ..... $\infty$	Ultra violet
BALMER	2	3, 4, 5, 6, ..... $\infty$	Visible
PASCHEN	3	4, 5, 6, 7, ..... $\infty$	Infra rouge
BRACKETT	4	5, 6, 7, 8, ..... $\infty$	Infra rouge
PFUND	5	6, 7, 8, 9, ..... $\infty$	Infra rouge

Pour chaque série de raie, il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du niveau  $n_2 = \infty$  au niveau  $n_1$  de la série.

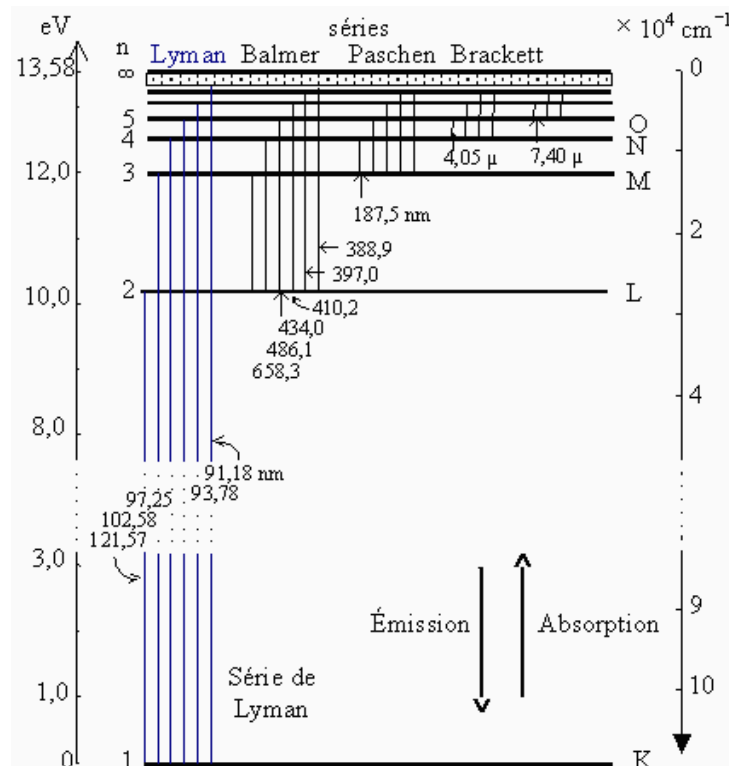


Fig : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Les différentes raies observées traduisent les variations de l'énergie de l'électron c.à.d. , entre les différents états énergétiques qu'il peut occuper (changement de niveau électronique).

Lorsque l'électron gagne de l'énergie en changeant de niveau, on observe une raie d'absorption.

Lorsque l'électron perd de l'énergie on observe une raie d'émission.

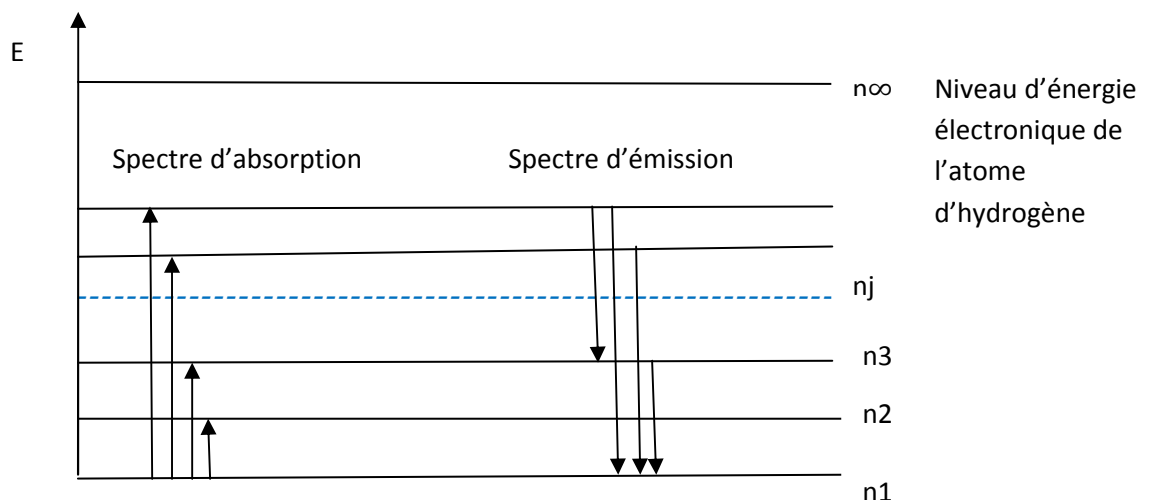


Schéma de quelques transitions correspondant aux spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène

*Un spectre d'émission (ou d'absorption) représente l'intensité de lumière émise (ou absorbée) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de cette lumière.*

$$\text{Avec : } \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} C : \text{vitesse de la lumière} = 3.10^8 \text{ m/s} \\ \nu : \text{fréquence du rayonnement en hertz (Hz)} \\ \lambda : \text{Longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (en m)} \end{array} \right.$$

### Application au spectre de l'atome d'hydrogène.

*Les différentes raies correspondent aux transitions électroniques de l'état correspondant au nombre quantique  $n_1$  à l'état correspondant au nombre quantique  $n_2$  avec  $n_2 > n_1$ .*

*La différence d'énergie  $\Delta E$  qui accompagne chaque transition est donnée par la relation suivante.*

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m.e^4}{8.h^2.\epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$n_1 \rightarrow n_2$

$$\text{Or, } \Delta E = h.\nu \quad \text{et} \quad k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \Rightarrow \nu = c.k$$

$$\text{On obtient : } k = \frac{\Delta E}{h.c} = \frac{m.e^4}{8.h^3.c.\epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = \mathcal{R}_y \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$$\text{Avec ; } \mathcal{R}_y = \frac{m.e^4}{8.h^3.c.\epsilon_0^2}$$

*AN : pour l'hydrogène .*

$$\epsilon_0 = 8.854187 \text{ SI} \quad m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C},$$

$$c = 3.10^8 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$$

$$\text{On obtient : } \mathcal{R}_y = 10973740 \text{ m}^{-1} \quad \text{constante de RYDBERG}$$



**III.4 : LES NOMBRES QUANTIQUES**

En mécanique classique, une particule est caractérisée par six paramètres : 3 paramètres de position ( $x, y, z$ ) et 3 paramètres de vitesses ( $v_x, v_y, v_z$ ).

En mécanique quantique, une particule comme l'électron est caractérisée par quatre paramètres ; ce sont les quatre nombres quantiques  $n, l, m_l$  et  $m_s$ .

**III.4.1 : Nombre quantique principal :**

Symbole ( $n$ ). valeurs possibles :  $[1, \dots, +\infty]$  ou  $(1, 2, 3, 4, 5 \dots)$

Indique la coque où se trouve l'électron. C'est le facteur principal pour déterminer l'énergie de l'électron (plus grand est  $n$ , plus grande est l'énergie) et aussi pour indiquer la distance de l'électron au noyau (plus grand est  $n$ , plus l'électron est éloigné du noyau).

Il désigne la couche électronique et caractérise la taille et l'énergie de l'orbitale.

C'est aussi le numéro de chaque période (ligne) de la classification des éléments :

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Niveau	K	L	M	N	O	P	Q

On notera que  $n$ , n'intervient que dans la composante radiale de la fonction d'onde.

**III.4.2 : Nombre quantique secondaire ou angulaire**

Symbole ( $l$ ) valeurs possibles  $[0, n-1]$  ou  $(0, 1, 2, 3, \dots, (n-1))$

Il définit la sous-couche électronique à laquelle appartient un électron, et caractérise la forme de l'orbitale.

$l$	0	1	2	3	4
Orbitales atomiques	S	p	d	f	g

**III.4.3 : Nombre quantique tertiaire ou magnétique :**

Symbole ( $m_l$ ) valeurs possibles  $[-l, +l]$  ou  $-l \dots -2, -1, 0, +1, +2 \dots +l$

Définit l'orientation de l'orbitale atomique.

Indique dans quelle orbitale se trouve l'électron. Par exemple, il y a trois orbitales *p*, le nombre quantique magnétique indique dans laquelle des trois orbitales se trouve l'électron

=> Pour  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ , 1 seule orientation, 1 orbitale *s*, 1 case quantique.

=> Pour  $l = 1$ ,  $m_l = -1 ; 0 ; 1$ , 3 orientations, 3 orbitales *p* de même énergie, 3 cases quantiques.

=> pour  $l = 2$ ,  $m_l = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$  5 orientations, 5 orbitales *d* de même énergie, 5 cases quantiques.

<i>n</i>	<i>l</i>	2					3							
<i>l</i>	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2
<i>m</i>	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
<b>O.A.</b>	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p<sub>x</sub></i>	2 <i>p<sub>y</sub></i>	2 <i>p<sub>z</sub></i>	3 <i>s</i>	3 <i>p<sub>x</sub></i>	3 <i>p<sub>y</sub></i>	3 <i>p<sub>z</sub></i>	3 <i>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub></i>	3 <i>d<sub>zx</sub></i>	3 <i>d<sub>z<sup>2</sup></sub></i>	3 <i>d<sub>yz</sub></i>	3 <i>d<sub>xy</sub></i>

#### III.4.4 : Nombre quantique de spin :

Symbole ( $m_s$ ) valeurs possibles ( $+1/2$ ,  $-1/2$ )

Permet de quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron (mouvement de rotation sur lui-même). Il définit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique

#### Définition du SPIN :

L'électron est animé d'un mouvement propre. Il tourne sur lui même comme une toupie. Ce mouvement de rotation de l'électron sur lui même engendre un moment magnétique. (Une charge en rotation engendre un moment magnétique, or l'électron est une particule chargée) Ce moment magnétique se nomme le SPIN et est quantifié : les valeurs de spin sont  $+1/2$  ou  $-1/2$ .

On a coutume de représenter :

- L'électron flèche orienté vers le haut ↗ si  $m_s = +\frac{1}{2}$  direction de l'é (sens antihoraire)
- L'électron flèche orienté vers le bas ↘ si  $m_s = -\frac{1}{2}$  direction de l'é (sens horaire)

**En résumé :**

chaque électron d'un atome peut être caractérisé par 4 nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . La combinaison de ces 4 nombres est unique pour un électron donné. Par conséquent, deux électrons d'un même atome différeront toujours d'au moins un nombre quantique. (Principe de Pauli)

**III.5 : Orbitale atomique.****III.5.1 : Définition.**

On appelle orbitale, un volume ou une région de l'espace près du noyau, où la probabilité de présence de l'électron est très grande ( $\sim 95\%$ ) par exemple. Elle dépend de la fonction d'onde  $\Psi$  de l'électron déterminée par l'équation de Schrödinger en utilisant l'approximation orbitale.

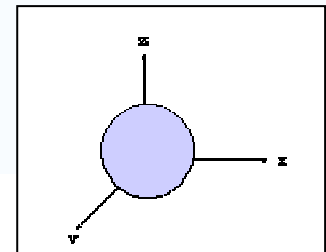
**III.5.2 : Description des orbitales.**

Les nombres  $l$  et  $m$  déterminent la géométrie de cette orbitale atomique ; donc du nuage électronique.

- orbitales S : sphériques

A  $l = 0$ , correspond une orbitale de type S dont la distribution électronique est sphérique Autour du noyau.

Il ya des orbitales ( 1S, 2S, 3S ) correspond à ( $n=1 ; 2, 3$  etc....) représentées par des sphères Centrées autour du noyau.

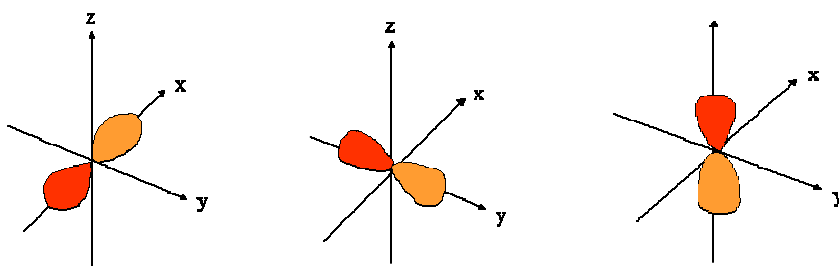


- Orbitales p : plan nœudal.

A  $l=1$  correspond 3 types d'orbitales de types P. constituée de 2 lobes symétriques par rapport au noyau et dirigées le long de l'axe correspondant.

( $m = 1, 0, -1$ )  $\Rightarrow$  OA ( $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  respectivement par rapport aux axes  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ )

orienté selon l'axe " $p_x$ " orienté selon l'axe " $p_y$ " orienté selon l'axe " $p_z$ "



- Orbitales d : 4 lobes avec 2 plans nodaux

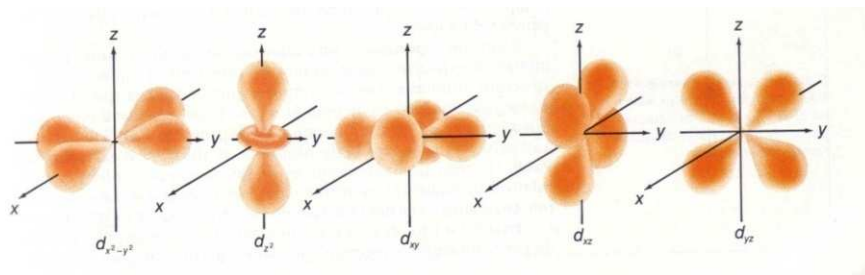
A  $l = 2$ , correspond 5 Orbitales de types d.

3 Orbitales d comportant 4 lobes dans le plan bissecteur des quadrants  
( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )

1 orbitale d centrée sur les axes  $d_{x^2-y^2}$

1 orbitale à 2 lobes centrés sur l'axe  $z$

(  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  )  $\Rightarrow$  OA (  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  )



Configuration électronique d'un atome jusqu'à la couche  $n = 5$  ( voir page suivante )

Voire page suivante  $\Downarrow$

### Chapitre III. L'électron en mécanique ondulatoire

couche	n	Sous couche l	Orbitale atomique m	Nbre et nom de L'OA	Type de L'OA	Nombre d'él max	Nombre d'él/couche
<b>K</b>	1	0	0	1 OA S	1 S	2	2
<b>L</b>	2	0	0	1 OA S	2 S	2	8
		1	-1 0 1	3 OA P	2 P	6	
<b>M</b>	3	0	0	1 OA S	3 S	2	18
		1	-1 0 1	3 OA P	3 P	6	
		2	-2 -1 0 1 2	5 OA d	3 d	10	
<b>N</b>	4	0	0	1 OA S	4 S	2	32
		1	-1 0 1	3 OA P	4 P	6	
		2	-2 -1 0 1 2	5 OA d	4 d	10	
		3	-3 -2 -1 0 1 2 3	7 OA f	4 f	14	
<b>O</b>	5	0	0	1 OA S	5 S	2	50
		1	-1 0 1	3 OA P	5 P	6	
		2	-2 -1 0 1 2	5 OA d	5 d	10	
		3	-3 -2 -1 0 1 2 3	7 OA f	5 f	14	
		4	-4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4	9 OA g	5g	18	

Configuration électronique en fonction des couches.

$n$	configuration	Nombre d'é/couche
1	$1S^2$	2
2	$2S^2 2P^6$	8
3	$3S^2 3P^6 3d^{10}$	18
4	$4S^2 4P^6 4d^{10} 4f^{14}$	32
5	$5S^2 5P^6 5d^{10} 5f^{14} 5g^{18}$	50

**III.6 : Structure électronique de l'atome - Principe de remplissage**

Les électrons se disposent autour du noyau de façon à ce que leur niveau d'énergie soit le plus bas. Pour les niveaux les plus inférieurs, ils se remplissent selon l'ordre intuitif (1s, 2s, 2p, ...). Mais à partir du niveau 3p, l'écart d'énergie entre les orbitales diminue et l'ordre de remplissage diffère de l'ordre intuitif.

Le remplissage des sous couches et des couches obéit à des critères suivants.

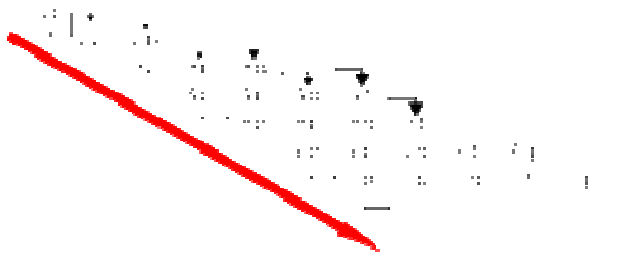
**III.6.1 : Principe de stabilité ( loi de KLEICHKOWSKI)**

Les orbitales sont remplies de sorte que  $n + l$  soit croissant. En cas d'égalité, la sous couche ayant le plus petit  $n$  est remplie en premier.

L'énergie  $E$  d'un niveau  $\nearrow$  comme  $n + l$

$$\begin{array}{l} \text{Comparons } E_{4s} \text{ et } E_{3d} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} E_{4s} : n + l = 4 + 0 = 4 \\ E_{3d} : n + l = 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow E_{3d} > E_{4s}$$

Première représentation de remplissage



Exemples

- Argon (Ar) : (nbre d'é  $Z=18$ ).

$$[Ar] = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$$



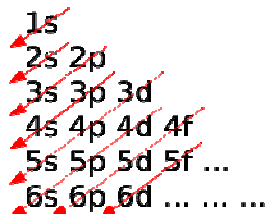
- *Fer ( Fe ) : ( nbre d'é Z = 26 )*

$$[Fe] = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^6 \quad \text{forme complète}$$

$$[Fe] = [Ar] 4S^2 3d^6 \quad \text{forme abrégée rapportée à l'argon.}$$

$$[Fe] = [Ar] 3d^6 4S^2 \quad \text{forme abrégée classée par énergie croissante.}$$

Deuxième représentation.



Toutes les couches **S** sont mises en diagonale. Puis on ajoute les couches suivantes ( p,d,f,g etc ) sur la ligne. La lecture se fait ensuite le long des colonnes. On trouve donc l'ordre de remplissage suivant :

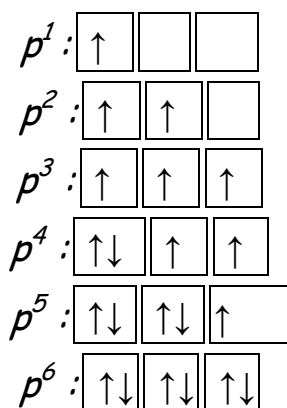
1S, 2S, 2p, 3S, 3p, 4S, 3d, 4p, 5S, 4d, 5p, 6S, 4f, 5d, 6p, 7S, etc...

Exemples :

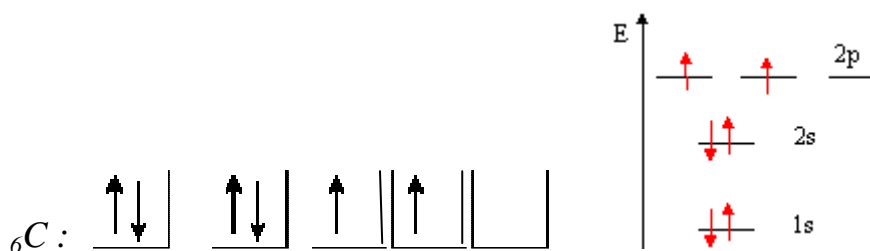
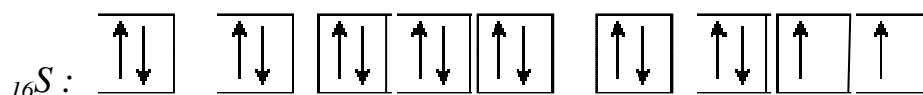
- Oxygène (Z=8)  $[O] = 1S^2 2S^2 2p^4$
- Cobalt (Z=27)  $[Co] = 1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 4S^2 3d^7$

### III.6.2 : Règle de HUND.

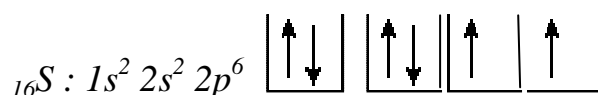
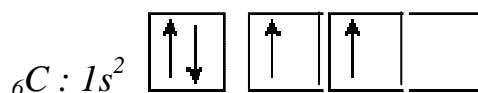
- S'applique à la répartition des électrons dans la configuration électronique des atomes.
- Quand plusieurs orbitales font partie de la même sous couche (même énergie ), les électrons tendent à occuper le maximum d'orbitales avant de saturer chacune d'elles.



**Exemple s :**

 Carbone : (  $Z = 6$  )  ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 

 Souffre : (  $Z = 16$  é )  ${}_{16}S : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ 

**Remarque :**

Dans la pratique, on n'utilisera la représentation à l'aide des cases quantiques que pour les orbitales de plus haute énergie c'est à dire caractérisées par la plus grande valeur de  $n$ . Pour les exemples ci-dessus on écrira :


**III.6.3 : Principe d'exclusion de PAULI**

- Dans un atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir le 4 nombres quantiques identiques ( $n, l, m, s$ )
- 2 électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin  $= \pm \frac{1}{2}$
- Une orbitale atomique ne peut contenir au **maximum** que 2 électrons de spin opposé dit antiparallèles ou appariés.



- S'il n'ya qu'un seul électron dans l'orbitale atomique on le dit « célibataire » ou non appariés

### III.5 : VALENCE ET COUCHE DE VALENCE

#### III.5.1 : Définition.

*C'est la capacité de chaque atome à former une liaison. Sa valeur est égale au nombre d'électrons appariés (célibataires)*

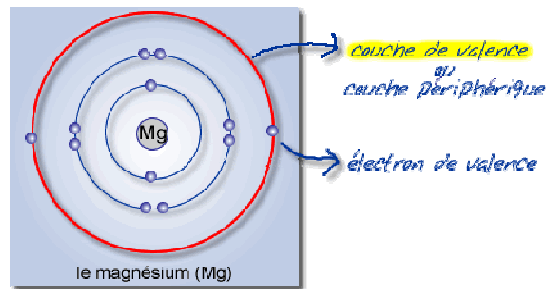
Exemple : 1- Hydrogène :  $1S^1$   $V=1$

2- Oxygène :  $2S^2. 2P^4$   $V=2$

3- Potassium :  $4S^1$   $V=1$

#### III.5.2 : Couche de valence.

*C'est la dernière couche électronique c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal le plus élevé.*



#### III.5.3 : Electrons de valence.

*Les électrons de valence sont les électrons qui se trouvent dans la couche de valence et qui interviennent dans la liaison chimique des atomes pour former des molécules. Ces électrons de valence ont la plus faible énergie de liaison avec le noyau.*

**Fin du chapitre**