

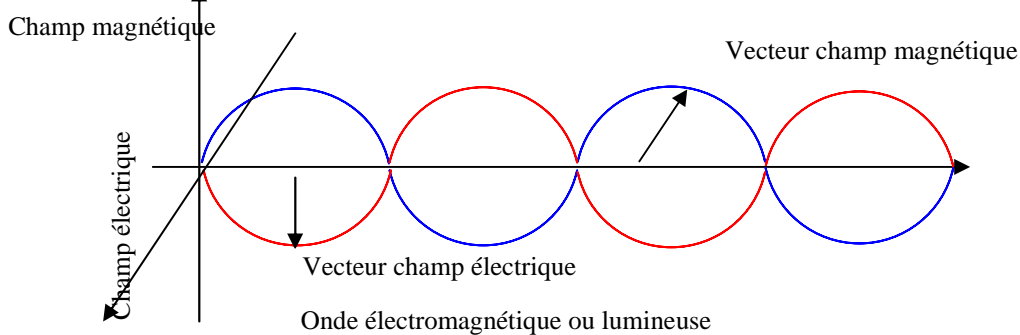
« MODELE CLASSIQUE DE L'ATOME »

III.1. SPECTRE DE RADIATIONS ELECTROMAGNETIQUES « DUALITE ONDE – CORPUSCULE »

La physique classique qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallu créer une nouvelle mécanique, la mécanique quantique (mécanique ondulatoire). Nous indiquerons les principes de bases et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

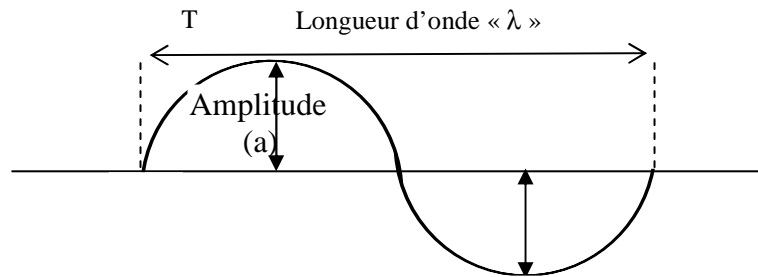
III.1.1. Ondes lumineuses

Bien avant 1960, on admettait que la lumière était une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire.



Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante et égale à $2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} = C$ (célérité de la lumière). Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde λ . Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence ν de la lumière de telle sorte que : $C = \lambda \times \nu \Rightarrow \nu = \frac{C}{\lambda}$.

On constate que si λ diminue, ν augmente puisque C est une constante. Comme C est une constante, une onde lumineuse sera entièrement décrite par λ , ν et son amplitude comme l'indique la figure ci-dessous.

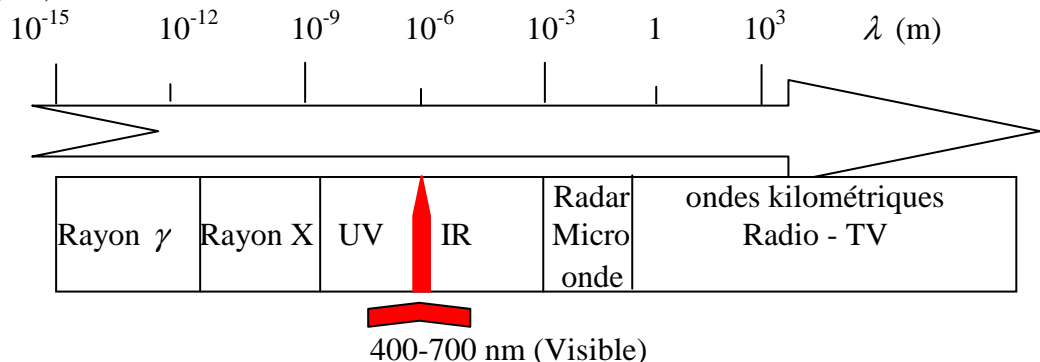


Caractérisation d'une onde lumineuse

La période T est le temps au bout duquel le vecteur vibrant (\vec{E} et \vec{B}) retrouve même module, même direction et même sens.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

$\nu = \frac{1}{T}$, $\lambda = cT$ et $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, sont respectivement la fréquence, la longueur d'onde et le nombre d'onde d'une onde monochromatique ($1/\lambda$).



III.1.2. Spectre visible de la lumière

Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétique. Aussi il est la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible, la couleur de la lumière observée dépend de la fréquence ou de l'intervalle de fréquence. Le spectre visible va du rouge au violet. Le schéma suivant mettra en évidence les relations entre couleur, λ et ν .

UV (ultraviolet)	violet	bleu	vert	jaune	orange	rouge	Infra rouge
λ (m)	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$			

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violetteetc) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. Sous son aspect **corpusculaire** une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse E suivant la relation : $E=h\nu$.

Avec : $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck), E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et ν : fréquence de la radiation en s^{-1} .

III.2. EFFET PHOTOELECTRIQUE

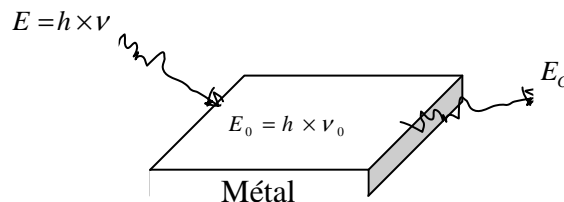
Cet effet a été découvert par le physicien allemand HERTZ vers 1885. On irradie par une lumière monochromatique, de fréquence ν croissante, une plaque métallique reliée à un électromètre à cadran déchargé à l'instant initial. L'électromètre commence à se charger au-delà d'une fréquence ν_0 . Les deux branches de l'électromètre s'écartent, signe de la présence d'électricité. Que s'est-il passé ? Lorsque on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence – seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. C'est ALBERT EINSTEIN qui a apporté cette explication à l'expérience de HERTZ.

D'après EINSTEIN la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie E qui est égale au produit de deux termes : la constante de PLANCK et la fréquence de la radiation : $E = h \times \nu$. Ces grains d'énergie viennent, selon EINSTEIN, cogner contre les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique », c'est-à-dire la production, grâce à la lumière, d'électricité.

Expérience : Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence seuil ν_0 , le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h \times \nu_0$ est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons. $E_c = E - E_0 = h \times \nu - h \times \nu_0 = h(\nu - \nu_0)$.

Remarques :

- 1- Seule la lumière de fréquence $\nu \geq \nu_0$ détermine une émission d'électrons ;
- 2- Si un photon d'énergie ($E = h \times \nu$) \geq ($E_0 = h \times \nu_0$) est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique



$$\text{maximale } E_c = \frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0) \dots\dots\dots(1)$$

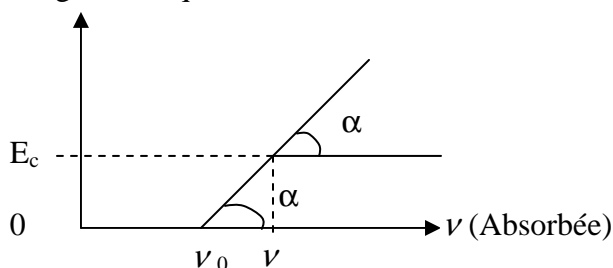
Cette équation montre que la courbe représentant l'énergie en fonction de la fréquence est une droite de pente h .

E_c énergie cinétique

$$Tg\alpha = \frac{E_c - 0}{\nu - \nu_0} \Rightarrow E_c = Tg\alpha(\nu - \nu_0)$$

Par analogie à l'équation (1) :

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

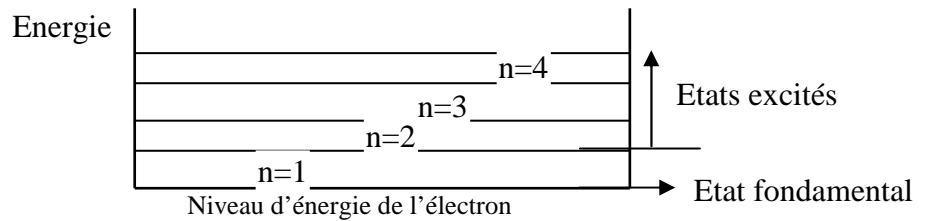


III.2.1. Niveau d'énergie de l'électron

En dessous de seuil de photo émission, 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'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$.

Les atomes peuvent échanger de l'énergie avec le milieu extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie : si ils n'ont absorbé aucune énergie les atomes se trouvent dans leur état de stabilité d'énergie minimale appelé état fondamental, si l'atome reçoit de l'énergie, l'électron peut occuper certains niveaux désignés par n (nombre quantique).



L'électron peut occuper le niveau 1, 2, 3, 4 ...etc, mais tout niveau intermédiaire entre 2 et 3 ou 3 et 4 lui est interdit, l'énergie de l'électron est donc quantifiée : par définition cette énergie ne peut varier que par quanta d'énergie.

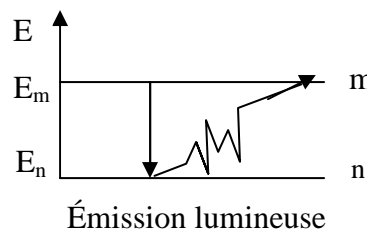
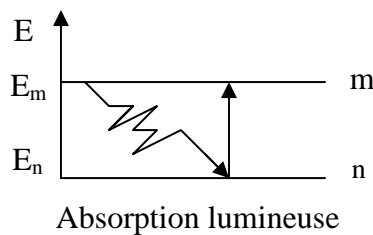
On conclut que le nombre quantique n (entier > 0) est à l'origine de la quantification de l'énergie puisque seuls les niveaux définis par n peuvent être occupés par l'électron.

III.2.2. 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_n à une énergie E_m alors l'atome absorbe une radiation de fréquence ν tel que $\Delta E = h \times \nu$.

III.2.3. 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_m à une énergie E_n alors l'atome émet une radiation de fréquence ν tel que $\Delta E = h \times \nu$.



III.3. HYPOTHESE DE PLANCK « QUANTIFICATION DE L'ENERGIE »

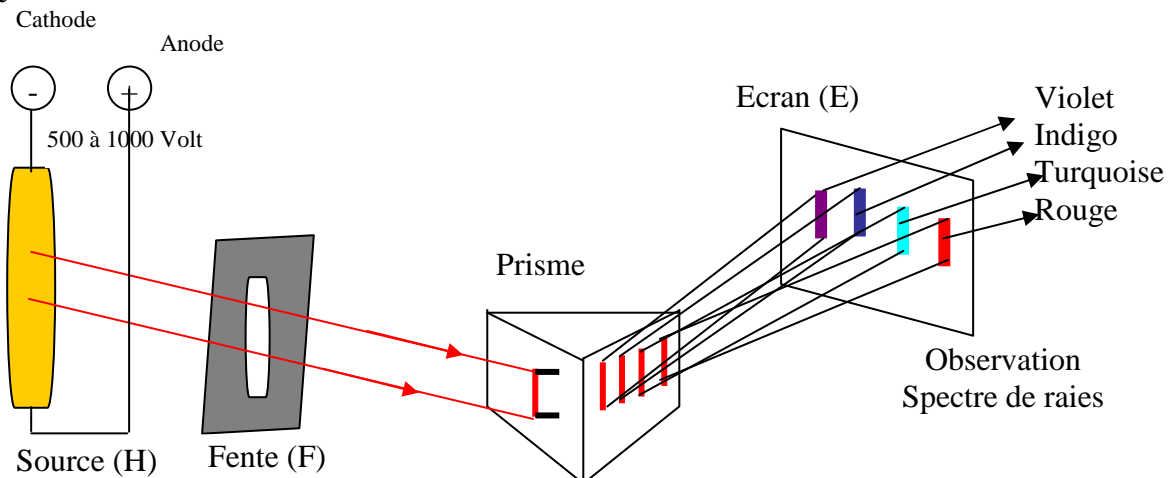
L'atome est formé d'un noyau chargé positivement et d'un nuage d'électrons chargé négativement. Il y a une interaction entre les particules : le système formé possède une énergie E_1 . Si, à la suite d'un apport extérieur, l'énergie de l'atome augmente, on dit que l'atome se trouve dans un état excité. Cet état est instable, c'est – à – dire que sa durée d'existence est très brève : l'atome excité revient dans l'état stable d'énergie la plus basse, appelé état fondamental. La majeure partie d'énergie reçue au cours de l'excitation sera réémise, sous forme d'une radiation lumineuse (rayonnement électromagnétique). La fréquence de ce rayonnement est liée à l'énergie fournie par le système revenant dans un état plus stable par la relation d'EINSTEIN : $E - E_1 = h\nu$.

Avec E : l'énergie de l'atome dans l'état excité, E_1 : l'énergie de l'atome dans l'état fondamental.

Selon Max Planck l'énergie d'un rayonnement ne peut varier de façon continue mais répartie de façon discontinue en quantité élémentaires finies ou quanta. Chaque variation énergétique est définie ; elle correspond à la différence des énergies des deux états du système. Le produit $h\nu$ constitue la plus petite quantité d'énergie qui puisse être transportée par une radiation de fréquence ν , c'est ce qu'on appelle un quantum d'énergie.

III.4. SPECTRE D'EMISSION D'ATOME D'HYDROGENE

Expérience



Principe

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'Hydrogène sous faible pression et dans le quel on provoque une décharge électrique. 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, PFUND (IR). Ils ont montré que les longueurs d'ondes des raies émises vérifiaient la relation de RITZ.

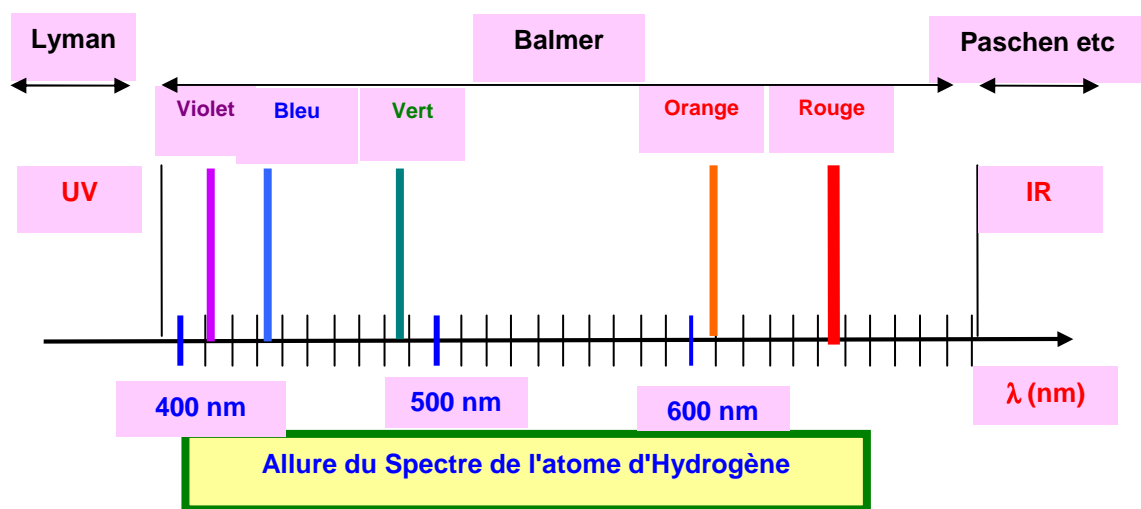
III.4.1. Interprétation du phénomène

Les électrons émis par la cathode vont choquer les molécules d'Hydrogène gazeux. Sous l'action de ces chocs il y a d'abord dissociation des molécules H_2 : $H_2 \rightarrow H + H$, en suite excitation des atomes: $H + \text{énergie} \rightarrow H^* (\text{excité})$, de l'état excité les atomes $H^* (\text{excité})$ retournent spontanément vers l'état fondamentale: $H^* (\text{excité}) \rightarrow H + \text{énergie}$ (état fondamental).

Ce retour à l'état fondamental recède au milieu extérieur l'énergie absorbée sous forme d'énergie lumineuse, c'est le principe des lampes à Néon (Ne) et au Sodium (Na).

La lumière rosée émise par l'hydrogène est constituée de plusieurs composantes, techniquement on décompose cette couleur à l'aide d'un prisme en 4 composantes monochromatique différentes (rouge, turquoise, indigo et violet).

On conclut que la lumière émise par l'hydrogène est polychromatique et les 4 radiations obtenues constituent le spectre visible de l'atome d'Hydrogène et en plus de ces radiations les atomes d'hydrogène émettent des radiations invisibles (Ultraviolet (UV), Infrarouge (IR)). L'ensemble de ces radiations constitue le spectre complet de l'hydrogène.



III.4.2. Les résultats expérimentaux

L'expérience montre que les atomes émettent un rayonnement lorsqu'ils sont soumis à une excitation. Si on analyse plus précisément la lumière émise on observe un spectre discontinu ou spectre de raies.

On constata que les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques et qu'on pouvait les calculer par une formule empirique relativement simple :

III.4.3. Formule empirique de Balmer-Rydberg

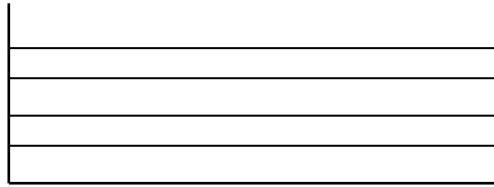
Balmer : $\lambda = \frac{Bn^2}{n^2 - 4}$, où n est un entier égal à 3, 4, 5 ou 6, et B une constante.

Rydberg : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, où σ est le nombre d'onde et R_H la constante de Rydberg associée à l'hydrogène.

$R_H = 1,096\,107\,m^{-1}$, Cette formule empirique fut ensuite généralisée en $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ (règle de RITZ), où n et m sont des entiers non nuls et $n < m$.

Une première interprétation

L'énergie de l'électron de l'atome d'Hydrogène est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. Il existe ainsi des niveaux discrets d'énergie que l'électron peut occuper (un peu comme les barreaux d'une échelle).



L'énergie d'un niveau est donnée par une formule très simple : $E_n = -\frac{R}{n^2}$.

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités. En "temps normal" l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut "sauter" sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie. L'électron va ensuite chercher à regagner le niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une plus grande stabilité du système.

Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre est appelé une **transition électronique**. Pour revenir sur cet état de base il doit restituer de l'énergie. Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse. L'énergie du photon émis est donnée par la relation de Planck : $E = h \times \nu$.

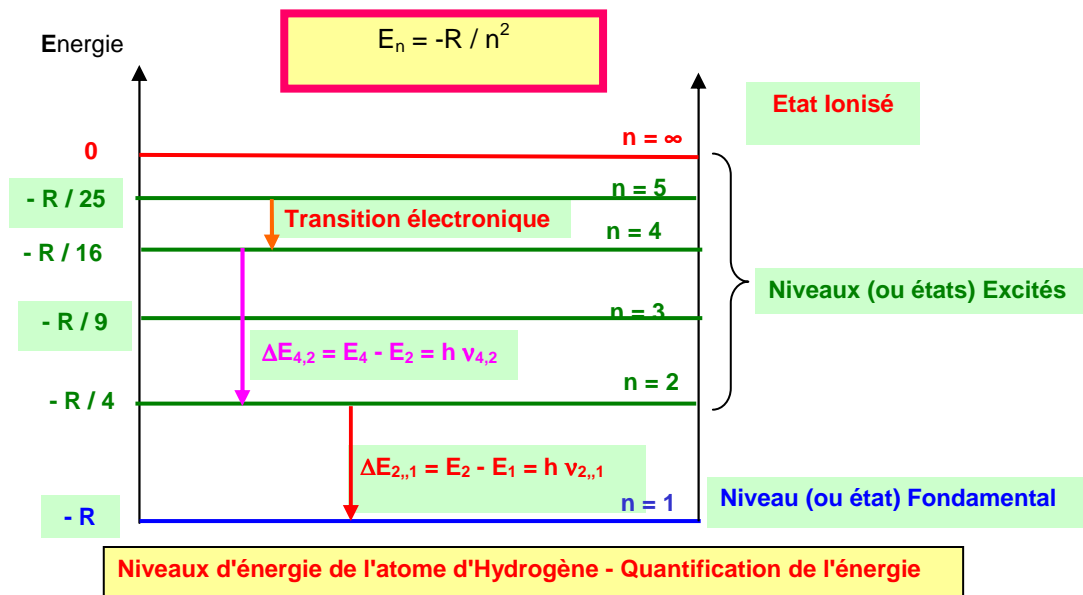
L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :

$$|\Delta E_{m,n}| = |E_m - E_n| = h \times \nu.$$

$$\Delta E_{m,n} = \left(-\frac{R}{m^2} + \frac{R}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = h \times \frac{C}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), \quad \text{avec } m > n$$

$$\text{et : } R_H = \frac{R}{hc} \Rightarrow R = R_H \times h \times C.$$

R est l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de n. Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est $R = 13,6$ eV. Par convention l'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ($n = \infty$) les énergies de chaque niveau sont alors négatives.

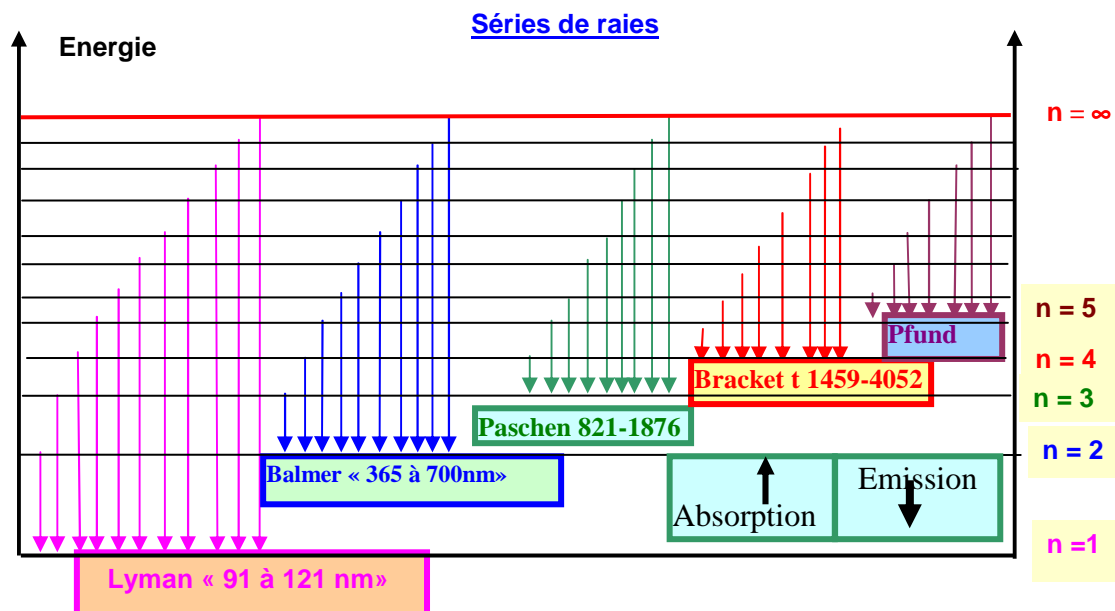


III.4.4. Notion de séries de raies

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

n	1	2	3	4	5
série	LYMAN	BALMER	PASCHEN	BRACKETT	PFUND
Domaine spectral	U.V	VISIBLE	I.R	I.R	I.R

Série	n	m
LYMAN	1	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 , ∞
BALMER	2	3, 4, 5, 6, 7, 8 , ∞
PASCHEN	3	4, 5, 6, 7, 8 , ∞
BRACKETT	4	5, 6, 7, 8 , ∞
PFUND	5	6, 7, 8 , ∞



Remarque : λ_{Max} et λ_{min}

$$\text{On a : } \sigma = \frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow \lambda_{n,m} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}$$

$$\lambda_{\text{max}} \text{ Correspond à la raie max (n=n et m=n+1)} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = \frac{1}{R_H} \times \frac{n^2(n+1)^2}{(n+1)^2 - n^2} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1)R_H}$$

$$\lambda_{\text{min}} \text{ Correspond à la raie limite (n=1 et m} \rightarrow \infty) \Rightarrow \lambda_{\text{min}} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)} \Rightarrow \lambda_{\text{min}} = \frac{n^2}{R_H}, \text{ car m tendant}$$

vers l'infini, $1/m$ tend vers 0.

Nota : Le spectre d'un élément (atome, molécule, ou même noyau) constitue le moyen le plus sûr de le caractériser, il n'y a pas en effet, deux éléments dont les spectres sont identiques d'où les emplois de la spectroscopie en chimie et en physique.