

De la classification périodique à la structure électronique de l'atome

QUANTIFICATION DE L'ENERGIE DANS L'ATOME D'HYDROGENE

I - LE RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

1. DESCRIPTION

La lumière est une infime partie de l'ensemble du rayonnement électromagnétique. Ce dernier est constitué du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{B} (voir cours de physique de PT). Le champ électromagnétique **transporte de l'énergie**, c'est une onde, c'est-à-dire un phénomène ondulatoire, caractérisée par :

- Une vitesse de propagation c .
- Une fréquence $\nu = \frac{1}{T}$ (nombre d'oscillations par seconde), c'est une périodicité temporelle.
- Une longueur d'onde λ (distance parcourue pendant le temps d'une oscillation), c'est une périodicité spatiale.

Comme la fréquence est aussi le nombre de longueurs d'onde parcourues pendant une seconde, ces trois grandeurs sont liées par la relation :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu}$$

La vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est toujours la même. C'est une constante universelle qui a été déterminée avec une grande précision et vaut $c = 2,997\,925\cdot10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Le champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) permet d'interpréter un grand nombre de phénomènes, notamment en optique (réflexion, réfraction, interférence, diffraction). La description de ces phénomènes électromagnétiques repose sur les **équations de Maxwell** (qui seront étudiées en PT) telles qu'elles ont été établies à la fin du 19^{ème} siècle.

Mais la description continue des ondes électromagnétiques a été incapable d'interpréter certains phénomènes mis en évidence au début du 20^{ème} siècle. Il fallut alors faire appel à une description **discontinue, corpusculaire** du rayonnement : c'est la **théorie des quanta**, mise au point par Planck (1900). Dans cette théorie, l'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée, chaque « **grain** » de rayonnement ou **photon** possédant le quantum d'énergie $E = h\nu$, ν étant la fréquence du rayonnement et h une constante fondamentale, appelée constante de Planck qui vaut : $h = 6,62559\cdot10^{-34} \text{ J.s}$.

Le photon est une particule de masse nulle. L'énergie E de chaque photon de fréquence ν vaut :

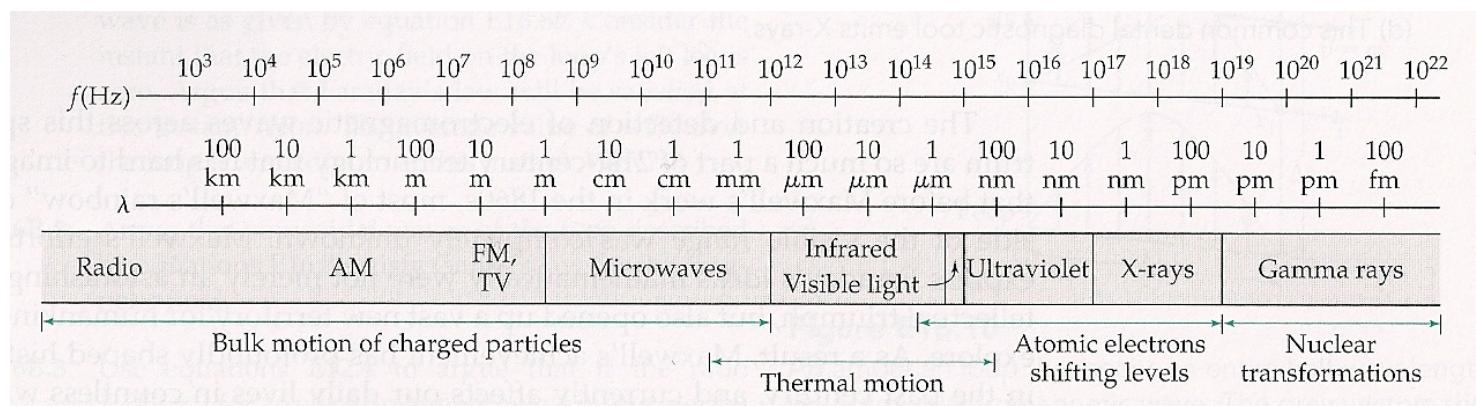
$$E(\text{aspect corpusculaire}) = h\nu(\text{aspect ondulatoire})$$

Dans cette description du rayonnement, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se faisant de façon discontinue, l'énergie échangée ne peut être inférieure à $E = h\nu$. $E = h\nu$ apparaît comme la plus petite énergie pouvant être échangée entre matière et rayonnement, toute énergie échangée étant un multiple de $E = h\nu$.

Ces deux aspects du rayonnement (aspects ondulatoires et quantique ou corpusculaire) sont complémentaires et sont décrits de façon cohérente dans le cadre de la physique quantique élaborée dans les années 1930.

2. LE SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

Le rayonnement électromagnétique comprend toutes les longueurs d'onde réparties de façon continue, mais l'œil humain n'est sensible qu'à un infime domaine de l'ensemble du spectre électromagnétique: ce domaine est compris entre $\lambda = 400 \text{ nm}$ (couleur violette) et $\lambda = 800 \text{ nm}$ (couleur rouge). La figure ci-dessous représente l'ensemble du spectre (en longueur d'onde, wavelength en anglais, en fréquence et en énergie), la séparation entre les domaines est indicative et n'a rien de physique puisque λ varie de façon continue.



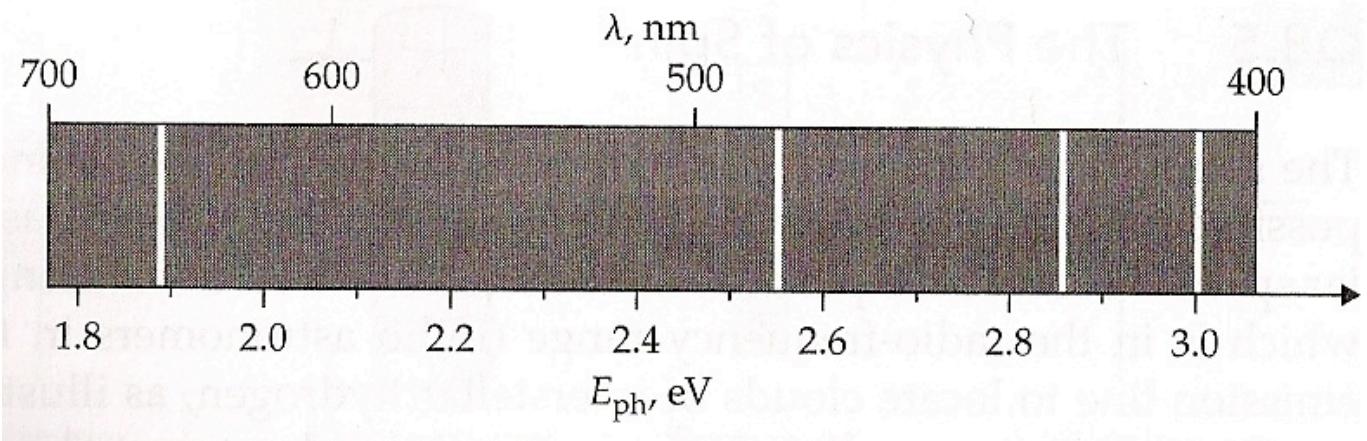
II – RAIRES SPECTRALES DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

1. DESCRIPTION DU SPECTRE

Dans son état normal, la matière n'émet aucun rayonnement. Mais lorsqu'elle est « excitée » c'est-à-dire lorsqu'on lui fournit de l'énergie, elle peut « restituer » cette énergie sous forme lumineuse (ou plus généralement sous forme de rayonnement électromagnétique). L'énergie fournie peut l'être sous forme thermique ou électromagnétique.

Lorsque l'on excite un gaz de dihydrogène (par exemple par décharge électrique), on observe l'émission de lumière visible dont l'étude est faite, par exemple, avec un spectroscope à prisme (voir TP d'optique).

L'étude expérimentale du spectre est très simple car il est composé d'un petit nombre de raies dans le visible (4) (voir figure ci-dessous).



2. CONSTANTE DE RYDBERG

Le premier travail des chercheurs, après l'observation et l'étude expérimentale du spectre, fut de rechercher une relation empirique entre les caractéristiques des différentes raies spectrales. Cette relation prend une forme particulièrement simple si la raie spectrale est caractérisée par son **nombre d'onde** $\sigma = 1/\lambda$. C'est Balmer qui établit cette relation en 1885 :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$$

m est un entier pouvant prendre les valeurs 3,4,5,... et R_H la **constante de Rydberg** déterminée de façon expérimentale.

Suivant les valeurs de m , on retrouve les 4 radiations du spectre visible :

$$m = 3 \rightarrow \lambda = 656 \text{ nm}$$

$$m = 4 \rightarrow \lambda = 486 \text{ nm}$$

$$m = 5 \rightarrow \lambda = 434 \text{ nm}$$

$$m = 6 \rightarrow \lambda = 410 \text{ nm}$$

Au-delà de $m = 6$, on a $\lambda < 400 \text{ nm}$, on se trouve dans l'ultraviolet. On constate que les raies sont de plus en plus rapprochées au fur et à mesure que l'entier m devient plus grand.

3. FORMULE DE RITZ

Ritz a généralisé la relation de Balmer aux autres séries de l'atome d'hydrogène :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m \text{ et } n \text{ deux entiers avec } m > n$$

Série de	$n = 1$ Lyman (1916)	$n = 2$ Balmer (1885)	$n = 3$ Paschen (1908)	$n = 4$ Brackett (1922)	$n = 5$ Pfund (1924)
Domaine	UV lointain	Visible et proche UV		Infrarouge	

III –INTERPRETATION DE BOHR

A la fin du 19^{ème} siècle la physique du « continu » était incapable de donner une interprétation théorique de ce spectre. Nous allons étudier la première interprétation théorique, celle proposée par le physicien Danois Niels Bohr (1913). Ce dernier joua un rôle de premier plan dans l’élaboration de la physique quantique.

Les hypothèses « ad hoc » formulées par Bohr en 1913, qui mélangent physique classique et quantification, sont en contradiction avec la théorie quantique actuelle. Mais à cause de l’importance historique de cette théorie (qui fut le premier jalon vers une théorie quantique complète), de sa simplicité et de l’excellent résultat qu’elle fournit pour l’atome d’hydrogène, nous allons développer l’interprétation de Bohr qui doit être considéré comme une application du cours de physique.

1. UN MODELE EN SCIENCES PHYSIQUES

Toute théorie, dans le domaine des sciences expérimentales, ne peut s’élaborer que si l’on fait le choix d’un **modèle**, c’est-à-dire si l’on représente le phénomène étudié par une image, cette image permettant une mathématisation du problème étudié. Autrement dit à partir d’un modèle censé représenter le phénomène étudié, on peut développer toute une série de calculs aboutissant à des résultats que l’on confronte avec l’expérience. Si cette vérification est bonne, le modèle a été correctement choisi pour la description du phénomène étudié. Dans le cas contraire, il faut affiner le modèle, c’est-à-dire modifier certains paramètres qui le décrivent jusqu’à concordance entre les calculs théoriques et les réalisés expérimentales.

Mais, toute théorie, reposant sur le choix d’un modèle, peut être limitée, c’est-à-dire qu’elle permet d’interpréter seulement un certain nombre de faits ; alors cette théorie est remplacée par une théorie plus générale par le choix d’un modèle plus approprié. N’oublions pas également que, si une théorie doit interpréter les faits expérimentaux connus, elle doit également permettre de découvrir de nouveaux phénomènes.

2. L’ATOME D’HYDROGÈNE SELON BOHR (1913)

système physique étudié : un **proton** et un **électron**. Par analogie avec le **système solaire**, on suppose que l’électron décrit une **trajectoire circulaire de rayon r** (cette hypothèse est erronée à l’heure actuelle) autour du proton supposé fixe.

Application du principe fondamental de la dynamique à l’électron :

L’électron est soumis à la force électrostatique de la part du proton ; de plus en utilisant l’expression de l’accélération pour un mouvement circulaire, on obtient :

$$\vec{f} = m\vec{a} = -m \frac{v^2}{r} \vec{u}_r = \frac{(-e)e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r \text{ avec } \vec{u}_r \text{ vecteur unitaire dans la direction proton-électron ,}$$

$$\text{ce qui donne : } v^2(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mr} .$$

Expression des énergies :

$$\text{Energie cinétique : } E_c(r) = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{Energie potentielle d'interaction électrostatique : } E_p(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{Energie totale : } E(r) = E_c(r) + E_p(r) = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Conditions de quantification :

Moment cinétique de l'électron : $\vec{L} = \vec{m}\vec{v} \wedge \vec{r}$ soit $L = mvr$

Bohr a introduit une hypothèse « ad hoc » en **quantifiant le moment cinétique** de l'électron tel que : $L = mvr = n\hbar$ avec n entier naturel et $\hbar = h/2\pi$. Cette hypothèse, erronée de nos jours, a permis de trouvée néanmoins les expressions littérales exactes des énergies et rayons quantifiés de l'atome d'hydrogène. Cette condition donne : $v^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$.

Résultats :

On obtient ainsi l'expression de l'énergie et du rayon de l'électron

$$E_n = \frac{-|E_1|}{n^2} \text{ avec } |E_1| = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV et } r_n = n^2 a_0 \text{ avec } a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = 52,9 \text{ pm}$$

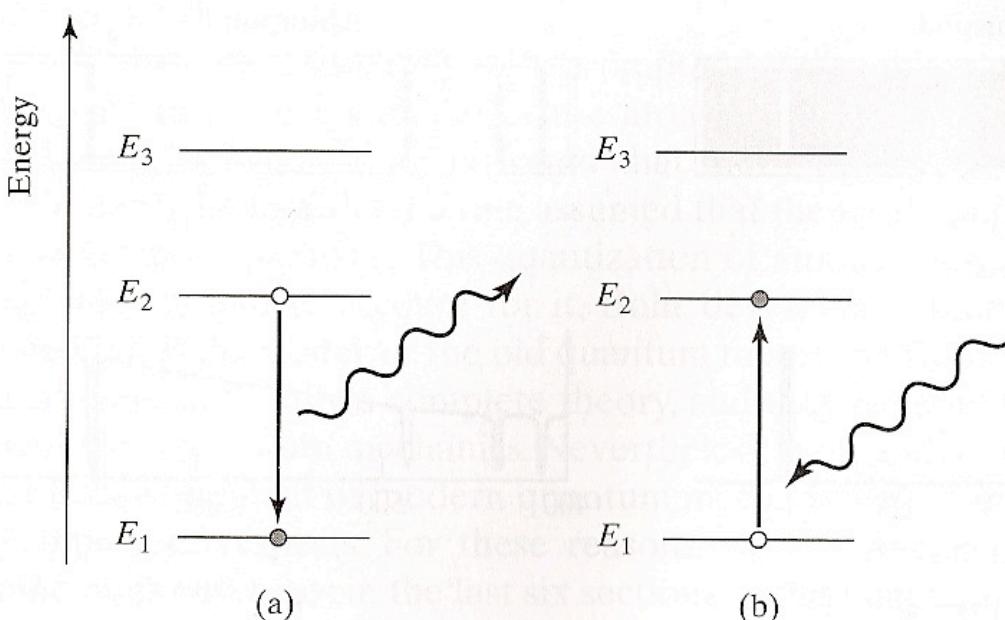
3. DISCUSSION ET CONSEQUENCES DU MODELE DE BOHR

A chaque valeur du nombre entier n correspond une valeur de l'énergie de l'électron ainsi qu'une valeur possible du rayon de la trajectoire circulaire stable ou **orbitale**. Ainsi l'état physique de l'électron est caractérisé par un nombre entier **n , appelé nombre quantique principal**, et non plus comme en mécanique newtonienne par son vecteur position et son vecteur vitesse.

Quand l'électron passe d'une orbitale d'énergie E_n à une orbitale d'énergie $E_m > E_n$, il **absorbe** un photon de fréquence $\nu_{n,m}$ tel que $E_m - E_n = h\nu_{n,m}$. De même, quand l'électron passe d'une orbitale d'énergie E_m à une orbitale d'énergie $E_n < E_m$, il **émet** un photon de fréquence $\nu_{n,m}$. Ce processus est schématisé sur la figure ci-dessous



Niels Bohr (1885-1962), physicien Danois, prix Nobel de physique en 1922. Il fut l'un des principaux artisans de l'édition de la physique quantique.



Si on remplace E_n et E_m par leur expression déduite du modèle de Bohr, on a :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_m - E_n}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

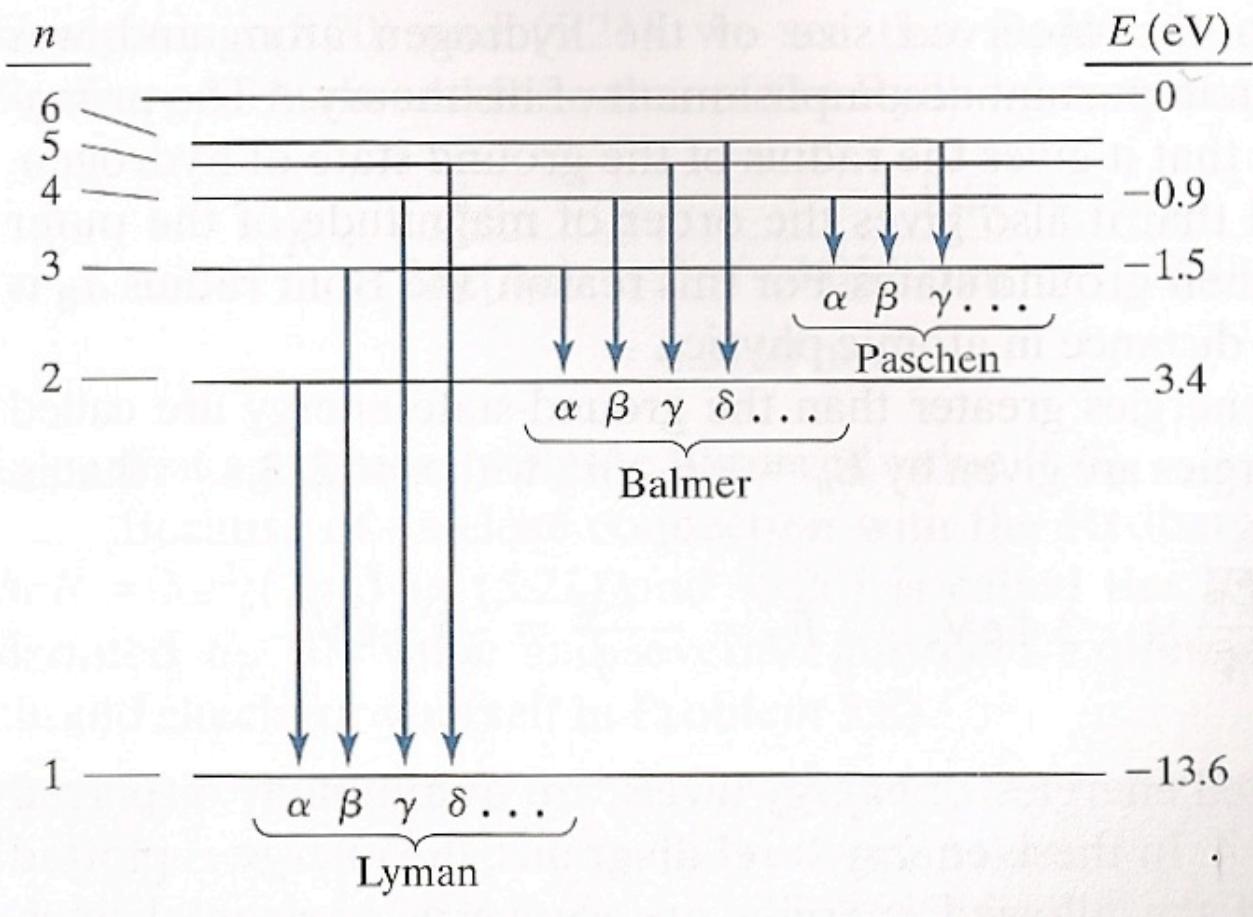
Cette expression est identique à celle de Ritz en posant :

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

On trouve en faisant l'application numérique $R_H = 109737,8 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est en excellent accord avec la valeur de la mesure expérimentale.

Le modèle de Bohr permet de retrouver avec succès le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène observé expérimentalement. La figure ci-dessous donne le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène, dans son état **fondamental** ou non excité, occupe le **niveau de plus basse énergie**, c'est-à-dire $n = 1$, $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.



4. CAS DES AUTRES ATOMES

Pour les autres atomes, les diagrammes d'énergie observés expérimentalement sont beaucoup plus complexes. Le modèle de Bohr à un seul nombre quantique ne permet absolument pas de les interpréter théoriquement. Il faut alors faire appel à la physique quantique. Dans ce cas, les niveaux d'énergie des divers électrons de l'atome sont décrits cette fois par **plusieurs nombres quantiques**, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.