

SM2 – Structure électronique des atomes

I Quantification de l'énergie dans les atomes

I.1 Dualité onde-corpuscule de la lumière (Einstein, 1905)

- **Nature ondulatoire** de la lumière visible et de tout rayonnement électromagnétique.

◇ **Définition** : Il existe une double périodicité pour un tel rayonnement :

- **périodicité spatiale**, caractérisé par
 - la période spatiale ou **longueur d'onde** λ (en cm)
 - ou son inverse, le **nombre d'onde** $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1})
- **périodicité temporelle**, caractérisée par
 - la **période** (temporelle) T (en s)
 - ou son inverse, la **fréquence** $\nu = \frac{1}{T}$ (en Hz)

Ces deux périodicités sont liées par la relation :

$$\lambda = c.T \Leftrightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \Leftrightarrow \nu = c.\sigma$$

où c note la **vitesse de la lumière dans le vide** : $c \simeq 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

- **Nature corpusculaire** de la lumière visible et de tout rayonnement électromagnétique.

◇ **Définition** : Tout rayonnement monochromatique (= de fréquence ν fixée) peut être aussi décrit comme un **flux de corpuscules de masse nulle**.
Ces corpuscules (ou « grains de lumière ») sont appelés **photons** et transportent chacun une énergie $\mathcal{E}_\nu = h.\nu$ (en J), avec h la **constante de Planck**.

Rq : $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

I.2 Interaction entre la matière et un rayonnement é.m.

◇ **Définition** : Tout atome possédant une énergie \mathcal{E}_m peut atteindre un état d'énergie supérieur \mathcal{E}_n ($\mathcal{E}_n > \mathcal{E}_m$) par **absorption d'un photon** d'énergie $h.\nu$.
Inversement, tout atome étant parvenu à l'état (« excité ») d'énergie \mathcal{E}_n peut revenir à l'état d'énergie inférieur \mathcal{E}_m par **émission d'un photon** d'énergie $h.\nu$.
Ce passage d'un **état d'énergie** de l'atome (= **orbitale atomique O.A.**) à un(e) autre est également appelé **transition (énergétique)**.

Rq : Au cours d'une telle transition, il y a conservation de l'énergie globale du système {atome+photon}.

On peut donc faire le bilan énergétique suivant : $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_m + h.\nu \Leftrightarrow \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m = h.\nu$ ①

I.3 Spectres des atomes

◇ **Définition** : Le **spectre d'émission** d'un élément chimique est l'ensemble des longueurs d'onde que celui-ci peut émettre.

Il est constitué d'une série de raies colorées sur fond noir.

Le **spectre d'absorption** d'un élément chimique est l'ensemble des longueurs d'onde pouvant être absorbées par un élément. Il est constitué d'une série de raies noires qui apparaissent sur le spectre de la lumière blanche.

Rq : Les spectres d'émission et d'absorption sont **complémentaires** (cf. §I.2) et **caractéristiques** de l'élément chimique qui les produit.

II Spectre de l'atome d'hydrogène

II.1 Résultats expérimentaux

- Lors d'une décharge électrique dans un tube contenant du dihydrogène sous une pression voisine de 10^{-3} bar, on observe l'émission d'une couleur rouge. L'analyse spectrale des radiations émises (→ Cf Cours **Optique**) montre la présence d'un spectre de raies.
- Le spectre de l'atome d'hydrogène est la superposition de **plusieurs séries** de raies – dont les longueurs d'onde sont comprises entre deux valeurs limite λ_{\min} et λ_{\max} .
- Au sein d'une même série, les raies sont de plus en plus proche lorsqu'on se déplace vers les faibles longueurs d'onde.
- Seules quatre raies du spectre de l'atome d'hydrogène appartiennent au domaine du visible ($[420 \text{ nm}, 750 \text{ nm}]$) : il s'agit des quatre raies de la série de Balmer.

Les longueurs d'onde émises ou absorbées par l'atome d'hydrogène sont données par la **formule de Ritz-Rydberg** :

$$\frac{1}{\lambda_{m,n}} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{où } n \text{ et } m \text{ sont des entiers positifs tels que } n > m$$

Rq1 : $R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la **constante de Rydberg** relative à l'atome d'hydrogène.

Rq2 : Toutes les longueurs d'onde obtenues pour une valeur de m donnée constituent une série :

- $m = 1$ série de Lyman *U.V.*
- $m = 2$ série de Balmer *Visible*
- $m = 3$ série de Paschen *I.R.*
- $m = 4$ série de Brackett *I.R.*
- $m = 1$ série de Pfund *I.R.*

II.2 Interprétation énergétique

Au cours d'une émission d'un photon d'énergie $\mathcal{E}_\nu = h \cdot \nu_{m,n} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{m,n}}$, l'atome subit une transition énergétique qui fait varier son énergie (cf. ①) de $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n = -h \cdot \nu = -h \cdot \frac{c}{\lambda_{m,n}}$.

La **formule de Ritz-Rydberg** permet donc d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n &= -h \cdot c \cdot R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow \mathcal{E}_n = -\frac{h \cdot c \cdot R_H}{n^2} \\ h \cdot c \cdot R_H &\simeq 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 1,09677 \cdot 10^7 = 21,8 \cdot 10^{-19} = 13,6 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \rightarrow \mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

avec : $n \in \mathbb{N}^+$