

PHYSIQUE ATOMIQUE

Simulations avec Python

NANA ENGO

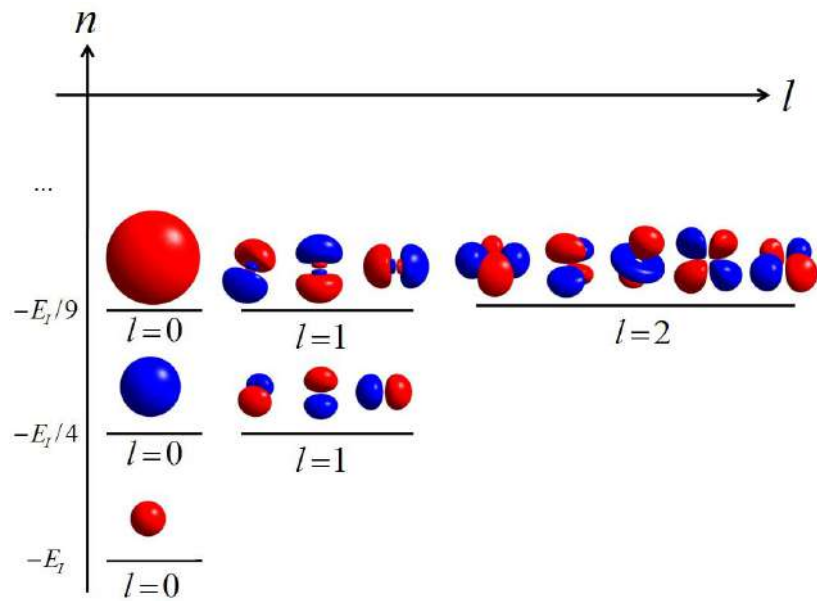


Table des matières

Avant-propos	iii
1 Constitution de l'atome	1
1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse	1
1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes	1
1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon	3
1.2 Nuage électronique	6
1.2.1 Électron de valence	6
1.2.2 Classification périodique des éléments	6
1.2.3 Configuration électronique	6
2 Spectre atomique	13
2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.1.1 Formule Balmer-Rydberg	14
2.1.2 Principe de combinaison de Ritz	16
2.2 Théorie de Bohr	16
2.2.1 Postulats de Bohr	16
2.2.2 Calculs de Bohr	17
2.2.3 Entraînement du noyau	19
3 Solutions des Exercices	21

Avant-propos

On peut définir **physique atomique** comme la partie de la physique qui s'occupe de comprendre la structure des atomes et des molécules, les processus et propriétés physiques et chimiques à l'échelle microscopique, les interactions avec le rayonnement électromagnétique.

Historiquement cette discipline est à l'origine de toute la physique des quanta, et elle a joué un rôle absolument déterminant dans la physique de tout le XX^e siècle. De nos jours cette discipline couvre un champ très vaste et ses développements se trouvent finalement dispersés dans de nombreuses spécialités. Par exemple : le magnétisme, les propriétés optiques des solides, l'analyse chimique, l'imagerie par résonance magnétique, les lasers. . .

Schématiquement on peut distinguer plusieurs aspects dans la physique atomique :

1. **Physique "de" l'atome.** On s'intéresse dans ce cas à la constitution de l'atome pris à l'état isolé :
 - ses niveaux d'énergie, liés aux *mouvements internes* à l'atome ;
 - ses fonctions d'onde (ou *orbitales*), liées à la *forme* de l'atome ;
 - son interaction avec des champs extérieurs, magnétiques ou électriques, statiques ou oscillants (rayonnements électromagnétiques, optiques, X. . .) : processus d'absorption et d'émission, diffusion, photoionisation.
2. **Physique "avec" des atomes.** Il s'agit de l'étude des objets et processus où interviennent plusieurs atomes :
 - *physique des molécules* : structure (forme), vibrations. . . ;
 - *processus interatomiques* : collisions avec diverses particules, réactivité chimique élémentaire ;
 - *physique du solide* : inclusions atomiques dans un solide, propriétés individuelles des atomes dans un solide.
3. **Applications (sciences fondamentales et appliquées).** Elles sont innombrables. Mentionnons par exemple :
 - *L'électronique quantique* c'est-à-dire les lasers et leurs applications (Champ incroyablement vaste!) ;
 - L'exploration de milieux hostiles ou lointains au moyen du rayonnement émis, absorbé diffusé (flammes, atmosphères terrestre ou planétaires, étoiles et nuages interstellaires, plasmas et décharges. . .), détection ultra sensible de molécules à l'état individuel ;

- Le test de théories fondamentales (mesures à ultra-haute précision et électrodynamique quantique, expériences sur des systèmes simples et concepts quantiques). Exemple : mesure de la constante de Rydberg par spectroscopie ultra-précise des niveaux de l'atome d'hydrogène ;
- La manipulation de la matière au moyen de faisceaux lumineux ;
- Les calculs de forces intra et intermoléculaires ;
- La RMN et applications à l'analyse chimique et à l'imagerie ;
- La séparation isotopique de l'uranium ;
- La magnéto­métrie (mesure de faibles champs magnétiques à ultra-haute précision) ;
- Les horloges atomiques et GPS (voir par exemple <http://opdaf1.obspm.fr/>, <http://tf.nist.gov/timefreq/ofm/smallclock/>).

Ce cours a pour but de présenter un ensemble de concepts et de notions liés à la physique atomique. Les connaissances nécessaires pour aborder ce cours comprennent :

- les bases de physique générale (principes de la mécanique, électromagnétisme) ;
- les notions élémentaires de la théorie quantique ;
- les notions élémentaires en chimie physique et en physique.

Chapitre 1

Constitution de l'atome

Sommaire

1.1	Constituants de l'atome - Défaut de masse	1
1.2	Nuage électronique	6

La matière est constituée d'atomes qui s'associent au moyen de **liaisons**, liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, etc. On dénombre un peu plus de 100 éléments différents dont certains qui n'existent pas à l'état naturel, ont été fabriqués artificiellement.

Les atomes peuvent être considérés comme les **constituants élémentaires** de la matière tant que les énergies mises en jeu ne sont pas très importantes. Une telle situation se rencontre en chimie où les énergies échangées n'excèdent pas quelques électrons-volts par atome. Cependant, les atomes ne sont pas *insécables*. Il est possible de les *casser* en les bombardant avec des projectiles (d'autres atomes éventuellement) dotés d'une énergie cinétique de plusieurs dizaines d'électron-volts. On met ainsi en évidence deux types de constituants plus élémentaires encore : **les électrons et les noyaux**.

Les noyaux ne peuvent pas, non plus, être considérés comme des composants élémentaires, indestructibles. Certains d'entre eux se décomposent spontanément, de façon aléatoire : c'est le phénomène de **radioactivité** ; d'autres encore qui semblent très solides peuvent cependant être cassés lors de collisions avec divers types de projectiles. On met ainsi en évidence des constituants *encore plus élémentaires* : les **nucléons**¹. On retiendra qu'une **particule élémentaire** est un système élémentaire dans lequel on ne peut distinguer constituants élémentaires de masse et de spin donnés.

1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse

1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes

Les atomes, tels qu'on les rencontre dans la nature, sont des objets de petites dimensions. Ils présentent une région centrale de forte densité de masse, le noyau, dont les dimensions n'excèdent pas quelques femtomètres ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$). Le nuage électronique entoure le noyau. Ses dimensions n'excèdent pas quelques angströms ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

¹Les nucléons sont eux-mêmes constitués de **quarks**.

- Les **électrons** constituent le **nuage électronique**. Le nombre d'électrons, Z , est le **numéro atomique** de l'atome. Les électrons sont des particules de petite masse² ($m \simeq 9.1093897 \times 10^{-31}$ kg) et de charge négative ($q_e = -e \simeq -1.60217733 \times 10^{-19}$ C).

On distingue deux constituants du noyau, **le proton et le neutron**. Ces deux constituants sont considérés comme les deux formes possibles d'un **nucléon**.

- Le **neutron** est une particule de masse $m_N \simeq 1.6749286 \times 10^{-27}$ kg sans charge électrique. A l'état naturel, il se décompose par radioactivité pour donner un proton et un électron. Le nombre de neutron dans un noyau est noté N .
- Le **proton** admet la masse $m_P \simeq 1.6726231 \times 10^{-27}$ kg. Il présente une charge positive $q_P = e \simeq 1.60217733 \times 10^{-19}$ C. Le nombre de protons dans le noyau est le **nombre de charge du noyau**. Les atomes étant électriquement neutres, le nombre de charge est égal au numéro atomique, Z .

Les masses du proton et du neutron étant voisines, dans les applications, on prend souvent pour masse du nucléon la valeur $m_N \simeq 1.67 \times 10^{-27}$ kg.

Le nombre total de nucléons est le **nombre de masse** que l'on note A . Quand ce nombre est connu le noyau est appelé **nucléide**. Pour identifier un nucléide, on utilise la notation ${}_Z^AX$ où X est le symbole chimique de l'atome en question. Ainsi, ${}_{6}^{12}\text{C}$ représente un noyau d'atome de carbone (C) qui est constitué de $Z = 6$ protons et de 6 neutrons, c'est-à-dire de $A = 12$ nucléons.

A un même numéro atomique Z correspondent les mêmes propriétés chimiques, caractéristiques de l'élément X , puisque les propriétés chimiques font intervenir les électrons de l'atome les moins liés.

A un même numéro atomique Z peuvent correspondre plusieurs nucléides, différant par le nombre de total de neutrons N , ayant donc des nombres de masse A différents : ces nucléides sont appelés **isotopes**. Les propriétés physiques de deux isotopes peuvent être fort différentes : le carbone ${}_{6}^{14}\text{C}$ se décompose spontanément tandis que ${}_{6}^{12}\text{C}$ est stable. Cependant, les propriétés chimiques sont pratiquement les mêmes, car ces atomes ont les mêmes numéros atomiques et par conséquent les mêmes nuages électroniques.

On utilise très souvent le nombre de masse A pour obtenir un ordre de grandeur du rayon d'un nucléide à travers la formule empirique

$$R \simeq r_0 A^{1/3}, \quad (1.1.1)$$

où r_0 varie de 1.2 fm pour les noyaux lourds à 1.4 fm pour les noyaux légers.

Il est à noter que lorsqu'on a des nucléides qui ont

même A , mais des Z différents, on parle de nucléides **isobares**

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{81}^{210}\text{Ti}$	81	129	Thallium
${}_{82}^{210}\text{Pb}$	82	128	Plomb
${}_{83}^{210}\text{Bi}$	83	126	Bismuth

même $N = A - Z$, mais Z différents, on parle de nucléides **isotones**.

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{17}^{37}\text{Cl}$	17	20	Chlore
${}_{18}^{38}\text{Ar}$	18	20	Argon
${}_{20}^{40}\text{Ca}$	20	20	Calcium

²Petite en comparaison avec les nucléons.

1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon

Calculons la masse, M , des constituants du noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$:

$$M = 6 \times m_P + 6 \times m_N = 2.0085 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.2)$$

La masse d'un atome de carbone, M_{at} , est égale à 12u, par définition de l'unité de masse atomique (u.m.a)³, i.e.,

$$1 \text{ u} = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad M_{at} = 12 \text{ u} = 1.9926 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.3)$$

On trouve $M_{at} < M$ alors qu'en tenant compte de la masse des électrons on s'attendait à $M_{at} > M$. Il faut admettre que la masse d'un atome n'est pas égale à la masse de ses constituants. La différence est petite (de l'ordre de 10^3). De façon générale, soit M la somme des masses des constituants d'un noyau ^A_ZX

$$M = Zm_P + (A - Z)m_N, \quad (1.1.4)$$

et M_X la masse du noyau, la différence

$$M - M_X = \Delta M, \quad (1.1.5)$$

est appelé défaut de masse. C'est une quantité positive. Depuis l'article d'Einstein de l'automne 1905, nous savons que la variation d'énergie d'un système se traduit par une variation de la masse de ce même système,

$$\Delta E = \Delta M c^2, \quad (1.1.6)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Ainsi, considérons le système, de masse M , formé de 6 protons et 6 neutrons immobiles, très éloignés les uns des autres. Lorsqu'on rapproche les nucléons, le même système forme un noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$ dont la masse est M_{at} . La quantité $(M - M_{at})c^2$ est l'énergie perdue par le système lorsque s'est formé le noyau. La formule d'Einstein ne dit pas sous quelle forme apparaît cette énergie : rayonnement, énergie cinétique, etc.

Inversement, pour décomposer un noyau de carbone en ses nucléons constitutifs, il faut lui fournir l'énergie $(M - M_{at})c^2$. Cette énergie est l'énergie moyenne de liaison du noyau. L'énergie de liaison est une énergie potentielle que possède le système lorsqu'il est décomposé en nucléons et qu'il perd lors de la formation du noyau.

Pour rendre compte de la stabilité relative d'un nucléide par rapport à un autre, on calcule l'énergie moyenne de liaison par nucléon

$$\frac{\Delta M}{A}. \quad (1.1.7)$$

Un noyau sera d'autant plus stable que l'énergie moyenne de liaison par nucléon est élevée.

Les énergies d'ionisations telles qu'elles apparaissent dans les tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5 sont des énergies moyenne de liaison. Elles sont de l'ordre de quelques 7.9eV ; le défaut

³On convient de définir que 12g de l'isotope $^{12}_6\text{C}$ contient $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

de masse correspondant est négligeable. Pour le fer, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$, l'énergie de première ionisation est 7.9 eV. Le défaut de masse correspondant est

$$\frac{7.9 \times 1.6 \times 10^{-19}}{(3 \times 10^8)^2} = 1.3 \times 10^{-33} \text{ kg}, \quad (1.1.8)$$

tandis que la masse de l'atome est $57 \text{ u} = 9.46 \times 10^{-26} \text{ kg}$. L'accroissement relatif de la masse du système lors de son ionisation est donc

$$\frac{1.3 \times 10^{-33}}{9.46 \times 10^{-26}} \simeq 10^{-8}. \quad (1.1.9)$$

On comprend pourquoi les réactions chimiques qui laissent les noyaux inchangés, ne permettent pas de mettre en doute la conservation de la masse. Il n'en est pas de même pour les réactions nucléaires qui conduisent à des défauts de masse plus facilement observables, qui sont fréquemment de l'ordre de 10^{-3} .

Négligeons le défaut de masse et remarquons la relation $m_e \ll m_p$. On en déduit que la masse totale des électrons Zm_e est très inférieure à la masse des protons et par conséquent à la masse du noyau : $Zm_e \ll Zm_p < Zm_p + (A - Z)m_N \simeq Am_N$; ainsi on commet une erreur qui reste de l'ordre de 1% en posant $M = Am_N$ où M est la masse de l'atome.

Soulignons que les masses atomiques s'expriment en u.m.a. Les masses atomiques qui apparaissent dans le tableau périodique 1.2.2 sont les moyennes pondérées selon les divers isotopes de chaque élément. Par exemple le chlore a deux isotopes de masses approximatives 35 u (75,4%) et 37 u (24,6%). La masse atomique indiquée est donc

$$35 \text{ u} \times 0.754 + 37 \text{ u} \times 0.246 = 35.5 \text{ u}. \quad (1.1.10)$$

Le nombre de masse A d'un isotope est numériquement égal à sa masse atomique exprimée en unités de masse atomique et arrondie à la valeur entière la plus proche.

Il est à noter qu'il existe dans le dichlore naturel, trois sortes de molécules avec les masses molaires et proportions relatives suivantes :

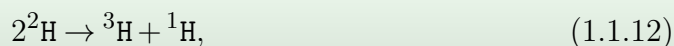
Molécule	Masse molaire (M_i)	Abondance (x_i)
${}^{35}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	70 u	$0.75 \times 0.75 = 0.5626$
${}^{35}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$ ou ${}^{37}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	72 u	$2 \times (0.75 \times 0.25) = 0.375$
${}^{37}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$	74 u	$0.25 \times 0.25 = 0.0625$

On vérifie que

$$\sum_i x_i = 1, \quad M_{\text{Cl}_2} = 2 \times 35.5 \text{ u} = 71 \text{ u} = \sum_i x_i M_i. \quad (1.1.11)$$

Exemple 1.1.1 – Constituants de l'atome

1. On considère la réaction



avec $M({}^1\text{H}) = 1.00783 \text{ u}$, $M({}^2\text{H}) = 2.01410 \text{ u}$, $M({}^3\text{H}) = 3.01605 \text{ u}$.

- (a) La quantité d'énergie libérée par la fusion de 1 kg de deutérium est $\Delta E = \Delta Mc^2$, avec

$$\begin{aligned}\Delta M &= 3.01605 \text{ u} + 1.00783 \text{ u} - 2 \times 2.01410 \text{ u} = -0.00432 \text{ u} \\ &= -0.00432 \text{ g/2mol},\end{aligned}\quad (1.1.13)$$

soit

$$\begin{aligned}\Delta E &= -3.89 \times 10^{11} \text{ J/2mol} = -1.945 \times 10^{11} \text{ J/mol} \\ &= -\frac{1.9452 \times 10^{11} \text{ J}}{2.0141 \text{ g}} = -9.657 \times 10^{13} \text{ J/kg}.\end{aligned}\quad (1.1.14)$$

Puisque cette énergie est négative, la *réaction* (1.1.12) est *exothermique*.

- (b) Sachant que le pouvoir calorifique du charbon est 33.400 MJ/kg, la masse de charbon que l'on doit brûler pour produire une énergie équivalente à celle produite par la fusion de 1 kg de deutérium est

$$M_C = \frac{9.657 \times 10^{13}}{33.400 \times 10^6} = 3225 \text{ t.} \quad (1.1.15)$$

L'énergie dégagée par les processus nucléaires est beaucoup plus importante que celle dégagée par les processus chimiques ordinaires. Cela explique la propension actuelle à l'utilisation de l'énergie nucléaire malgré les risques.

2. Le magnésium ${}_{12}\text{Mg}$ existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ et ${}^{26}_{12}\text{Mg}$. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont 0.101 pour ${}^{25}\text{Mg}$ et 0.113 pour ${}^{26}\text{Mg}$.

La valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel est

$$M(\text{Mg}) = 0.101 \times 25 \text{ u} + 0.113 \times 26 \text{ u} + (1 - 0.101 - 0.113) \times 6 \text{ u} = 24.327 \text{ g/mol.} \quad (1.1.16)$$

Cette valeur est approchée parce qu'on a considéré que $m_n = m_p = 1 \text{ u}$, qu'on a négligé la masse des électrons et le défaut de masse.

Exercice 1.1.1: Constituants de l'atome.

1. Quel est le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants ?

${}^{55}_{25}\text{Mn}$, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{96}_{42}\text{Mo}$, ${}^{48}_{22}\text{Ti}$, ${}^{207}_{82}\text{Pb}^{2+}$, ${}^{80}_{35}\text{Br}^{-}$, ${}^{122}_{51}\text{Sb}^{3+}$, ${}^{31}_{15}\text{Pb}^{3-}$

2. Si l'on dit, à propos de l'ion Bi^{3+} , qu'il possède 127 neutrons, 83 protons, 81 électrons et 210 nucléons, quelles sont les données certainement exactes, éventuellement exactes et certainement fausses ?

1.2 Nuage électronique

1.2.1 Électron de valence

Les électrons forment un nuage qui enveloppe le noyau.

Rappelons que la loi de Coulomb explique pour l'essentiel la cohésion de l'atome. Les électrons se repoussent les uns les autres car ils sont de même charge. Cependant, ils sont tous attirés par le noyau.

Dans un atome alcalin, par exemple, l'électron de valence est éloigné des autres électrons qui avec le noyau forment un cœur de charge positive (voir la figure 1.2.1). Dans ce cas, la charge vue par l'électron de valence est $Ze - (Z - 1)e = e$. Il en résulte une force attractive qui maintient l'électron de valence lié au noyau. Des mécanismes similaires, bien que plus compliqués, se produisent pour tous les électrons. L'attraction exercée par le noyau domine et assure la cohésion de l'ensemble.

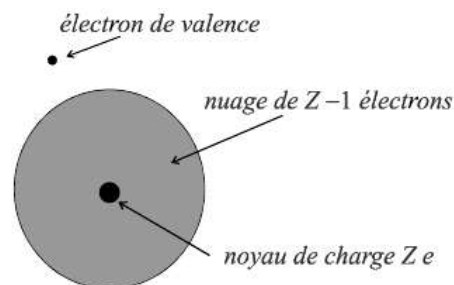


Figure 1.2.1 – Modélisation d'un atome alcalin.

1.2.2 Classification périodique des éléments

La description du nuage électronique ne peut se comprendre réellement que dans le cadre de la théorie quantique. Une classification astucieuse et pertinente, expliquant de nombreuses propriétés chimiques, fut cependant établie par Mendeleïev bien avant les premiers balbutiements de la théorie des quanta⁴. Cette classification, améliorée, complétée et présentée parfois de diverses façons (voir les Tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5) est connue sous le nom de classification périodique des éléments.

La figure 1.2.3 inventorie les différentes matières premières utilisées dans et autour des technologies quantiques, et surtout les calculateurs quantiques.

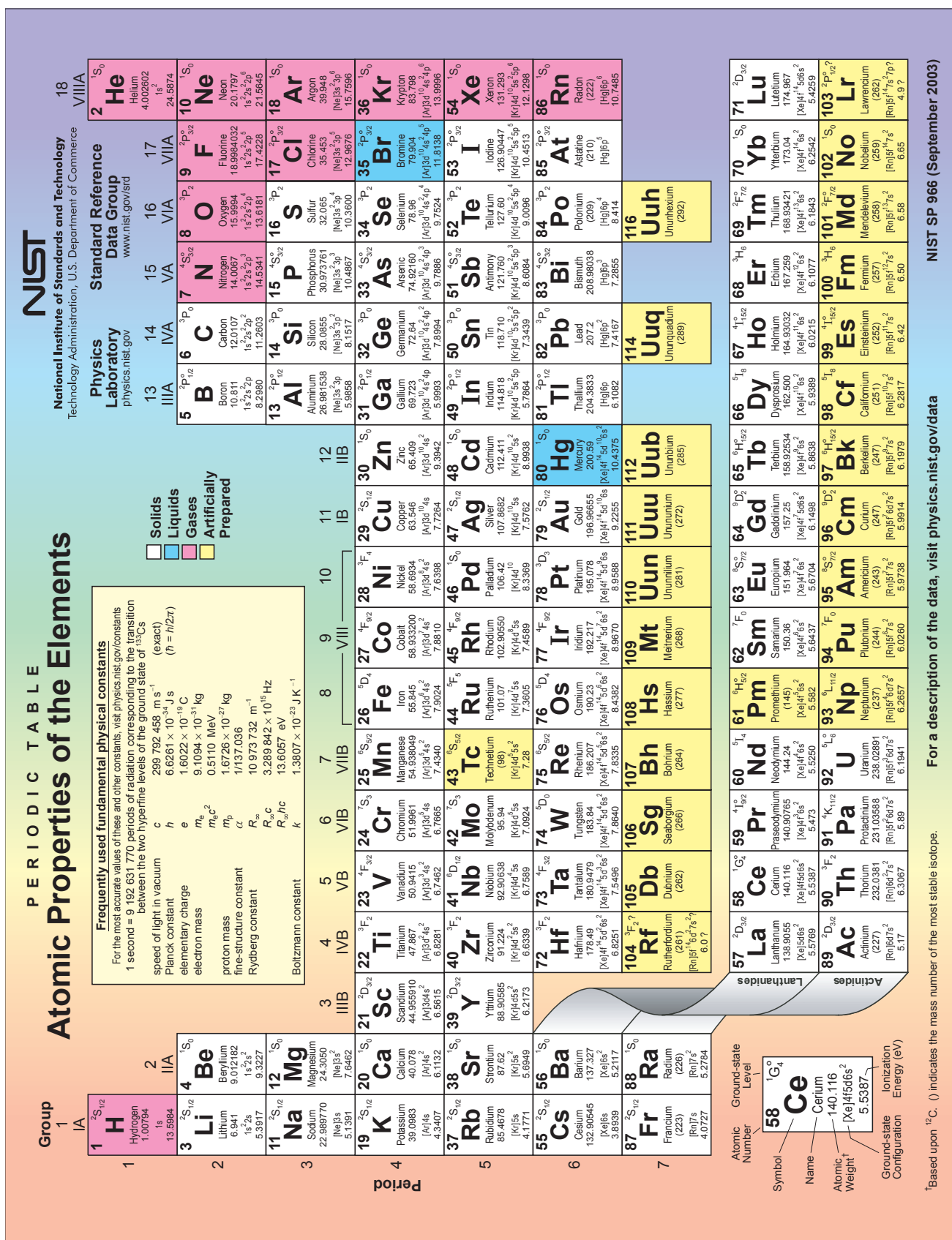
1.2.3 Configuration électronique

Les électrons se répartissent en couches, dans chaque couche on distingue les sous couches et dans les sous-couches, les cases ; chaque case peut accueillir 2 électrons que l'on distingue par l'un des deux symboles \uparrow ou \downarrow représentant les différents états de spin, *spin up* et *spin down*.

Les couches sont numérotées $1, 2, 3, \dots, n$, n étant le nombre quantique principal. Dans une couche n , il y a n sous couches ℓ , $0 \leq \ell \leq n - 1$; ℓ est le nombre quantique orbital ou azimutal. Dans une sous-couche ℓ , il y a $m = 2\ell + 1$ cases, $-\ell \leq m \leq +\ell$. Ainsi une couche n contient

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (1.2.1)$$

⁴La théorie des quanta est l'ancêtre de la théorie quantique.



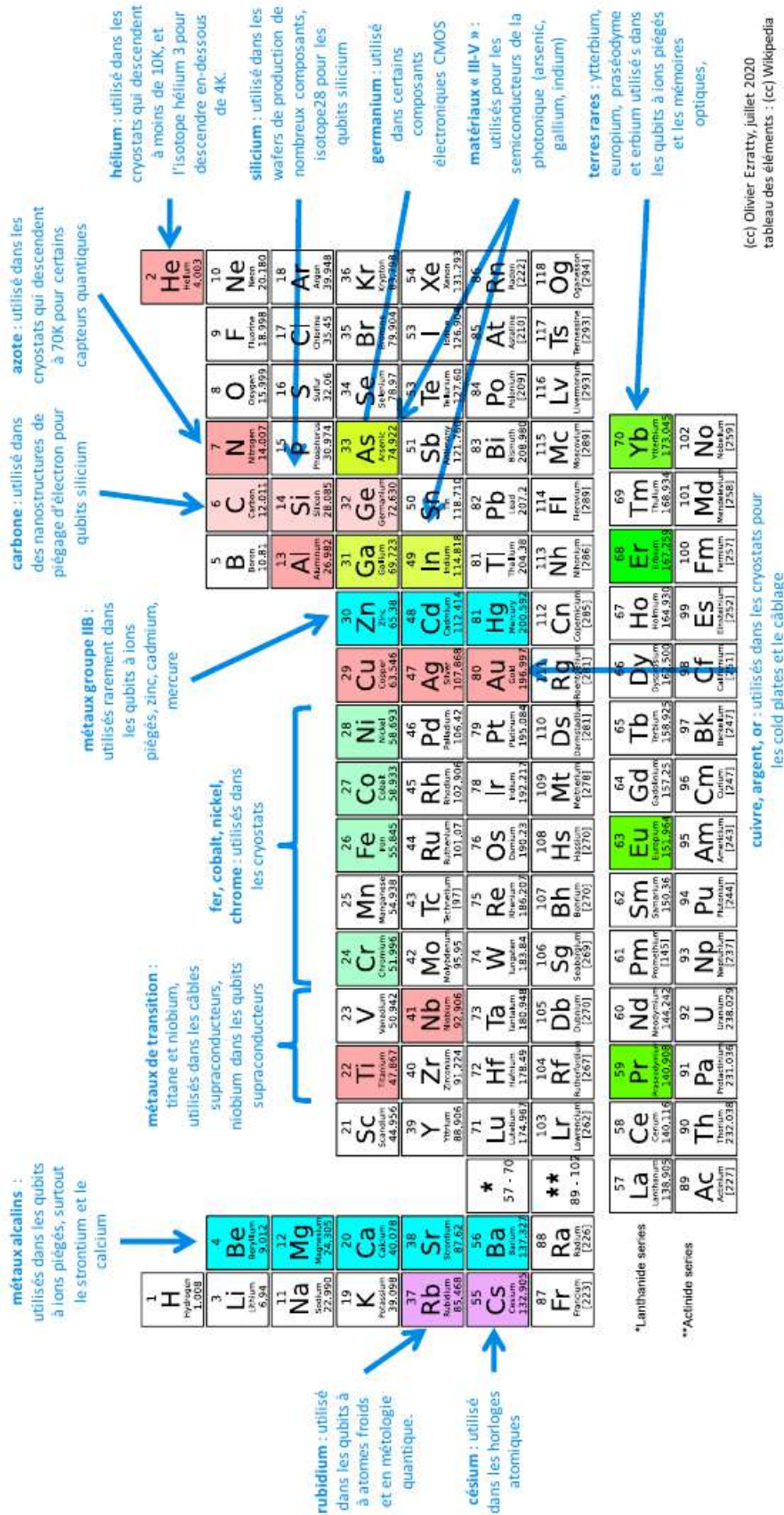


Figure 1.2.3 — Tableau de classification périodique - Eléments utilisés dans les technologies quantiques.
@Olivier Ezratty, juillet 2020

cases qui peuvent accueillir $2n^2$ électrons.

L'usage veut que l'on distingue les sous-couches pour lesquels $\ell = 0, 1, 2, 3$ par une lettre s, p, d, f qui est l'initial de la série de raies correspondante comme on le montre dans le tableau 1.2.1.

ℓ	0	1	2	3
lettre symbolique	s	p	d	f
série de raies	sharp (étroite)	principale	diffuse	fondamentale

Tableau 1.2.1 – Notation spectroscopique.

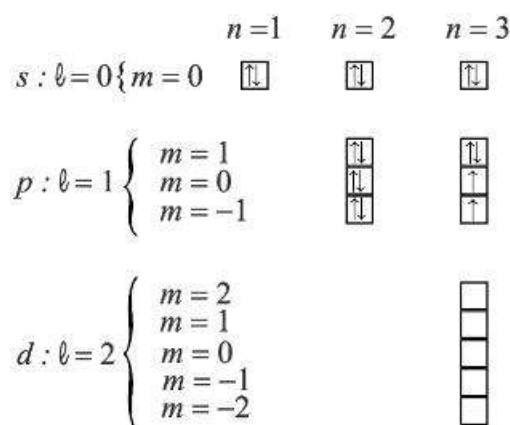


Figure 1.2.4 – Configuration électronique du soufre, $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

La figure 1.2.4 présente un exemple de **configuration électronique**, celle du soufre, $_{16}\text{S}$. La notation $2p^6$, par exemple signifie qu'il y a 6 électrons sur la sous-couche p (i.e., $\ell = 1$) de la couche $n = 2$, c'est-à-dire que la couche est **saturée**. Le Tableau de la figure 1.2.5 donne les configurations électroniques des atomes dans leur état fondamental, état de plus basse énergie.

Les couches électroniques périphériques correspondent aux valeurs maximales de n et ℓ . Les propriétés chimiques d'un élément dépendent des configurations de ces couches.

Le Tableau de la figure 1.2.5 appelle plusieurs remarques :

- Les nombres quantiques n, ℓ, m et s (avec $s = +\frac{1}{2}$ pour \uparrow et $s = -\frac{1}{2}$ pour \downarrow) déterminent complètement les propriétés de l'électron correspondant. On constate qu'il n'existe pas deux électrons présentant les mêmes nombres quantiques quel que soit l'atome considéré. Élevé au rang de principe, cette propriété est connue comme le **principe d'exclusion de Pauli**. Le principe d'exclusion ne s'applique pas seulement aux électrons, mais à une famille de corpuscules appelée **fermions**. Le proton et le neutron, par exemple, sont des fermions ;
- La constitution d'un atome, dans son état fondamental, à partir de son noyau et de ses Z électrons s'effectue de telle sorte que **l'énergie potentielle du système soit minimale**. Cette règle est très générale en physique. Pour $n < 4$ et $\ell < 2$, on constate que le remplissage des couches et des sous-couches s'effectue suivant les valeurs de n croissantes et, pour n donné, de ℓ croissantes. Cette règle est en défaut pour $n > 4$ ou $\ell > 2$. D'autres règles permettent de décrire le remplissage ;

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$2S$	$1s$	13.595	52	Te	$3P_2$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	$1S$	$1s^2$	24.581	53	I	$2P_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
3	Li	$2S$	[He] $2s$	5.390	54	Xe	$1S$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
4	Be	$1S$	$2s^2$	9.320	55	Cs	$2S$	[Xe] $6s$	3.893
5	B	$2P_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	56	Ba	$1S$	$6s^2$	5.210
6	C	$3P_0$	$2s^2 2p^2$	11.256	57	La	$2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
7	N	$4S$	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	$1G_4$	$4f 5d 6s^2$	6.54
8	O	$3P_2$	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$4I_{9/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
9	F	$2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	60	Nd	$5I_4$	$4f^4 6s^2$	5.51
10	Ne	$1S$	$2s^2 2p^6$	21.559	61	Pm	$6H_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	
11	Na	$2S$	[Ne] $3s$	5.138	62	Fm	$7F_0$	$4f^6 6s^2$	5.6
12	Mg	$1S$	$3s^2$	7.644	63	Eu	$8S$	$4f^7 6s^2$	5.67
13	Al	$2P_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	$9D_2$	$4f^7 5d 6s^2$	6.16
14	Si	$3P_0$	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$6H_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.74
15	P	$4S$	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	$5I_8$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
16	S	$3P_2$	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	
17	Cl	$2P_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	$3H_6$	$4f^{12} 6s^2$	
18	Ar	$1S$	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	
19	K	$2S$	[Ar] $4s$	4.339	70	Yb	$1S$	$4f^{14} 6s^2$	6.22
20	Ca	$1S$	$4s^2$	6.111	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	6.15
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	6.54	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
22	Ti	$3F_2$	$3d^2 4s^2$	6.83	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	74	W	$5D_0$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
24	Cr	$7S$	$3d^5 4s$	6.764	75	Re	$6S$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
25	Mn	$6S$	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	$5D_4$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
26	Fe	$5D_4$	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	$3D_3$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.88
28	Ni	$3F_4$	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	$2S$	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s$	9.22
29	Cu	$2S$	$3d^{10} 4s$	7.724	80	Hg	$1S$	$6s^2$	10.434
30	Zn	$1S$	$3d^{10} 4s^2$	9.391	81	Tl	$2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	6.106
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	$3P_0$	$6s^2 6p^2$	7.415
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	83	Bi	$4S$	$6s^2 6p^3$	7.287
33	As	$4S$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	$3P_2$	$6s^2 6p^4$	8.43
34	Se	$3P_2$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	86	Rn	$1S$	$6s^2 6p^6$	10.745
36	Kr	$1S$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	87	Fr	$2S$	[Rn] $7s$	
37	Rb	$2S$	[Kr] $5s$	4.176	88	Ra	$1S$	$7s^2$	5.277
38	Sr	$1S$	$5s^2$	5.692	89	Ac	$2D_{3/2}$	$6d 7s^2$	6.9
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	90	Th	$3F_2$	$6d^2 7s^2$	
40	Zr	$3F_2$	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$4K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	92	U	$5L_6$	$5f^3 6d 7s^2$	4.0
42	Mo	$7S$	$4d^5 5s$	7.10	93	Np	$6L_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
43	Tc	$6S$	$4d^5 5s^2$	7.228	94	Pu	$7F_0$	$5f^6 7s^2$	
44	Ru	$5F_5$	$4d^7 5s$	7.365	95	Am	$8S$	$5f^7 7s^2$	
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	96	Cm	$9D_2$	$5f^7 6d 7s^2$	
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	8.33	97	Bk		$(5f^8 6d 7s^2)$	
47	Ag	$2S$	$4d^{10} 5s$	7.574	98	Cf		$(5f^9 6d 7s^2)$	
48	Cd	$1S$	$4d^{10} 5s^2$	8.991	99	E		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	101	Mv			
51	Sb	$4S$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	102	No			
					103	Lw			

Figure 1.2.5 – Configurations atomiques des éléments du tableau périodique.

- L'énergie d'ionisation reste de l'ordre de quelques électrons-volts. Un maximum apparaît pour $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$. Les atomes correspondant présentent donc une forte stabilité et peu de réactivité chimique : ce sont les **gaz rares**.

Les liaisons interatomiques se produisent lorsque les couches extérieures des nuages électroniques s'interpénètrent. Le Tableau de la figure figure 1.2.6 permet donc de vérifier que l'ordre de grandeur des dimensions atomiques est de quelques angströms.

Densité et concentration atomique des éléments

Les valeurs sont données sous la pression atmosphérique à la température ambiante, ou à la température indiquée en deg K.

H 4K 0,088																	He 2K 0,205 (à 37 atm)
Li 78K 0,542 4,700 3,023	Be 1,82 12,1 2,22											B 2,47 13,0 1,54	C 3,516 17,6 1,54	N 20K 1,03	O 1,44	F 1,51 4,36 3,16	Ne 4K 1,77 2,66 3,76
Na 5K 1,013 2,652 3,659	Mg 1,74 4,30 3,20											Al 2,70 6,02 2,86	Si 2,33 5,00 2,35	P 2,03	S 2,02	Cl 33K 1,77 2,66 3,76	Ar 4K 1,77 2,66 3,76
K 5K 0,910 1,402 4,525	Ca 1,53 2,30 3,95	Sc 2,99 4,27 3,25	Ti 4,51 5,66 2,89	V 6,09 7,22 2,62	Cr 7,19 8,33 2,50	Mn 7,47 8,18 2,24	Fe 7,87 8,50 2,48	Co 8,9 8,97 2,50	Ni 8,91 9,14 2,49	Cu 8,93 8,45 2,56	Zn 7,13 6,55 2,66	Ga 5,91 5,10 2,44	Ge 5,32 4,42 2,45	As 5,77 4,65 3,16	Se 4,81 3,67 2,32	Br 123K 4,05 2,36 4,00	Kr 4K 3,09 2,17 4,00
Rb 5K 1,629 1,148 4,837	Sr 2,58 1,78 4,30	Y 4,48 3,02 3,55	Zr 6,51 4,29 3,17	Nb 8,58 5,56 2,86	Mo 10,22 6,42 2,72	Tc 11,50 7,04 2,71	Ru 12,36 7,36 2,65	Rh 12,42 7,26 2,69	Pd 12,00 6,80 2,75	Ag 10,50 5,85 2,89	Cd 8,65 4,64 2,98	In 7,29 3,83 3,25	Sn 5,76 3,62 2,81	Sb 6,69 3,31 2,91	Te 6,25 2,94 2,86	I 4,95 2,36 3,54	Xe 4K 3,78 1,64 4,34
Cs 5K 1,997 0,905 5,235	Ba 3,59 1,60 4,35	La 6,17 2,70 3,73	Hf 13,20 4,52 3,13	Ta 16,66 5,55 2,86	W 19,25 6,30 2,74	Re 21,03 6,80 2,74	Os 22,58 7,14 2,68	Ir 22,55 7,06 2,71	Pt 21,47 6,62 2,77	Au 19,28 5,90 2,88	Hg 227 14,26 4,26 3,01	Tl 11,87 3,50 3,46	Pb 11,34 3,30 3,50	Bi 9,80 2,82 3,07	Po 9,31 2,67 3,34	At — — —	Rn — — —
Fr — — —	Ra — — —	Ac 10,07 2,66 3,76	Ce 6,77 2,91 3,65	Pr 6,78 2,92 3,63	Nd 7,00 2,93 3,66	Pm — — —	Sm 7,54 3,03 3,59	Eu 5,25 2,04 3,96	Gd 7,89 3,02 3,58	Tb 8,27 3,22 3,52	Dy 8,53 3,17 3,51	Ho 8,80 3,22 3,49	Er 9,04 3,26 3,47	Tm 9,32 3,32 3,54	Yb 6,97 3,02 3,88	Lu 9,84 3,39 3,43	
			Th 11,72 3,04 3,60	Pa 15,37 4,01 3,21	U 19,08 4,80 2,75	Np 20,45 5,20 2,62	Pu 19,81 4,26 3,1	Am 11,87 2,96 3,61	Cm — — —	Bk — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lw — — —	

Figure 1.2.6 – Densité, concentration et distance avec le plus proche voisin, des éléments du tableau périodique.

Exercice 1.2.1: Configuration électronique.

Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires.

1. Quelles sont les configurations électroniques possibles pour cet éléments ?
Quel est cet élément sachant qu'il appartient
2. à la période de ${}_3\text{Li}$
3. et au groupe de ${}_{50}\text{Sn}$?

Solution à la page 21

Exercice 1.2.2: Nombre quantiques et configuration électronique.

Justifier pourquoi les affirmations suivantes sont exactes ou inexactes :

1. Pour un électron d, le nombre quantique m peut être égal à 3.

2. Si $\ell = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 6 électrons.
3. Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.
4. Si deux *édifices atomiques* (atome neutre ou ion) ont la même configuration électronique, il s'agit forcément du même élément.
5. Si deux *édifices atomiques* ont des configurations électroniques différentes, il s'agit forcément de deux éléments différents.

Solution à la page 21

Exercice 1.2.3: *Composé ionique.*

Un composé ionique a pour formule A_2B_3 . A qui est un métal et B un métalloïde ou non métal, sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification.

Quelles sont les natures possibles pour ce composé ionique ?

- On suppose que la charge d'un ion est toujours entière, et que les ions sont les ions les plus stables de l'élément correspondant.
- On rappelle que la règle de Sanderson stipule qu'un élément est considéré comme métallique si le nombre total d'électron de sa couche de valence est inférieur ou égal au numéro de la période auquel il appartient.

Solution à la page 21

Chapitre 2

Spectre atomique

Sommaire

2.1	Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.2	Théorie de Bohr	16

L'une des principales techniques expérimentales mise en oeuvre pour la détermination de la structure électronique des atomes est la **spectroscopie**, qui est la **détection et l'analyse de la radiation absorbée ou émise par les atomes ou les substances**. Ces radiations lorsqu'elles sont enregistrées, constituent le spectre de l'atome ou de la substance considérée, **chaque élément chimique présentant un spectre optique unique qui est son empreinte digital**. Il est à noter que les **spectres continus** des objets solides chauffés (sources thermiques), expliqués par Planck en 1900, sont en opposition avec les **spectres de raies** caractéristiques des atomes dont le plus simple, celui de l'atome d'hydrogène, illustré à la figure 2.1.1. L'aspect de ces spectres dépend essentiellement des électrons les plus éloignés du noyau, l'électron optique. C'est pourquoi les propriétés spectroscopiques présentent la même régularité que les propriétés chimiques. On interprète ces spectres en termes de niveaux d'énergie que la théorie de Bohr explique de façon simple et convaincante, permettant de comprendre le principe général des sources à décharge (tubes néon des chambres et bureaux ou lampe au sodium des autoroutes).

2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

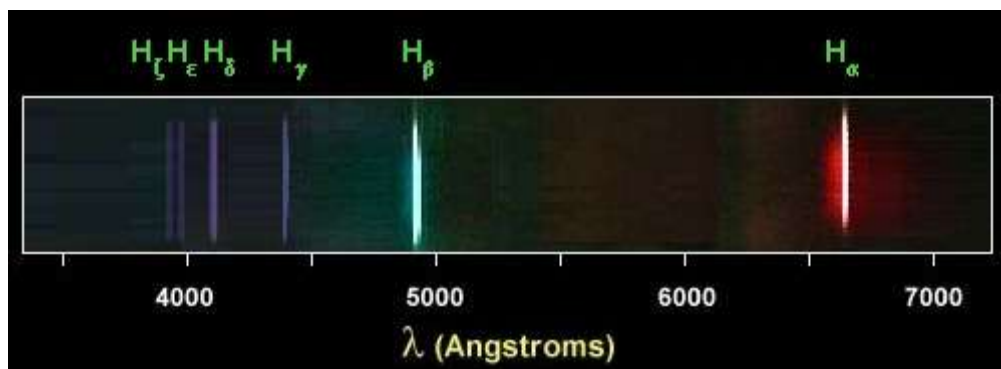


Figure 2.1.1 — Spectre de raie de la série de Balmer de l'Hydrogène. La raie H_α correspond à la plus petite transition dans de la série, i.e., $n = 3 \rightarrow p = 2$.

Les atomes ne sont pas nécessairement, toujours, dans leur état fondamental. Ils peuvent être dans un état excité. L'énergie interne de l'atome d'hydrogène dépend du nombre quantique principal n qui caractérise son état électronique :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad E_I \simeq 13.6 \text{ eV} \quad \text{énergie d'ionisation.} \quad (2.1.1)$$

La quantification des énergies internes des atomes se traduit par l'existence de spectres de raies (raies d'émission et raies d'absorption). Lorsqu'un atome au repos dans un état excité d'énergie $-\frac{E_I}{n^2}$ retombe dans un état de moindre énergie $-\frac{E_I}{p^2}$, il émet un photon de pulsation ω , d'énergie

$$\hbar\omega = -\frac{E_I}{n^2} + \frac{E_I}{p^2} = E_I \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad p < n. \quad (2.1.2)$$

2.1.1 Formule Balmer-Rydberg

Les spectroscopistes préfèrent plutôt utiliser la [formule de Balmer-Rydberg](#)

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.1.3)$$

avec la constante de Rydberg pour l'hydrogène,

$$R_{\infty H} = 1.0973731534 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}. \quad (2.1.4)$$

Outre la série de [Balmer](#) ($p = 2$), il existe d'autres séries pour $p \neq 1$ dont les plus connues sont présentées sur la [figure 2.1.2](#).

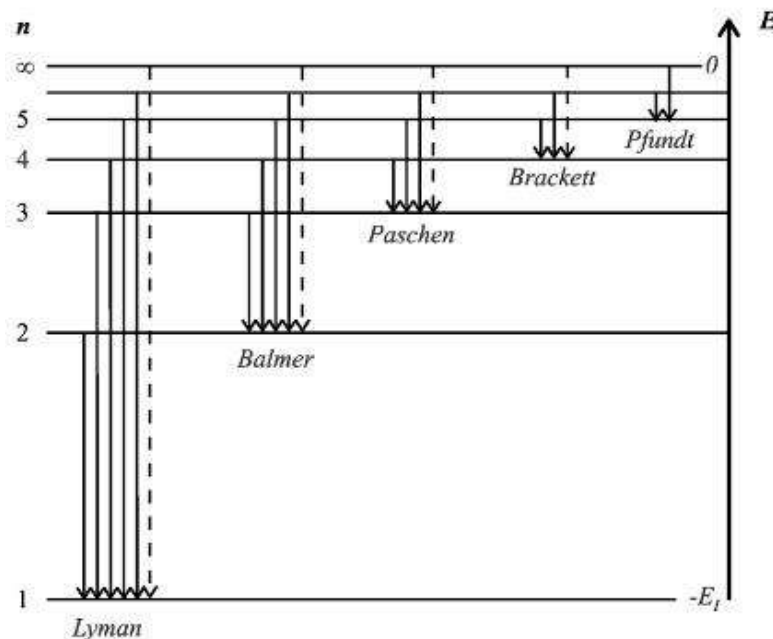


Figure 2.1.2 – Séries spectrales de Balmer de l'atome d'hydrogène.

La formule de Balmer-Rydberg indique que lorsque n augmente, la différence entre les nombres d'onde des raies voisines diminue et pour $n \rightarrow \infty$ on a la plus petite longueur d'onde de la série appelée limite de la série,

$$\frac{1}{\lambda_{<}} = Z^2 R_{\infty H} \frac{1}{p^2}. \quad (2.1.5)$$

Par exemple, comme on peut le noter sur la figure 2.1.1 les trois premières raies de la série de Balmer, (H_{α}) , (H_{β}) , (H_{γ}) , sont respectivement 6561.1 Å, 4860.1 Å et 4339.4 Å. On constate que les deux premières raies sont éloignées de

$$6561.1 \text{ Å} - 4860.1 \text{ Å} = 1701.0 \text{ Å}, \quad (2.1.6)$$

les deux suivantes (H_{β}, H_{γ}) le sont un peu moins,

$$4860.1 \text{ Å} - 4339.4 \text{ Å} = 520.7 \text{ Å}, \quad (2.1.7)$$

et ensuite les raies se rapprochent si vite qu'on ne peut plus les distinguer. Ils forment alors une bande.

La diminution régulière de l'intensité est aussi à noter. La plus grande longueur d'onde d'une série est obtenue pour $n = p + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{>}} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{(p+1)^2} \right) = Z^2 R_{\infty H} \frac{2p+1}{[p(p+1)]^2}. \quad (2.1.8)$$

Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
k	1	2	3	4	5
$\lambda_{>}(\text{Å})$	1215	6561.1	18746	40501	74558
$\lambda_{<}(\text{Å})$	911	3645.1	8201.4	14580.0	22782
Domaine	UV	Visible	IR	IR	IR
Découverte	1906	1884	1908	1922	1924

Tableau 2.1.1 – Valeurs maximales et minimales des longueurs d'onde des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène

Le tableau 2.1.1 résume les valeurs de $\lambda_{>}$ et $\lambda_{<}$ des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène. On note que la plupart de ces séries sont dans l'infrarouge.

Exercice 2.1.1: Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

- Combien de raies différentes peuvent être émises lorsqu'un atome d'hydrogène excité au niveau $n = 5$ retourne à l'état fondamental ?
- Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 78.15 \text{ nm}$.

Solution à la page 22

2.1.2 Principe de combinaison de Ritz

Une généralisation de la loi de Balmer-Rydberg est apportée par le [principe de combinaison de Ritz](#) qu'illustre la figure 2.1.3.

Il est facile de constater à partir de la formule de Balmer-Rydberg (2.1.3) que le terme constant de la série de Paschen ($p = 3$, $\frac{Z^2 R_{\infty H}}{3^2}$), est le premier terme des termes variables possibles de la série de Balmer, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$, et est le second terme de celles de la série de Lyman, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$. Le terme constant de la série de Balmer est à son tour le premier terme des termes variables possible de la série de Lyman, etc. Cette régularité frappante dans les spectres atomiques a amené, en 1908, Ritz à énoncer le principe suivant :

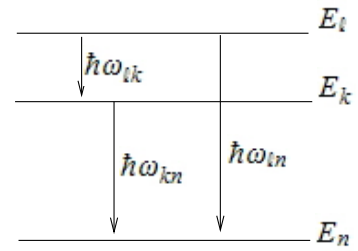


Figure 2.1.3 – Principe de combinaison de Ritz.

Principe 2.1.1 – Principe de combinaison de Ritz

Dans une série spectrale d'un atome, une nouvelle raie spectrale peut être trouvée de la différence ou de l'addition de deux raies de la série

$$\hbar\omega_{\ell n} = E_{\ell} - E_n = E_{\ell} - E_k + E_k - E_n \rightarrow \omega_{\ell n} = \omega_{\ell k} + \omega_{kn}. \quad (2.1.10)$$

Le sens profond de ces observations empiriques n'a été compris qu'après la formulation des postulats quantiques de Bohr.

Soulignons que comme sur la figure 2.1.3, qu'il est d'usage de représenter sur un diagramme les niveaux d'énergie par des lignes horizontales et les transitions par des flèches verticales dirigées de l'état initial vers l'état final.

2.2 Théorie de Bohr

2.2.1 Postulats de Bohr

Énoncés en 1913, ils sont le fruit d'une synthèse entre l'idée d'électrons de charges négatives baignant dans une distribution positive de Thomson, le modèle planétaire de l'atome de Rutherford, et l'idée de la quantification de l'énergie de Planck.

Bohr postule alors que :

1. L'électron du modèle d'atome de Rutherford se meut sur des [orbites circulaires stationnaires et discrètes](#) d'énergie E_n . Ce sont les [niveaux d'énergie](#) des atomes. On dit que l'atome est dans un état stationnaire de l'énergie totale. La condition de stationnarité,

$$2\pi r = n\lambda, \quad (2.2.1)$$

signifie que que la phase de l'onde de de Broglie, revienne à sa valeur initiale après une rotation complète ([onde stationnaire](#)).

2. Lorsque l'atome **émet** une radiation électromagnétique monochromatique, l'électron est transféré d'un état (ou orbite) stationnaire d'énergie supérieure E_n vers un état stationnaire d'énergie inférieure E_p , et le photon émis a une fréquence ω_{np} , appelée **fréquence de Bohr**, donnée par

$$\hbar\omega_{nk} := E_n - E_p. \quad (2.2.2)$$

L'**absorption** d'un photon de fréquence ω est le processus inverse.

Ajoutons qu'il existe une configuration fondamentale de l'atome où celui-ci ne rayonne pas.

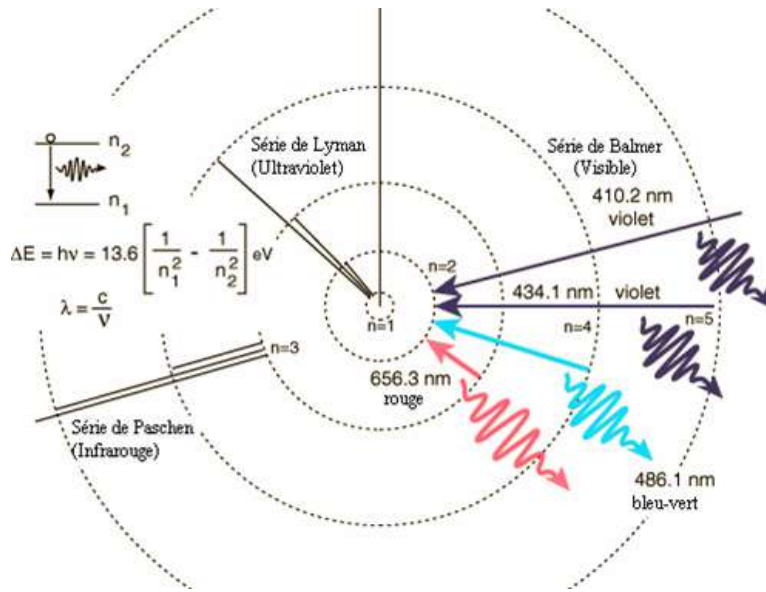


Figure 2.2.1 — Quelques transitions des séries dans le modèle de Bohr. Seuls les photons émis dans la série de Balmer sont dans le domaine du visible.

Grâce à ces postulats, Bohr explique de façon satisfaisante les raies du spectre de l'atome d'hydrogène dont la figure figure 2.2.1 présente, pour diverses séries, quelques transitions d'émission. Tant qu'un électron gravite à une distance fixe du noyau, l'atome ne produit pas d'énergie. Lorsque l'atome est excité, il absorbe un photon qui permet à l'électron d'atteindre une couche électronique plus éloignée du noyau et qui a un niveau d'énergie supérieur. Lorsque l'électron retourne à un niveau d'énergie plus bas (c'est-à-dire sur une couche plus proche du noyau), il émet une certaine quantité d'énergie correspondant à une longueur d'onde lumineuse. L'électron peut retourner à sa couche originelle en plusieurs étapes, en passant par des couches qui ne sont pas complètement remplies.

2.2.2 Calculs de Bohr

En comparant (2.2.2) et (2.1.3), Bohr identifia les termes

$$E_n = -Z^2 \frac{R_\infty}{n^2}, \quad E_p = -Z^2 \frac{R_\infty}{p^2}, \quad (2.2.3)$$

où le signe $(-)$ signifie qu'il s'agit des **énergies de liaison**.

Afin de calculer R_∞ dans (2.2.3), Bohr compara les fréquences des orbites électroniques à la fréquence du rayonnement émis ou absorbé. Dans la théorie classique, ces fréquences devraient être égales.

D'après la théorie classique, les électrons se mouvant à la vitesse v autour d'un noyau de charge Zq sur une orbite circulaire de rayon r vérifie la seconde loi de Newton

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (2.2.4)$$

Ainsi, les énergies cinétique et potentielle sont

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}, \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.2.5)$$

et l'énergie totale d'un électron est

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (2.2.6)$$

D'autre part, en combinant la relation de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{mv}$, et la condition d'onde stationnaire (2.2.1), on obtient la **quantification du moment angulaire** :

$$L = mvr = \frac{hr}{\lambda} = n\hbar. \quad (2.2.7)$$

Les équations 2.2.6 et (2.2.7) conduisent alors à :

$$E_n := -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -R_\infty \frac{Z^2}{n^2}, \quad R_\infty := \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.644 \text{ eV}. \quad (2.2.8)$$

qui donne alors le **spectre des niveaux de l'atome**, avec $E_I = -R_\infty$ l'**énergie de Rydberg** ou **énergie d'ionisation de l'hydrogène**

$$r_n := \frac{\hbar^2}{mZe^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad a_0 = 0.52918 \text{ Å}, \quad (2.2.9)$$

est le **rayon des orbites** avec a_0 le **rayon de Bohr** ou le rayon de la plus petite orbite de l'Hydrogène.

La quasi coïncidence de la valeur numérique de R_∞ et de la valeur empirique confirme la justesse des calculs de Bohr.

La vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire est donnée par la relation

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr_n} = \frac{e^2 Z}{\hbar n} = v_a \frac{Z}{n}, \quad v_a = 2.1907 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}. \quad (2.2.10)$$

La période de révolution d'un électron sur son orbite est donc

$$T_n = \frac{2\pi r_n}{v_n} = \frac{2\pi a_0}{v_a} \frac{n^3}{Z^2} = T_0 \frac{n^3}{Z^2}, \quad T_0 \simeq 1.5 \times 10^{-16} \text{ s}. \quad (2.2.11)$$

Le modèle de Bohr est aussi à la base de l'**horloge atomique**, l'instrument de mesure du temps le plus précis. En effet, l'horloge atomique au césium, qui sert à définir l'unité de temps du Système International d'unités, utilise la période correspondant à la fréquence de la radiation émise quand varie l'orientation du moment magnétique atomique¹ entre deux directions déterminées.

¹L'atome de césium se comporte en effet comme un dipôle magnétique.

La seconde est équivalente à 9192631770 périodes du rayonnement correspondant à la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de ^{133}Cs .

Il faut néanmoins apporter quelques restrictions à la formule de Bohr, qui ne fournit que les grandes caractéristiques du spectre. En effet, cette formule ne tient pas compte du caractère elliptique des orbites électroniques, ni du facteur relativiste associé à la vitesse de l'électron.

2.2.3 Entraînement du noyau

Lors du calcul de R_∞ nous avons fait l'hypothèse que le noyau des atomes était immobile (ce qui justifie l'indice ∞ utilisé). Or d'après les lois de la mécanique, il faut considérer le mouvement de l'électron et du noyau autour de leur centre d'inertie commun. Ainsi, à la place de la masse de l'électron, introduisons plutôt la masse réduite du système électron-noyau :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}, \quad (2.2.12)$$

où m et M sont respectivement les masses de l'électron et du noyau. Ainsi, d'après (2.2.8)

$$\frac{R_\infty}{\mu} = \frac{R}{\mu} \rightarrow R = R_\infty \frac{\mu}{m} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}. \quad (2.2.13)$$

Les corrections apportées à l'énergie par l'entraînement du noyau décroissent rapidement quand M croît. Ce qui est en accord avec l'intuition. De la relation (2.2.13), on a pu déterminer expérimentalement le rapport

$$M_{\text{proton}}/m_e = 1836.152701. \quad (2.2.14)$$

A cause de cet entraînement du noyau, les différents isotopes d'un même élément ont des spectres de raies différents. Ceci a permis la découverte de l'isotope lourd de l'Hydrogène, le **deutérium** ^2_1D , confirmant ainsi la remarque judicieuse d'un naturaliste à la fin du XIX^e siècle, "**combien de découvertes se cachent encore autour du sixième chiffre après la virgule ?**".

Le noyau de deutérium contient un neutron et un proton. On mesure très facilement le déplacement de la raie sur le spectre de raies de H et D de la série de Lyman :

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_p}} = 109677.584 \text{ cm}^{-1}, \quad (2.2.15a)$$

$$R_D = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_D}} = 109707.419 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.2.15b)$$

La différence des longueurs d'onde est

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H}\right) = \lambda_H \left(1 - \frac{R_D}{R_H}\right). \quad (2.2.16)$$

La coïncidence des valeurs calculées et mesurées de $\Delta\lambda$ est satisfaisante. Les longueurs d'onde des raies lumineuses émises par des atomes d'hydrogène sont légèrement supérieures à celles des raies correspondantes pour des atomes de deutérium. On parle du déplacement vers l'ultra-violet des isotopes lourds.

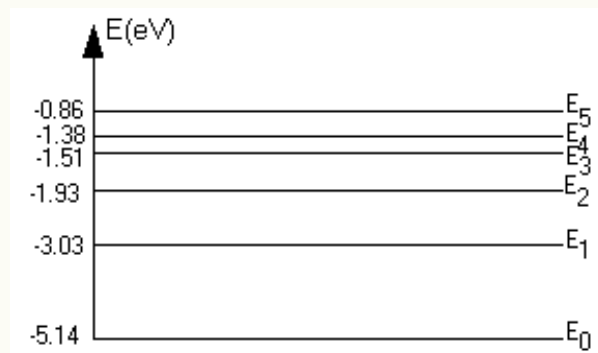
Exercise 2.2.1: Masse atomique relative d'un isotope.

A proximité de la raie principale de l'Hydrogène $\lambda_1 = 486.1320\text{nm}$, on observe une raie voisine de longueur d'onde $\lambda_2 = 485.9975\text{nm}$. En supposant que l'apparition de cette raie est due à la présence dans l'Hydrogène d'une faible quantité de l'un de ses isotopes, déterminer la masse atomique relative $\frac{M_x}{M_H}$ de cet isotope puis l'identifier.

Solution à la page 22

Exercise 2.2.2: Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium relève la présence de raies de longueurs d'onde bien définies dont les énergies sont représentées sur le diagramme suivant.



1. Indiquer à quelle transition correspond l'émission de la raie jaune de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$.
2. Comment réagit un atome de sodium, initialement dans l'état fondamental E_0 , lorsqu'il interagit avec un photon de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$?
3. Que se passe-t-il, si l'atome initialement dans l'état E_0 , reçoit un photon d'énergie 2.50eV ? L'atome peut-il être excité ?
4. L'atome de sodium dans l'état E_0 est heurté par un électron d'énergie 25eV . Lors de l'interaction, l'atome de sodium reste pratiquement immobile et passe dans un état excité.
 - (a) Quelle est l'énergie cinétique de l'électron après l'interaction ?
 - (b) Quelques instants après cette interaction, l'atome se désexcite en émettant un photon. Quelle est la longueur d'onde de ce photon ?

Solution à la page 22

Chapitre 3

Solutions des Exercices

Solution Exercice 1.2.1 de la page 11:

Configuration électronique.

L'élément en question appartient à l'une des trois premières lignes de la classification périodique.

1. Comme seules les configurations p^2 et p^4 possèdent deux électrons célibataires, l'élément recherché peut être C ou Si pour p^2 , O ou S pour p^4 .
2. Puisqu'il appartient à la période du Li, c'est-à-dire à la deuxième ligne, Si et S sont éliminés.
3. La configuration de l'étain ${}_{50}\text{Sn}$ étant, $(\text{Kr})4d^{10}5s^25p^2$, l'élément recherché est donc le carbone ${}_6\text{C}$ ($1s^22s^22p^2$).

Solution Exercice 1.2.2 de la page 11:

Nombre quantiques et configuration électronique.

1. d correspond à $\ell = 2$ et donc $m = -2, -1, 0, 1, 2$. FAUX
2. Si $\ell = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$, soit 5 cases quantiques et donc 10 électrons au maximum. FAUX
3. Si $n = 3$, $\ell = 0, 1, 2$, soit s, p, d. Pas du sous-couche f. FAUX.
4. Un ion à la même configuration électronique qu'un atome neutre d'un autre élément. FAUX
5. L'ion et l'atome neutre du même élément ont forcément des configurations électroniques différentes. FAUX

Solution Exercice 1.2.3 de la page 12:

Composé ionique.

- Dans le composé ionique A_2B_3 , A porte 3 charges et B porte 2 charges. On a donc les deux possibilités, $(\text{A}^{3+}, \text{B}^{2-})$ ou $(\text{A}^{3-}, \text{B}^{2+})$.
- On sait que les métaux donnent des cations et les métalloïdes des anions. Ainsi, A est le cation A^{3+} et B est l'anion B^{2-} .

- Puisque A et B sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification, A peut être le Bore ou l'Aluminium ; B peut être l'Oxygène ou le Soufre.
- En vertu de la règle de Sanderson, on exclut le Bore qui appartient à la 2e période et possède 3 électrons de valence. Il n'est donc pas un métal. Par contre, l'Aluminium qui possède 3 électrons de valence et appartient à la 3e période est bien un métal. L'Oxygène et le Soufre sont bien deux métalloïdes avec leurs 6 électrons de valence.
- Il nous reste donc les deux possibilités Al_2O_3 et Al_2S_3 .

Solution Exercice 2.1.1 de la page 15:

Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

1. Si (n_i, n_f) est une paire quelconque d'entiers différents compris entre n et 1 (état fondamental), il y a au moins une transition entre l'état n et l'état fondamental qui inclut la transition $n_i \rightarrow n_f$. Le nombre de photons est alors égal au nombre de ces paires qui est

$$\binom{n}{2} = \frac{n!}{2!(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (3.0.1)$$

On a donc $\binom{5}{2} = 10$ raies différentes qui peuvent être émis par un atome d'hydrogène passant de l'état $n = 5$ à l'état fondamental.

2. Absorption $\frac{1}{\lambda_1} = \frac{E_I}{hc} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ et émission $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{E_I}{hc} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow 1 - \frac{hc}{E_I} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) = \frac{1}{n^2}$.

$$(a) \quad n = \left[1 - \frac{12398 \text{ eV} \cdot \text{\AA}}{13.6 \text{ eV}} \left(\frac{1}{97.28 \text{ nm}} - \frac{1}{1879 \text{ nm}} \right) \right]^{-1/2} = 2.9960 = 3.$$

- (b) Cette transition est impossible puisque $\lambda_2 < \lambda_1$ ou $E_1 < E_2$. L'atome ne peut restituer plus d'énergie qu'il n'en reçoive.

Solution Exercice 2.2.1 de la page 20:

Masse atomique relative d'un isotope.

En vertu de (2.2.13),

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_H}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), \quad \frac{1}{\lambda_2} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), \quad (3.0.2)$$

et donc

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1 + \frac{m_e}{M_H}}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \simeq \left(1 + \frac{m_e}{M_H} \right) \left(1 - \frac{m_e}{M_x} \right) \simeq 1 + \frac{m_e}{M_H} - \frac{m_e}{M_x}, \quad (3.0.3)$$

soit

$$\frac{M_x}{M_H} = \frac{m_e}{M_H} \times \left(\frac{m_e}{M_x} \right)^{-1} = (1836.152701)^{-1} \times 3732.57 \simeq 2. \quad (3.0.4)$$

L'isotope est le Deutérium.

Solution Exercice 2.2.2 de la page 20:

Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

1. On a $E_m - E_n = \frac{1239.8 \text{ eV nm}}{589 \text{ nm}} = 2.1049 \text{ eV}$. Sur le diagramme, cette énergie correspond à la transition $E_1 \rightarrow E_0$.
2. L'atome absorbe le photon et passe à l'état E_1 .
3. Si l'atome absorbait le photon, il passerait à l'état $E_n = E_0 + 2.5 \text{ eV} = -2.64 \text{ eV}$. Cette valeur ne correspond à aucun état excité du diagramme (état entre E_1 et E_2). Donc le photon de 2.5 eV ne peut être absorbé et l'atome ne peut être excité.
4. L'électron va transférer l'énergie ΔE_a à l'atome afin qu'il passe à l'état excité E_1 et aura une énergie cinétique E_e après l'interaction.
 - (a) On a donc $2.5 \text{ eV} = \Delta E_a + E_e \Rightarrow E_e = 2.5 \text{ eV} - 2.1049 \text{ eV} = 0.3951 \text{ eV}$.
 - (b) En se désexcitant, l'atome émet un photon de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$ qui correspond à la lumière jaune.

Bibliographie

- [NE 2022] Nana Engo, Tchapet Jean-Pierre, *Phénomènes Quantique et Applications*, Notes de cours, 2022.
- [Mich2015] Michel Guymont, *Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Éditions Belin, 2003.
- [MLB 2007] Michel Le Bellac, *Physique Quantique*, EDP Sciences, 2007.