



# Chapitre I : Atome d'hydrogène et Notion de mécanique quantique

## Plan :

\*\*\*\*\*

<b>I- NECESSITE D'UNE NOUVELLE MECANIQUE : LA MECANIQUE QUANTIQUE .....</b>	<b>3</b>
<b>1- Dualité onde-corpuscules .....</b>	<b>3</b>
<i>a- Effet photoélectrique .....</i>	<i>3</i>
<i>b- Diffraction d'un faisceau d'électrons.....</i>	<i>5</i>
<i>c- Relation de De Broglie .....</i>	<i>5</i>
<b>2- Spectre d'émission ou d'absorption des atomes.....</b>	<b>6</b>
<i>a- Dispositif expérimental.....</i>	<i>6</i>
<i>b- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène .....</i>	<i>7</i>
<i>c- Conclusion de l'expérience .....</i>	<i>7</i>
<i>d- Spectres d'absorption .....</i>	<i>8</i>
<i>e- Formule expérimentale de Ritz et Rydberg .....</i>	<i>8</i>
<i>f- Interprétation de l'expérience.....</i>	<i>9</i>
<b>3- Relation d'incertitude d'Heisenberg .....</b>	<b>11</b>
<i>a- Approche qualitative de la relation d'incertitude d'Heisenberg :.....</i>	<i>11</i>
<i>b- Relations .....</i>	<i>12</i>
<b>4- Expérience de Stern et Gerlach.....</b>	<b>12</b>
<i>a- Description de l'expérience.....</i>	<i>12</i>
<i>b- Conclusion : paramagnétisme électronique.....</i>	<i>13</i>

\*\*\*\*\*

# Chapitre I : Atome d'hydrogène Et Notion de mécanique quantique

## Pré-requis des classes pré-bac :

La notion d'atomes, de noyau et d'électrons est présentée dès la classe de seconde sur la base du *modèle planétaire* développé par **Bohr**.

La notion de configuration électronique est alors abordée ainsi que le remplissage de « couches » :

- K, à au plus 2 électrons,
- L, à au plus 8 électrons
- et M, à au plus 8 électrons.

On en déduit alors le *nombre d'électrons de valence* d'un atome à l'origine des liaisons chimiques dites « *covalente* » dans la *Théorie de Lewis*. Il s'agit des électrons décrits par la dernière couche en cours de remplissage.

La liaison *covalente* au sens de **Lewis** est une mise en commun de deux électrons ou *doublet d'électrons liants* représenté par :

- un simple trait « - » pour une liaison covalente simple à 2 électrons ;
- deux traits superposés « = » pour une double liaison à 4 électrons ;
- trois traits superposés « ≡ » pour une triple liaison à 6 électrons.

Chacun des atomes complète ainsi sa structure électronique à celle du gaz rare qui le suit. L'hydrogène suit donc la règle du *duet*, l'hydrogène étant entouré de deux électrons et ayant ainsi 2 électrons autour de lui comme l'hélium. Les atomes de la seconde et troisième période suivent, quant à eux, la règle de l'*octet*. Ils s'entourent donc de 4 doublets. Certains *doublets d'électrons* sont dits « *non-liants* » et sont portés par un seul atome.

Associée à la théorie de **Lewis**, la théorie *VSEPR ou de Gillespie*, permet la prévision de la géométrie d'une molécule autour d'un atome central et de certaines propriétés physico-chimiques de ces molécules, assemblage poly-atomique.

## But du cours de Sup :

Un certain nombre d'expériences, réalisées au début du XX<sup>ème</sup> siècle et portant sur l'atome d'hydrogène ainsi que sur le comportement des électrons, mettent en « défaut » la *Mécanique Classique*. Ces expériences ont pu être interprétées par une nouvelle mécanique : la *Mécanique Quantique*. Seules quelques notions fondamentales sont au programme des classes de PCSI.

Ce cours est complété lors de séances de travaux pratiques de TP-cours consacrés à la réactivité comparée de quelques corps simples compte-tenu de la position de leur élément constitutif dans la classification périodique (les alcalins, 1<sup>ère</sup> colonne, les alcalino-terreux, 2<sup>ème</sup> colonne, les halogènes, 7<sup>ème</sup> ou 17<sup>ème</sup> colonne, et quelques éléments représentatifs de la 3<sup>ème</sup> période).

L'approfondissement des différentes notions de mécanique quantique se fera en seconde année : modèle de Slater, représentations graphiques des orbitales atomiques *s* et *p*...

L'**objectif** de ce cours d'atomistique est donc de présenter :

- la notion de **fonction d'onde** ou d'**orbitale atomique notées** :  
1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f...
- les règles de « **construction** » ou règles d'« **Aufbau** » de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental ;
- la définition des **électrons de valence** des atomes responsables des liaisons covalentes ;
- l'étude de quelques **propriétés physico-chimiques** des éléments de la classification périodique.

### Prolongement de cours en Spé PC :

La notion d'**Orbitale Atomique** est reprise dans le cours de chimie de Spéciale PC pour construire les **Orbitales Moléculaires** (diagramme d'orbitales moléculaires). Ces **Orbitales Moléculaires** permettent de décrire autrement que par la **Théorie de Lewis** la liaison chimique covalente afin d'expliquer :

- certaines propriétés physiques : magnétisme du dioxygène par exemple
- ou chimique : dimérisation de du cation  $\text{Hg}^+$ .

Les **Orbitales Atomiques** sont utilisées pour construire des **Orbitales moléculaires** de type  $\pi$  et expliquer ainsi, autrement que par la **Théorie de Lewis**, la réactivité en chimie organique : il s'agit de la **Théorie de Hückel**.

## I- Nécessité d'une nouvelle mécanique : la Mécanique Quantique

### 1- Dualité onde-corpuscules

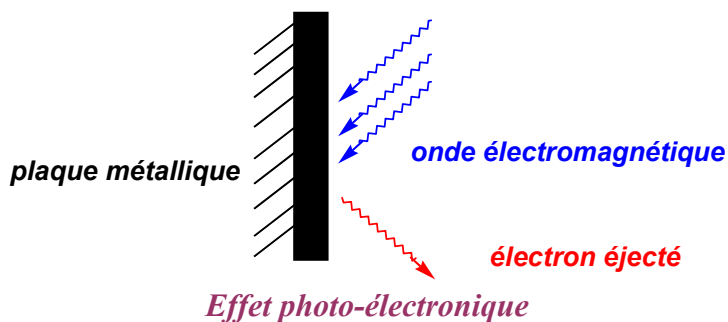
La **dualité onde-corpuscule** ou **dualité onde-particule** est un principe de la **Mécanique Quantique** selon lequel toutes entités microscopiques présentent simultanément des propriétés d'onde et de particules de taille inférieure à celle de l'atome (électrons, photons...).

Cette **dualité onde-corpuscule** est mise en évidence expérimentale à travers l'effet photoélectrique et la diffraction d'un faisceau d'électrons.

La **relation de De Broglie** (prix Nobel 1929) associe à toute particule, caractérisée par son vecteur quantité de mouvement, une onde caractérisée par sa longueur d'onde.

#### a- Effet photoélectrique

Lorsqu'une plaque métallique est irradiée par une onde électromagnétique (onde ou radiation lumineuse) de fréquence  $\nu$  et de longueur d'onde  $\lambda$ , il y a éjection d'électrons de la plaque métallique à partir d'une certaine fréquence minimale notée  $\nu_{min}$ , de vitesse  $v$ .

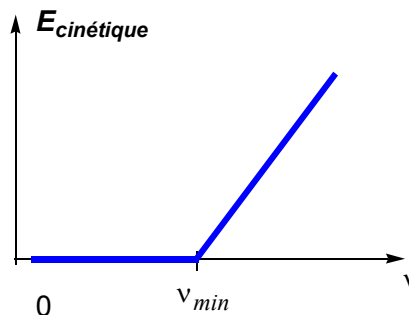


L'énergie cinétique de l'électron est facilement mesurée et est liée à la fréquence de l'onde lumineuse  $\nu$ , selon la loi expérimentale suivante :

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_{\min} + \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_e^2$$

avec  $\nu$  vitesse de l'électron éjecté et  $\nu_{\min}$  fréquence minimale d'éjection de l'électron correspondant à l'énergie minimale à fournir pour « arracher » un électron du métal

Soit :



*Energie cinétique de l'électron éjecté en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique : Effet Photoélectronique*

**Einstein** émet alors l'hypothèse que la lumière (*onde électromagnétique*) est transportée par une particule ou un *grain corpusculaire*, de masse nulle et se déplaçant dans le vide à la célérité  $c$  de la lumière, *le photon*. L'énergie du *photon* a pour expression :

$$\varepsilon = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

avec  $h$  **constante de Planck**,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$   
et  $\nu$  fréquence de la lumière exprimée en Hz ou  $\text{s}^{-1}$

### Remarques :

La fréquence  $\nu$  est l'inverse de la période  $T$  :

$$\nu = \frac{1}{T}$$

La fréquence  $\nu$  de la lumière est reliée à sa longueur d'onde  $\lambda$  selon :

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

avec  $c$  **célérité de la lumière**,  $c = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

### *Il y a dualité onde-corpuscule*

La lumière, *onde électromagnétique* (propagation d'un champ électrique et magnétique perpendiculaires), est caractérisée par une fréquence  $\nu$  ou une longueur d'onde  $\lambda$ , de célérité  $c$ . La lumière possède un « comportement » de particules ou corpuscules (particules de faible taille), le *photon*, transportant un **quantum** d'énergie  $\varepsilon$ , susceptible d'« arracher » un électron à une plaque métallique :

$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$\nu$ , fréquence de la lumière ;  $\lambda$ , longueur d'onde,  
 $c$  célérité de la lumière,  $h$  constante de Planck  
(hypothèse émise par **Einstein**).

### b- Diffraction d'un faisceau d'électrons

Un faisceau d'électrons est obtenu par chauffage d'un filament métallique. Ces électrons sont accélérés par une cathode et une anode selon le principe du tube cathodique et traversent une plaque dans laquelle se situe une ouverture étroite. Le faisceau est alors *diffraqué*.

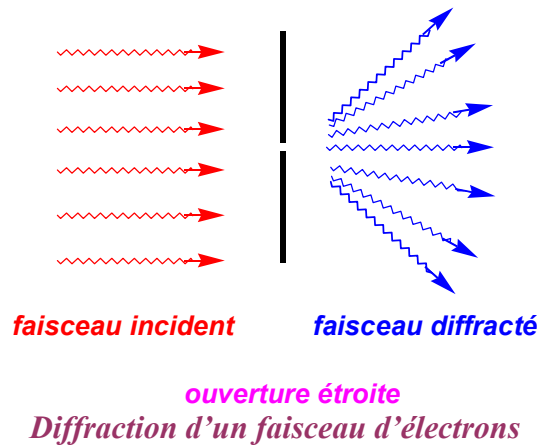


Figure de diffraction d'un faisceau d'électrons

### *Il y a dualité corpuscule-onde*

On met ainsi en évidence qu'un faisceau de particules, des électrons, de masse non-nulle, chargé négativement, peuvent avoir un comportement ondulatoire puisqu'on observe un phénomène de diffraction usuellement observé pour des ondes lumineuses ou mécaniques.

### c- Relation de De Broglie

La dualité onde-corpuscule se traduit par la *relation de De Broglie*. Cette relation relie le *phénomène ondulatoire*, en particulier *via* la longueur d'onde,  $\lambda$ , au *phénomène corpusculaire*, *via* la norme du vecteur quantité de mouvement,  $p$  :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

avec  $\lambda$  longueur d'onde,  $h$  constante de Planck et  $p$ , norme du vecteur quantité de mouvement.

On rappelle que la norme du vecteur quantité de mouvement,  $p$ , se définit :

$$p = \|\vec{p}\| = m \times \|\vec{v}\| \quad \text{d'unité : } \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$m$  masse de la particule et  $\|\vec{v}\|$  norme du vecteur vitesse