

■ Bohr Model: Study of the H Atom Orbits

Warning!

Although the model allowed correct calculations to be made for the hydrogen atom, it cannot be applied to other atoms. The model cannot explain the concept of electron doublets, which are due to "subshells" within energy levels. The model predicts that electrons orbit at fixed radii around the proton. This proved to be false after Heisenberg established his famous uncertainty principle, the consequence of which is that only the probability of an electron appearing at a given location can be predicted, rather than its exact position and therefore its exact trajectory.

a) Bohr's Postulates

In 1913, Niels Bohr proposed his atomic model based on classical principles (Newton's 2nd law) as well as principles of modern physics (transport of radiated energy in indivisible packets: photons). His model replaced Rutherford's model (planetary model), which, due to its purely classical approach, was unable to interpret the discontinuous emission of atomic spectra.

On the other hand, according to the classical theory of electromagnetic emission, any accelerated charge emits radiation—meaning it loses energy. Since an electron revolving around a nucleus is an accelerated charge, the nucleus-electron system should continuously lose energy, which means the electron should sooner or later end its course in the nucleus. But this is not the case.

To explain discontinuous spectra and, at the same time, circumvent the problem of the continuous energy loss of the accelerated electron, Bohr resorted to postulates in his model.

Postulate No. 1: Postulate of Orbits

Without emitting radiation, electrons can only revolve around the nucleus on certain allowed orbits. These are determined by the following quantization condition:

$$mv_n r_n = \frac{nh}{2\pi}$$

Where:

- n = principal quantum number, $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$
- m = mass of the electron
- r_n = radius of the electron's orbit around the nucleus
- v_n = linear velocity of the electron in its orbit
- h = Planck's constant

Postulate No. 2: Postulate of Energy Emissions and Absorptions

To each allowed orbit corresponds a specific energy level. Electronic transitions from one orbit to another occur by leaps (*Quantensprünge*) and are accompanied by the emission or absorption of a photon of energy:

$$\Delta E = |E_i - E_f| = h\nu$$

Where:

- E_i = energy corresponding to the initial orbit
- E_f = energy corresponding to the final orbit
- ν = frequency of the emitted or absorbed radiation

Study of Orbits: Rutherford's Classical Model

Consider a hydrogen atom and assume that, in accordance with Rutherford's planetary model, the electron of charge $q_e = -e$ and mass m revolves with a linear velocity v around the proton of charge $q_p = e$ and mass $m_p \gg m$.

System: electron subjected to the Coulomb force of intensity:

$$F_e = K \frac{e^2}{r^2}$$

And centrifugal force:

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

The system is in equilibrium if $F_e = F_c$, therefore:

$$\frac{Ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{Ke^2}{r}$$

1. Orbit Radius

According to Bohr's 1st postulate, only orbits whose radii are defined by:

$$mv_n r_n = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow v_n = \frac{nh}{2\pi m r_n} \Rightarrow v_n^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r_n^2}$$

Substituting this into the equation $mv^2 = \frac{Ke^2}{r}$, we obtain the equation expressing the Bohr radius:

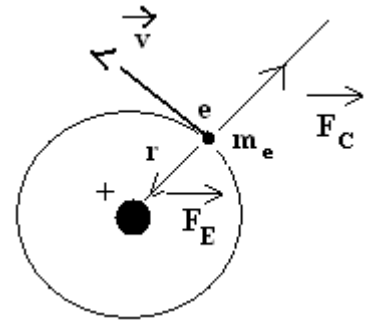
$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 K m e^2} \Rightarrow r_n = 0.53 n^2 \text{ \AA}$$

2. Total Energy of the System

$$E_T = E_c + E_p$$

Where:

- E_T = total energy
- E_c = kinetic energy



- E_p = potential energy, due to the attraction of the nucleus

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

The potential energy (E_p) is linked to the position of the electron. When an electron moves from an orbit of radius r to another of radius r' , it performs work:

$$dW = Fdr = dE_p$$

Here $F = F_e = \frac{Ke^2}{r^2}$, therefore:

$$dE_p = \frac{Ke^2}{r^2} dr \Rightarrow E_p = -\frac{Ke^2}{r}$$

(The negative sign expresses that E_p decreases from r to $+\infty$, where $E_p = 0$ at infinity).

Thus:

$$E_T = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ke^2}{r}$$

From the equilibrium condition ($mv^2 = \frac{Ke^2}{r}$), we have:

$$E_T = -\frac{Ke^2}{r} + \frac{1}{2}\left(\frac{Ke^2}{r}\right)$$

After reducing to the same denominator, we obtain:

$$E_n = -\frac{Ke^2}{2r_n} \quad (3) : \text{energy of the electron in the stationary state}$$

The radius of the orbit where the electron circulates is quantized $\Rightarrow$ The total energy of an electron is therefore discrete or quantized.

- **For $n = 1$ (ground state):** the electron occupies the orbit of radius r_1 and energy E_1 :

$$E_1 = -21.78 \times 10^{-19} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$$

- **For $n = 2$ (First excited state):**

$$E_2 = \frac{E_1}{4} = -3.4 \text{ eV}$$

- **For $n = n$ (n -th excited state):**

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad (4)$$

Example 1: Let an electron be excited to the $n = 3$ level. Calculate its radius, energy, and velocity.

3. Energy Absorption and Emission

An electron can only absorb or release energy (i.e., radiate) by transitioning from one level (orbit) to another. According to Bohr's second postulate, the transition of an electron from an orbit defined by n_i to an orbit defined by n_f occurs via the exchange of an energy quantum (Planck's relation):

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

Where:

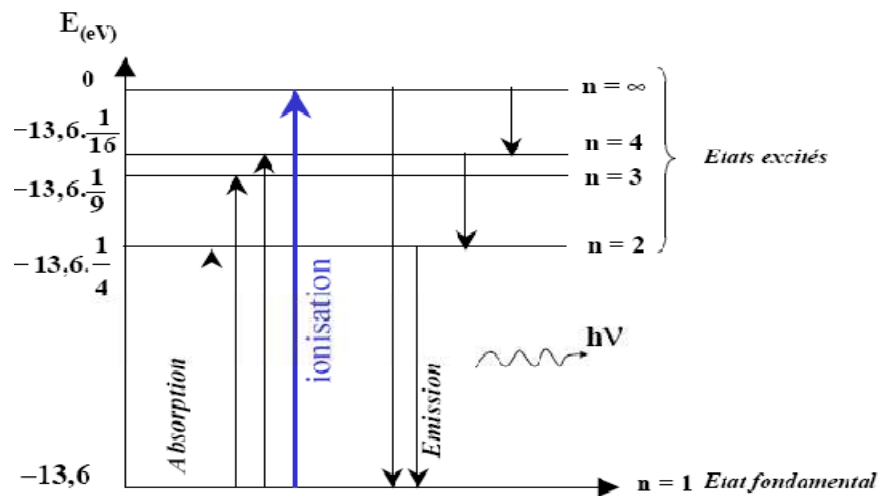
- ν = frequency of the radiation
- λ = wavelength
- c = speed of light: $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- h = Planck's constant: $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

a) Absorption

When an electron transitions from a level n_1 (orbit of radius r_{n1}) to a higher level n_2 ($n_2 > n_1$, orbit of radius r_{n2}), it absorbs radiation of frequency ν .

b) Emission

When an electron transitions from a level n_2 to a lower level n_1 ($n_2 > n_1$), it emits radiation of frequency ν .



4. Emission Spectrum of the Hydrogen Atom

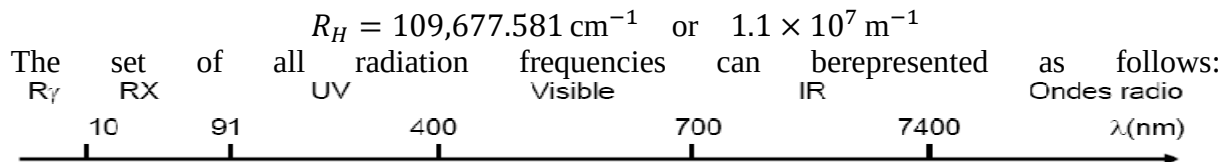
To observe this spectrum, an electrical discharge is produced in a tube containing hydrogen gas under low pressure; the excited atom emits red light. A prism is used to analyze the emitted light. Several groups of bright spectral lines on a dark background will be obtained on a photographic plate.

The spectral analysis of the emitted radiation shows a line spectrum of very precise wavelengths. The set of bright lines constitutes the hydrogen emission spectrum. Each group of lines is called a series and is named after the scientist who discovered it.

Since 1885, the **Balmer series** has been known, with 4 lines in the visible region: the H_α , H_β , H_γ , and H_δ lines. The wave numbers (in cm^{-1}) of the Balmer series lines are given by the expression:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Where R_H is the Rydberg constant:



Each line is characterized by its frequency ν or its wave number $\bar{\nu}$, which can be measured.

The only possible energy exchanges between the atom and the outside are given by the relation:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu$$

Where n_1 and n_2 are integers called quantum numbers.

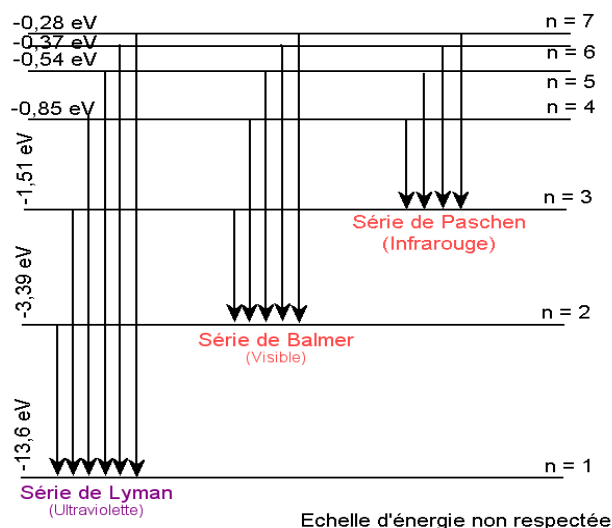
When $n = n_2 > 1$, the atom is in an excited state and the electron occupies an orbit n_2 . This change of orbits induces emitted or absorbed lights characterized by frequencies ν connected by Planck's relation:

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Where $\bar{\nu}$ is the wave number, i.e., the number of waves per unit of wavelength λ . Setting R_H (Rydberg Constant) = $1.09677 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, this relation allows calculating the different wavelengths corresponding to hydrogen electronic transitions between two energy levels.

Generally, several spectrum series are found depending on the state of the electron. Each group of lines is called a series and is named after the scientist who discovered it. Several series of lines are distinguished:

- **Lyman Series:** $n_1 = 1$ and $n_2 > 1$ ($n_2 = 2, 3, \dots, \infty$), located in the far ultraviolet.
- **Balmer Series:** $n_1 = 2$ and $n_2 > 2$ ($n_2 = 3, 4, \dots, \infty$), located in the visible and ultraviolet.
- **Paschen Series:** $n_1 = 3$ and $n_2 > 3$ ($n_2 = 4, 5, \dots, \infty$), located in the near infrared.
- **Brackett Series:** $n_1 = 4$ and $n_2 > 4$ ($n_2 = 5, 6, \dots, \infty$).
- **Pfund Series:** $n_1 = 5$ and $n_2 > 5$ ($n_2 = 6, 7, \dots, \infty$).



Remark:

- When $n_1 = n$ and $n_2 = n + 1$: represents the first line.
- When $n_1 = n$ and $n_2 = \infty$: represents the limit line.

Example 3: If the electron of the hydrogen atom is excited to level N ($n = 4$), how many different lines can be emitted upon its return to level K ($n = 1$)? Classify the corresponding transitions by decreasing frequency of the emitted photons.

Example 4:

1. A hydrogen atom initially in the ground state absorbs an amount of energy of 10.2 eV. What level is the electron in?
2. The electron of a hydrogen atom initially at level $n = 3$ emits radiation of wavelength $\lambda = 1027 \text{ \AA}$. What level does the electron end up in?

5. Ionization Energy

This is the energy required to bring the electron from its ground state to infinity.

$$\Delta E = h\nu_L = E_\infty - E_1 = 13.6 \text{ eV} \quad \text{with } \nu_L \text{ limit frequency and } E_\infty = 0$$

6. Application of the Bohr Model to Hydrogen-like Ions (Hydrogenic Atoms)**Definition of a Hydrogen-like Ion**

A hydrogen-like ion is an atom that has lost all its electrons except one; the nuclear charge is $+Z \cdot e$ and the peripheral electron's charge is $-e$.

Examples: He^+ ; Li^{2+} ; Be^{3+} , etc.

The problem of an electron moving around a nucleus of charge $+Ze$ is similar to that of hydrogen. The attraction force in this case is:

$$-K \frac{Ze^2}{r^2}$$

And the orbit stability condition is:

$$m_e v^2 = K \frac{Ze^2}{r}$$

Reasoning analogous to that followed for the hydrogen atom leads to a value of r such that:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 K m_e e^2 Z} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 r_{0(\text{H})}}{Z}$$

$$E_n = -Z^2 \frac{2\pi^2 K^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \Rightarrow E_n = Z^2 E_{n(\text{H})} \text{ (eV)}$$

$$\bar{\nu} = R_H \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Example 4 (bis): Ionized atoms that have lost all electrons except one are found in stars. The energy levels of these species are given by:

- What does n represent?
- What are these ionized atoms called?
- Calculate the wavelength of the radiation emitted by the He^+ ion between the $n = 2$ level and the ground state. Indicate this process on an energy level diagram. Is this radiation visible to the human eye?

Data: $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

7. Application of the Bohr Model to Multi-Electron Atoms

If the electron responsible for the emission of the optical line spectrum is separated from the nucleus by inner electrons, there is a shielding effect from these electrons regarding the optical electron.

The attraction force of the nucleus will be weakened:

$$Z_{\text{eff}} = Z - s \quad (Z_{\text{eff}}: \text{effective } Z)$$

Hence:

$$r_n = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} r_0 \text{ (Å)}$$

$$E_n = -\frac{13.6 Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Where s is the shielding constant which depends on n . This formula is analogous to Moseley's law.

8. Failure of the Bohr Model

- Simple model failing to explain certain observations, e.g., the **Zeeman effect** (modification of the emission spectrum in the presence of a magnetic field).
- Failure of the model to explain the emission spectra of multi-electron atoms.
- Development of a model based on wave mechanics (Werner Heisenberg, Louis de Broglie, Erwin Schrödinger ~1925).

9. Wave-Particle Duality

Light exhibits sometimes a wave-like aspect, sometimes a corpuscular aspect. Radiation of wavelength λ can be described in its corpuscular aspect by a photon of energy E and momentum p :

$$E = h\nu \quad \text{and} \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

De Broglie's work in 1924 generalized this concept:

- Every particle is associated with a propagating plane wave.
- Every wave is associated with a moving particle.
- The relationship between the momentum p of the particle and the wavelength λ of its associated wave is:

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

10. Quantum Model: The Concept of the Orbital

To a priori avoid the arbitrary nature of Bohr's hypothesis regarding quantization, quantum mechanics was developed. It solves the problem by considering, no longer the precise position of the particle, but its probability of presence at a point in space.

Schrödinger was the first to define the second-order linear differential equation, known as the **Schrödinger equation**, whose solutions make it possible to determine the probability of an electron's presence around a nucleus.

There is a region of space where this probability is relatively high (95%). This region corresponds to a volume element bounded by a limit surface called an **atomic orbital**.

Thus, the principle of quantum mechanics is to associate a wavefunction with each electron, the square of whose modulus is the probability of finding the electron in a given volume. This wavefunction is the solution to the Schrödinger equation.

For the hydrogen atom, the most probable position corresponds to that predicted by Bohr's theory: the corresponding orbital can be represented by a sphere of 3 to 4 Å where the maximum probability is obtained for $r = 0.53 \text{ Å}$.

11. Heisenberg's Uncertainty Principle

- **Classical mechanics:** No limit to the precision of measurement (technological limit = precision of measuring instruments).
- **Quantum mechanics:** It is fundamentally impossible to simultaneously measure the position and velocity of a particle with infinite precision $\Leftrightarrow$ **Heisenberg's uncertainty principle**.

For a particle moving along an x -axis, the uncertainty principle is written as:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{with } p = mv \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

(Δ : measurement uncertainty)

12. Schrödinger Equation

Mathematical formalism connecting classical mechanics (electron-electron and electron-nucleus interactions) and the probabilistic view (electron wavefunction).

We know how to:

- Write the interactions, measure an electron's energy.

We deduce from this:

- The function describing the state of an electron:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{fundamental principle of quantum mechanics})$$

Probability Density

The electron is characterized by:

- Its energy state,
- Its probability of presence at a given location.
- The classical notion of position is replaced by the notion of **probability density of presence**:
- **Normalization condition:**

$$\begin{aligned} \text{Probability of finding the } e^- \text{ throughout all space} &= 1 \Rightarrow \int_{\text{space}} dP = \int_{\text{space}} |\psi|^2 dV \\ &= 1 \end{aligned}$$

$|\psi|^2$: volume probability density of presence or electronic density.

Wave Function ψ

ψ is a purely mathematical function:

- It has no physical meaning,
- It depends on the coordinates of the electron,
- It is defined by 3 quantum numbers: n , l , and m_l : ψ_{n,l,m_l} .

Example: the 2s orbital is represented by the wavefunction: $\psi_{2,0,0}$.

1. Modèle de Bohr : étude des orbites de l'atome H

Avertissement !

Bien que le modèle ait permis de faire des calculs corrects pour l'atome d'hydrogène, elle ne peut pas être appliquée à d'autres atomes.

Le modèle ne peut pas expliquer le concept des doublets électroniques, qui sont dus aux « subshells » dans les niveaux énergétiques.

Le modèle prévoit que les électrons orbitent à des rayons fixes autour du proton. Ceci s'est avéré être faux après que Heisenberg eut établi son fameux principe d'incertitude, dont la conséquence est que seule une probabilité de présence d'un électron apparaissant à un endroit peut être prévue et non sa position et donc sa trajectoire exactes.

a) Postulats de Bohr

En 1913, Niels Bohr propose son modèle atomique basé sur des principes classiques (2e principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles : les photons). Son modèle remplaçait celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans la mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques. D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement c.-à-d. qu'elle perd de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau - électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

Postulat N°1 : postulat des orbites

Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification suivante : $mv_n r_n = nh/2\pi$

avec : n = nombre quantique principal, $n \in \{1 ; 2 ; 3 ; \dots\}$

m = masse de l'électron

r_n = rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau

V_n = vitesse linéaire de l'électron sur son orbite

h = constante de Planck

Postulat N° 2 : postulat des émissions et absorptions d'énergie

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (Quantensprünge) et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie :

$$E = |E_i - E_f| = h\nu$$

avec : E_i = énergie correspondant à l'orbite de départ

E_f = énergie correspondant à l'orbite d'arrivée

ν = fréquence du rayonnement émis ou absorbé

Etude des orbites : Modèle classique de Rutherford

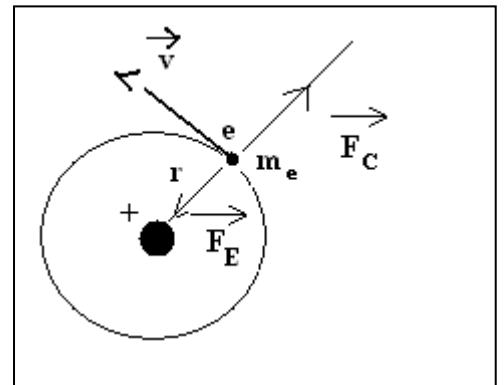
Considérons un atome d'hydrogène et admettons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge $q_e = -e$ et de masse m tourne avec une vitesse linéaire v autour du proton de charge $q_p = e$ et de masse $m_p \gg m$. Système : électron soumis à la force

de Coulomb d'intensité : $F_e = K \frac{e^2}{r^2}$ avec $K = \frac{1}{4\pi\epsilon}$

Et Force centrifuge : $F_c = \frac{mv^2}{r}$

Le système est en équilibre si : $F_e = F_c \Rightarrow K \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$

$$mv^2 = K \frac{e^2}{r}$$

**1-Rayon de l'orbite**

D'après le 1er postulat de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définis par:

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (2) \Rightarrow v_n = n \frac{h}{2\pi r_n m} \Rightarrow v^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 r_n^2 m^2}$$

on remplace dans l'équation $mv^2 = K \frac{e^2}{r}$ on obtient l'équation exprimant le rayon de Bohr :

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m K e^2} \Rightarrow r_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ \AA}$$

2- Energie totale du système

$$E_T = E_c + E_p \quad E_T : \text{énergie totale}$$

E_c : énergie cinétique

E_p : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau

$$E_C = \frac{1}{2}(mv^2)$$

E_P (liée à la position de l'électron), l'électron passant d'une orbite de rayon r à une autre de rayon r' effectue un travail : $dw = Fdr = d E_P$

$$\text{Ici } F = F_e = k \frac{e^2}{r^2} \text{ alors : } E_P = k \frac{e^2}{r^2} dr \Rightarrow E_P = -k e^2 \int \frac{dr}{r^2}$$

Le signe $-$ pour exprimer que E_P diminue de r à $+\infty$, évidemment à l' ∞ on a $E_P = 0$; ainsi :

$$E_P = -k e^2 \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = -k e^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_r^\infty = \frac{-k e^2}{r}$$

$$E_P = \frac{-k e^2}{r} \text{ Alors : } E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2} m v^2 - k \frac{e^2}{r}$$

$$\text{et d'après (1) : } \frac{1}{2} m v^2 = k \frac{e^2}{r} \text{ on a :}$$

$$E_T = -k e^2 / r + 1/2 (k e^2 / r) \Rightarrow E_T = -\frac{k e^2}{r} + \frac{1}{2} (k \frac{e^2}{r}) \text{ après réduction au même dénominateur}$$

on obtient :

$$E_T = -\frac{k e^2}{2r}$$

(3) : énergie de l'électron à l'état stationnaire

Le rayon de l'orbite où circule l'électron est quantifié.

$$E_n = -\frac{k e^2 4\pi^2 m k e^2}{2n^2 h^2} \Rightarrow E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2}$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

- Pour $n=1$ (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$$E_1 = -21,78.10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

- Pour $n=2$ (Premier état excité)

$$E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

- Pour $n = n$ (nième état excité)

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV \quad (4)$$

Exemple1 :

Soit un électron excité au niveau $n = 3$. Calculer son rayon, son énergie et sa vitesse.

3-Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c. à d. rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre. D'après le second postulat de Bohr, le passage d'un e- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f , se fait par un échange d'un quantum d'énergie (relation de Planck) :

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

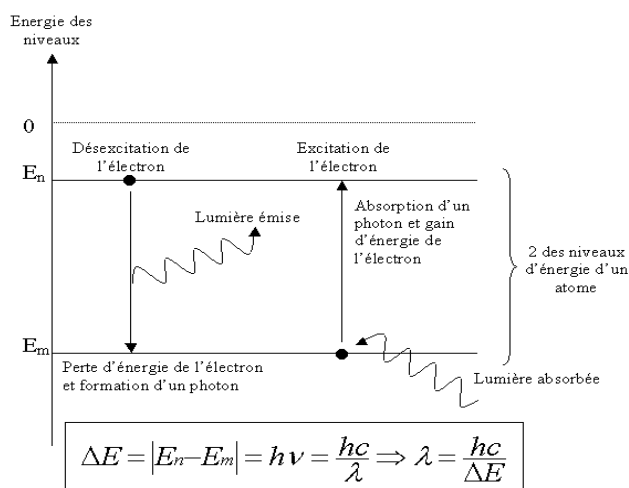
ν : fréquence de la radiation

λ : longueur d'onde

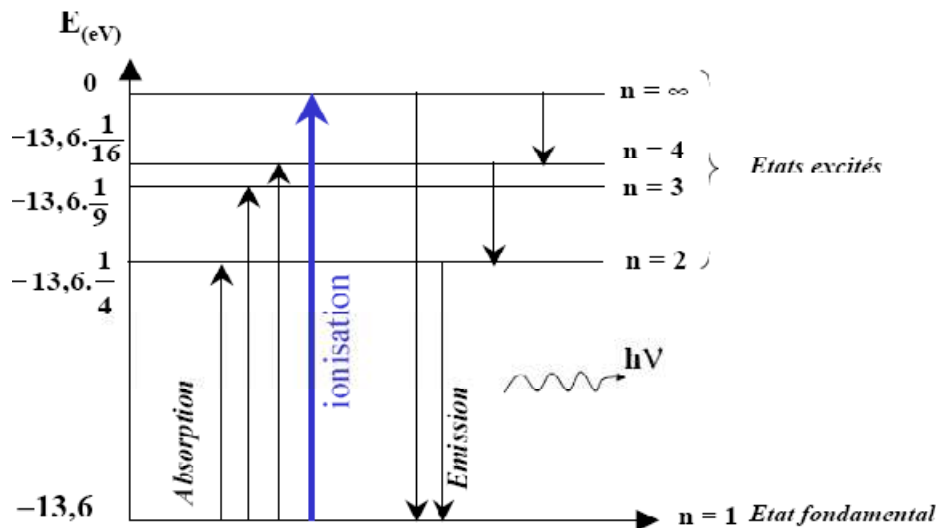
c : vitesse de la lumière : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ h : constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu \quad E_f : \text{état final} \quad E_i : \text{état initial}$$

a) Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_1 (orbite de rayon r_{n_1}) à un niveau n_2 ($n_2 > n_1$) supérieur (orbite de rayon r_{n_2}), il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n_2-n_1}$.



b) Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_2 à un niveau n ($n_2 > n$), il émet une radiation de fréquence ν_{n_2-n} .



4- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Pour observer ce spectre, on produit une décharge électrique dans un tube contenant du dihydrogène sous faible pression ; les atomes excités émettent une lumière rouge. Un prisme permet d'analyser la lumière émise. On obtiendra sur une plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'analyse spectrale des radiations émises montre la présence d'un spectre de raies de longueurs d'onde bien précises. L'ensemble des raies brillantes constitue le *spectre d'émission* de l'hydrogène. Chaque groupe de raies est appelé une *série* et porte le nom du savant qui l'a découverte.

Spectre d'émission de l'atome H : Depuis 1885, on connaît la « série de Balmer », avec 4 raies dans le visible, les raies H α , H β , H γ et H δ . Les nombres d'onde (en cm⁻¹) des raies de la série de Balmer sont donnés par l'expression: $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ où R_H est la constante de Rydberg

$$R_H = 109\,677,581 \text{ cm}^{-1} \text{ ou bien } 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :



Chaque raie est caractérisée par sa fréquence $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ou son nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ qu'il est possible de mesurer.

Les seuls échanges d'énergie possibles entre l'atome et l'extérieur sont donnés par la relation :

$$\Delta E_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2 \pi^2 m e^4 k^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où n_1 et n_2 sont des nombres entiers appelés **nombres quantiques**.

Quand $n = n_2 > 1$, l'atome est dans un état excité et l'électron occupe une orbite n_2 .

Ce changement d'orbites induit des lumières émises ou absorbées caractérisées par des fréquences ν reliées par la relation de Planck :

$$\Delta E = h \nu \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{donc} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$\bar{\nu}$ étant le nombre d'onde c'est-à-dire le nombre d'ondes dans l'unité de longueur d'onde λ .

$$\bar{\nu} = \left(\frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{ch^3} \right) \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

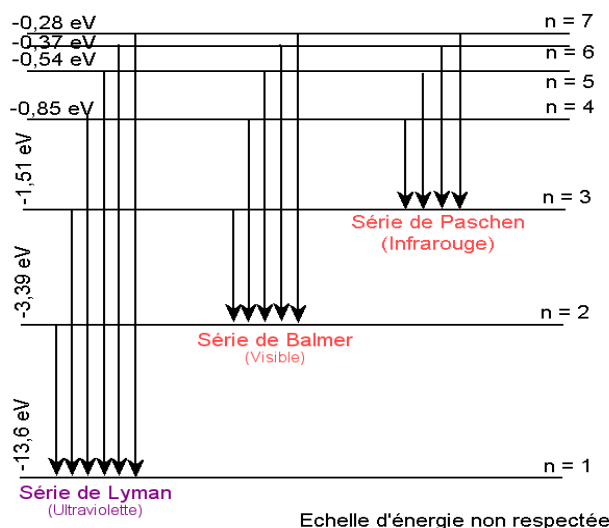
En posant R_H (Constante de Rydberg) = $1,09677 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ alors
$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie.

En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

Chaque groupe de raies est appelé *série* et porte le nom du savant qui l'a découverte. On distingue plusieurs séries de raies :

- * Série de Lyman : $n_1 = 1$ et $n_2 > 1$ ($n_2 = 2, 3, \dots, \infty$) située dans l'ultraviolet lointain
- * Série de Balmer : $n_1 = 2$ et $n_2 > 2$ ($n_2 = 3, 4, \dots, \infty$) située dans le visible et l'ultraviolet
- * Série de Paschen : $n_1 = 3$ et $n_2 > 3$ ($n_2 = 4, 5, \dots, \infty$) située dans le proche infra rouge
- * Série de Brachett : $n_1 = 4$ et $n_2 > 4$ ($n_2 = 5, 6, \dots, \infty$)
- * Série de Pfund : $n_1 = 5$ et $n_2 > 5$ ($n_2 = 6, 7, \dots, \infty$)



Remarque :

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$: représente la première raie.

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$: représente la raie limite.

Exemple 3

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau N ($n = 4$), combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors de son retour au niveau K ($n = 1$) ?

Classez les transitions correspondantes par fréquence décroissante des photons émis.

Exemple 4

1. Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de 10,2 eV. A quel niveau se trouve l'électron ?

2. L'électron d'un atome d'hydrogène initialement au niveau $n=3$ émet une radiation de longueur d'onde $\lambda = 1027 \text{ \AA}$. A quel niveau se retrouve l'électron ?

5- Energie d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie.

$$\Delta E = h\nu_L = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV} \quad \text{avec } \nu_L : \text{fréquence limite et } E_\infty = 0$$

6- Application du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes**Définition d'un Hydrogénoïde**

Un Hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un ; la charge du noyau est $+Ze$ et celle de l'électron périphérique ($-e$). Exemples : ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{++}$; ${}_4\text{Be}^{+++}$

Le problème d'un électron se déplaçant autour d'un noyau de charge $+Ze$ est semblable à celui de l'hydrogène.

La force d'attraction dans ce cas est : $-K Z \frac{e^2}{r^2}$ et la condition de stabilité de l'orbite est :

$$m_e \frac{v^2}{r} = K Z \frac{e^2}{r^2}$$

et la condition de stabilité de l'orbite est : $m_e v^2 = K Z \frac{e^2}{r}$

Un raisonnement analogue à celui suivi pour l'atome d'hydrogène conduit à une valeur de r telle que :

$$r = n^2 h^2 / 4\pi^2 K m_e e^2 Z \implies r_n = n^2 \times \frac{1}{Z} \times 0,53 \text{ (A}^\circ\text{)}$$

$$E = -Z^2(2\pi^2 K^2 m_e e^4)/n^2 h^2 \quad ==> \quad E_n = Z^2 E_n(\text{hydrogène})$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \text{ (eV)}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Exemple 4

On trouve dans les étoiles des atomes ionisés qui ont perdu tous les électrons sauf un. Les niveaux d'énergie de ces espèces sont donnés par :

- Que représente n ?
- Comment appelle-t-on ces atomes ionisés ?
- Calculer la longueur d'onde du rayonnement émis par l'ion He^+ entre le niveau $n = 2$ et le niveau fondamental. Indiquer ce processus sur un diagramme représentant les niveaux d'énergie. Ce rayonnement est-il visible par l'œil humain ?

données : $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

7- Application du modèle de Bohr aux atomes à plusieurs électrons :

Si l'électron responsable de l'émission du spectre optique de raies est séparé du noyau par des électrons profonds, il existe un effet d'écran de la part de ces électrons vis-à-vis de l'électron optique.

La force d'attraction du noyau sera affaiblie, on a: $Z_{\text{eff.}} = Z - \sigma$ $Z_{\text{eff.}}$: Z effectif

$$\text{D'où : } F_e = \frac{k(Z-\sigma)e^2}{r^2} \quad \text{D'où : } r_n = n^2 \frac{0,53}{(Z-\sigma)} (\text{\AA})$$

$$E_n = \frac{1}{n^2} (-13,6)(Z-\sigma)^2 \text{ (eV)} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

σ est la constante d'écran qui dépend de n. Cette formule est analogue à la loi de moseley.

8- Echec du modèle de Bohr

Modèle simple n'expliquant pas certaines observationsex : effet Zeeman modification du spectre d'émission en présenced'un champ magnétique

Echec du modèle pour expliquer les spectres d'émissions d'atomes possédantplusieurs électrons.

Développement d'un modèle base sur la mécanique ondulatoire

Werner Heisenberg, Louis de Broglie, Erwin Schrodinger (~1925)

9-Dualité onde / corpuscule

La lumière présente un aspect tantôt ondulatoire, tantôt corpusculaire.

Un rayonnement de longueur d'onde λ peut être décrit sous son aspect corpusculaire par un photon d'énergie E et de quantité de mouvement p

$$E = h\nu \text{ et } p = \frac{h}{\lambda}$$

Les travaux de de Broglie en 1924 ont généralisé ce concept:

A toute particule est associée une onde plane se propageant

A toute onde est associée une particule en mouvement la relation entre la quantité de mouvement p de la particule, et la longueur d'onde λ de son onde associée est

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

10-Modèle quantique: notion d'orbitale

Pour éviter à priori le caractère arbitraire de l'hypothèse de Bohr relative à la quantification, on a développé la mécanique quantique qui résout le problème en tenant compte, non plus de la position précise de la particule, mais de **sa probabilité de présence** en un point de l'espace.

[Schrödinger](#) est le premier qui a défini l'équation différentielle linéaire du second ordre ou [équation de Schrödinger](#) dont les solutions permettent de déterminer la probabilité de présence de l'électron autour d'un noyau. Il existe une région de l'espace où cette probabilité est relativement élevée (95%). A cette région correspond un élément de volume déterminé par une surface limite que l'on appelle **orbitale atomique**. Ainsi, le principe de la mécanique quantique est d'associer une fonction d'onde à chaque électron dont le carré du module est la probabilité de présence de l'électron dans un volume déterminé. Cette fonction d'onde est [la solution de l'équation de Schrödinger](#). Pour l'atome d'hydrogène, la position la plus probable correspond à celle prévue par la théorie de Bohr: l'orbitale correspondante pourrait être représentée par une sphère de 3 à 4 Å où la probabilité maximum est obtenue pour $r = 0.53 \text{ Å}$.

11-Le principe d'incertitude d'Heisenberg

Mécanique classique :

Aucune limite quant à la précision de la mesure (limite technologique = précision des appareils de mesures).

Mécanique quantique :

Il est **fondamentalement** impossible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule avec une précision infinie $\Leftrightarrow$ Principe d'incertitude d'Heisenberg.

Pour une particule se déplaçant suivant un axe x, le principe d'incertitude s'écrit :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \text{ avec } p = mv \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

(Δ : incertitude sur la mesure)

12- Equation de Schrödinger

Formalisme mathématique réalisant la connexion entre la mécanique classique : interactions électrons/électrons, électrons/noyau et la vision probabiliste : fonction d'onde de l'électron.

On sait:

Ecrire les interactions, mesurer l'énergie d'un électron

On en déduit:

La fonction décrivant l'état d'un électron : $H \psi = E \psi$ principe fondamental de la mécanique quantique

Densité de probabilité

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.
- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :
- Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} \psi^2 dV = 1$$

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence ou **densité électronique**

Fonction d'onde ψ

ψ est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : **n, l et m** : $\psi_{n,l,m}$

Exemple : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde : $\psi_{2,0,0}$