# Concours Général

## *Session de 1998 - Classe de terminale S*

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

*Durée : 5 heures*

**ÉNONCÉ**

Dans la notation, il sera tenu compte de la clarté et de la concision de la rédaction. On rappelle que toute réponse non justifiée est sans valeur.

Le but du problème, composé de quatre parties, est de présenter l'évolution historique de quelques modèles de l'atome d'hydrogène, atome le plus simple qui a suscité pourtant de nombreuses difficultés.

## L'ATOME

Du grec *atomos* : indivisible (de *a*-, préfixe privatif, et de *temnein* = "diviser")

Définition du dictionnaire : constituant fondamental de la matière dont les mouvements et les combinaisons rendent compte de l'essentiel des propriétés macroscopiques de celle-ci.

Les valeurs de quelques constantes physiques sont données ci-après :

⇒ $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s

⇒ $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m.s$^{-1}$

⇒ $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

⇒ $m = 9{,}1 \times 10^{-31}$ kg pour un électron

⇒ $\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9{,}0 \times 10^{9}$ SI

L'existence des niveaux d'énergie dans les atomes est révélée expérimentalement par l'observation des raies spectrales qu'ils émettent. Afin de rendre compte de cette propriété avant l'avènement de la mécanique quantique, divers modèles furent proposés.

## I) Les résultats expérimentaux

### A) Le spectre d'émission

Un tube à décharge est constitué par un tube de verre, de faible diamètre, muni à ses extrémités de deux électrodes métalliques. Il contient du dihydrogène sous faible pression (environ 1,5 mbar soit $1{,}5 \times 10^2$ Pa).

Une tension de quelques dizaines de kilovolts est appliquée entre les électrodes. On observe le passage d'un courant électrique tandis que le tube devient luminescent. Il est alors parcouru par un courant formé d'électrons et d'ions positifs. Ces particules effectuent des chocs inélastiques contre les molécules de dihydrogène provoquant la dissociation de certaines d'entre elles. On obtient ainsi un mélange d'électrons, d'ions, de molécules et d'atomes d'hydrogène. Ceux-ci sont excités lors des collisions et émettent en se désexcitant des radiations électromagnétiques. La décomposition de la lumière (étudiée en I.B) émise par le tube fournit le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène représenté sur la figure 1.


Figure 1

1°) Rappeler brièvement les noms des différents domaines du spectre électromagnétique et les classer le long d'un axe de longueur d'onde (λ) ou de fréquence (ν).

2°) Donner numériquement, en utilisant les unités signalées entre parenthèses, les bornes du visible en longueurs d'ondes (nm), en fréquences (Hz), en nombres d'ondes $\sigma = 1/\lambda$ ($cm^{-1}$), en énergie des photons correspondants (eV).

3°) Rappeler la relation entre l'énergie E d'un photon et "sa" fréquence $\nu$ ; en déduire la relation entre E et la longueur d'onde $\lambda$ associée au photon.

4°) Que peut-on déduire du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène concernant l'énergie du même atome ?

Comment relier les longueurs d'onde émises aux différents niveaux d'énergie de l'atome ?

5°) Interprétation du spectre d'émission

En 1890, le physicien suédois RYDBERG (1854-1919) propose une formule empirique à laquelle obéissent les longueurs d'onde $\lambda$ émises dans le visible :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

où m est un entier supérieur à 2 et $R_H$ est la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène.

Plus tard, pour interpréter les autres raies, on généralise la formule par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

où n et m sont des entiers tels que $m > n$.

a) Un spectre d'émission de l'atome d'hydrogène comprend les raies ayant les nombres d'onde ($\sigma$) suivants : 15233,0 $cm^{-1}$ ; 20564,5 $cm^{-1}$ ; 23032,3 $cm^{-1}$ ; 24372,8 $cm^{-1}$ ; 25181,1 $cm^{-1}$.

On donne la constante de Rydberg : $R_H$ = 109677,58 $cm^{-1}$ pour l'atome d'hydrogène.

Où se situe cette série ?

Calculer le nombre quantique principal n du niveau final des transitions de cette série. Connaissez vous le nom de cette série ?

b) Calculer l'énergie, en électron-volts, à fournir pour ioniser l'atome à partir de l'état correspondant au niveau qui vient d'être caractérisé à la question précédente.

c) Calculer la fréquence la plus élevée de l'onde que peut émettre l'atome d'hydrogène et la longueur d'onde correspondante. Dans quel domaine se situe ce rayonnement ?

d) Calculer, en électron-volts, l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental.

B) Observation du spectre à l'aide d'un prisme

1°) Aspect géométrique

Soit un prisme, d'angle au sommet A et d'indice n(λ), éclairé en lumière monochromatique de longueur d'onde λ. On définit conventionnellement les angles (supposés tous positifs pour des conditions normales d'utilisation) comme sur le figure 2.

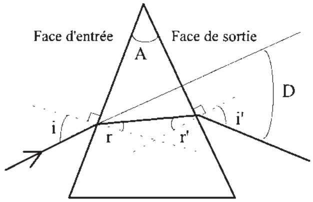

Figure 2

a) Ecrire les deux relations de Descartes et deux autres relations reliant d'une part r, r' et A et d'autre part D, i, i' et A.

b) Lorsque la longueur d'onde est fixée, n est donc fixé. On peut montrer que la courbe représentative de D en fonction de i présente un minimum pour i = i' (figure 3). Trouver une propriété géométrique du tracé du rayon lumineux au minimum de déviation.

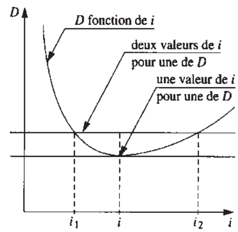

Figure 3

Déduire de ce qui précède une relation entre la valeur de la déviation minimale $D_m$, A et n.

AN : Pour une longueur d'onde donnée, on mesure $D_m = 56°$ pour $A = 60°$. En déduire la valeur de n pour cette valeur de λ. Comparer cette valeur de n à des valeurs usuelles.

2°) Aspect dispersif

Dans cette question le prisme est d'angle A donné ; il est éclairé sous une incidence i fixée. L'indice d'un verre dépend de la longueur d'onde de la lumière suivant la loi de Cauchy, $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$ où A et B sont des constantes positives qui dépendent du verre utilisé. D'après ce qui précède, D dépend de n et donc de λ. Ainsi on peut séparer des longueurs d'onde différentes.

a) Justifier la croissance de D avec n, à i et A fixés.

b) En déduire la couleur du rayon lumineux le plus dévié.

c) On a éclairé le prisme avec une fente source collimatée (objet source à l'infini) et on observe à l'infini. Comment observer une image à l'infini sur un écran à distance finie ?

La lampe utilisée est une lampe spectrale à Hydrogène. Représenter l'allure des raies du spectre visible obtenues sur cet écran, en précisant le sens de D et de λ.

## II) L'atome de Bohr

Le physicien danois Niels BOHR (1885-1962), prix Nobel en 1922, propose en 1913 un modèle pour l'atome d'hydrogène (dit "modèle de Bohr") afin de rendre compte de la quantification de l'énergie de cet atome.

### A) Modèle planétaire

C'est le modèle proposé par Rutherford en 1911 : l'électron est en orbite circulaire, de rayon r, autour d'un proton. Les deux particules sont supposées ponctuelles et sont liées par la force électrostatique.

1°) Etude du mouvement

a) On suppose le noyau (le proton) fixe au centre O d'un référentiel (R), supposé galiléen, et on étudie le mouvement de l'électron dans ce référentiel. Donner l'expression de la force, qui lie l'électron au noyau, $\vec{f}(r) = f(r)\vec{u}_r$. $\vec{u}_r$ est le vecteur directeur de la direction proton-électron ; on précisera f(r).

b) On définit l'énergie potentielle, $E_p$, de l'électron par $\frac{dE_p}{dr} = -f(r)$. En déduire l'expression de l'énergie potentielle en fonction de r. On prendra $E_p = 0$ pour r tendant vers l'infini.

c) Calculer la vitesse de l'électron en fonction de r et des constantes du problème. En déduire son énergie cinétique, $E_c$. Quelle relation y a-t-il entre son énergie cinétique et son énergie potentielle ? Quelle est la nature du mouvement de l'électron ?

d) Exprimer l'énergie mécanique totale E de l'électron. Quelle insuffisance voyez vous dans ce modèle si toutes les orbites r sont permises ?

e) On appelle moment cinétique en O de l'électron le vecteur $\vec{L} = \vec{OM} \wedge m\vec{v}$ où $\vec{v}$ est le vecteur vitesse de l'électron dans (R), M sa position à l'instant t et m sa masse.

Exprimer $\vec{L}$ en fonction de r et des constantes du problème.

2°) Stabilité

a) En électromagnétisme, un électron ayant un vecteur accélération non nul doit rayonner de l'énergie sous forme électromagnétique. L'électron rayonne-t-il dans le modèle précédent ?

b) Soit $\delta E$, la perte d'énergie par tour, supposée très petite devant E. Exprimer $\delta r$, la variation de r au cours d'un tour en fonction de $\delta E$. En déduire le sens de variation de r. Quelles nouvelles insuffisances voyez vous dans ce modèle concernant l'atome et le spectre d'émission ?

B) Les hypothèses de Bohr

- Première hypothèse : il existe des orbites privilégiées de l'électron pour lesquelles il ne rayonne pas ! Ces "états" de l'électron sont dits "stationnaires".
- Deuxième hypothèse : c'est une hypothèse de quantification. Afin de rendre compte de l'aspect discret de l'énergie de l'atome, Bohr quantifie le moment cinétique. $\|\vec{L}\| = L$ ne peut prendre que certaines valeurs : $L = n\,\hbar$ où $\hbar = h/2\pi$ et n entier positif.

1°) Etude du modèle de Bohr

a) Moyennant ces hypothèses, trouver les orbites stables $r_n$ en fonction de la plus petite, notée traditionnellement a.

AN : Calculer a en m puis nm ou en Å (où 1 Å = $10^{-10}$ m).

b) En déduire les vitesses correspondantes $v_n$. Comparer $v_n$ à c en exprimant numériquement le rapport $v_n/c$ en fonction de n. La mécanique classique que l'on a appliquée ici est-elle suffisante ?

c) Calculer l'énergie $E_n$ en fonction de n et $E_1$ l'énergie la plus basse (niveau fondamental par définition).

AN : On pose traditionnellement $E_1 = -E_0$, calculer $E_0$ en électron-volts (eV).

Représenter les 5 premiers niveaux d'énergie en portant l'énergie sur un axe vertical ascendant gradué en électron-volts.

d) Proposer une interprétation pour $E_0$.

2°) Interprétation du spectre d'émission

On confond l'énergie de l'électron précédemment calculée avec l'énergie de l'atome d'hydrogène.

a) A l'aide des résultats précédents, retrouver la formule de Rydberg générale.

b) Comparer la valeur théorique de la constante de Rydberg à la valeur expérimentale du I)

c) Représenter par des flèches entre niveaux d'énergie la série du I.A.5.a).

d) Que pensez vous de la validité de ce modèle ? Connaissez vous ses limites ?

3°) Atomes hydrogénoïdes

Ce modèle s'étend sans difficulté aux atomes hydrogénoïdes, ayant un seul électron en orbite mais Z protons dans le noyau. Donner les caractéristiques de l'ion $Li^{++}$ :

- a', le rayon de la première orbite,
- $E'_1 = -E'_0$, l'énergie de la première orbite.

Comparer ces valeurs à celles de l'atome d'hydrogène.

**III) L'atome de Sommerfeld**

Le modèle précédent est insuffisant pour étudier finement les raies spectrales émises par les atomes hydrogénoïdes en prenant en compte les effets relativistes ou les atomes polyélectroniques. Pour cela le physicien allemand Arnold SOMMERFELD (1868-1951) perfectionne en 1916 le modèle de Bohr en considérant l'éventualité d'orbites elliptiques.

Dans cette partie, on se propose seulement de retrouver des résultats en mécanique classique et pour des atomes hydrogénoïdes.

1°) Généralités sur le mouvement elliptique

On considère maintenant des systèmes hydrogénoïdes, dont le noyau, de charge + Ze, ponctuel, est fixe au centre O du référentiel (R). Ces systèmes n'ont qu'un seul électron.

On suppose dans cette partie que la trajectoire de l'électron est une ellipse de foyer O. On se place dans le plan de la trajectoire z = 0 (Oxy). On repère le point M par ses coordonnées polaires r = OM et $\theta = (\overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{OM})$.

L'équation de l'ellipse est $r = \dfrac{p}{1+\eta\cos(\theta)}$, où p est le paramètre et $\eta$ l'excentricité de l'ellipse ($-1 < \eta < 1$). Le centre de l'ellipse est noté C. Pour une ellipse $p = b^2/a$ où b est le demi petit axe et a le demi grand axe (figure 4).

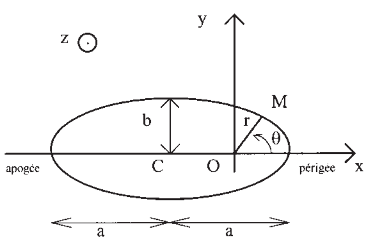

figure 4

On montre que l'énergie mécanique de l'électron s'écrit $E = \dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{(\eta^2-1)}{2p}$

a) Exprimer les valeurs extrêmes de r ($r_{max}$ = r de l'apogée = $r_a$ et $r_{min}$ = r du périgée = $r_p$, comme définis sur la figure 4) en fonction de p et $\eta$. En déduire l'expression du demi grand axe a en fonction de p et $\eta$.

b) Exprimer l'énergie mécanique E de l'électron en fonction de a, e, $\varepsilon_0$ et Z.

c) Que peut-on dire de toutes les trajectoires elliptiques de même demi grand axe a et d'excentricités variables ?

2°) Le modèle de Sommerfeld

Des considérations avancées en mécanique classique ont conduit à postuler que les règles de quantification régissant le mouvement de l'électron dans un système hydrogénoïde sont, selon Sommerfeld :

$$\frac{a-b}{a} = 1 - \frac{n_\theta}{n_r + n_\theta}$$

$$E = -Z^2 E_0 \frac{1}{\left(n_r + n_\theta\right)^2} \qquad \text{(formule de Rydberg)}$$

où $n_\theta$ est un entier non nul et $n_r$ un entier. On note $n = n_r + n_\theta$.

a) Montrer que le cas $n_r = 0$ et $Z = 1$ correspond au modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Rappeler la valeur numérique de $E_0$ et celle de a dans le cas particulier où n = 1. On notera désormais cette valeur $a_1$.

Quelles valeurs peut prendre $n_\theta$ à n fixé ?

b) On souhaite représenter graphiquement une famille de trajectoires elliptiques d'énergie donnée. Pour cela, on prendra n = 3 et Z = 1, et on précisera numériquement les valeurs de a, b, p, $\eta$, et $r_p$ (le rayon du périgée) pour chaque ellipse. Représenter ces ellipses, sur un même graphe, avec comme échelle 1 cm pour 1 Å.

c) Pour estimer le bien-fondé de l'utilisation de la mécanique classique, montrer que, si $n_r = 0$, on a :

$$\frac{v}{c} = \frac{Z\alpha}{n}.$$

Exprimer $\alpha$ en fonction des constantes fondamentales. Après avoir précisé l'unité de $\alpha$, montrer que $\alpha$ vaut environ $\frac{1}{137}$. Conclure.

## IV) L'atome et la Mécanique Quantique

Malgré ses succès remarquables, le modèle de Bohr puis celui de Sommerfeld sont basés sur des hypothèses "sympathiques" qui postulent la quantification mais ne la justifient pas. L'application de la *Mécanique Quantique* retrouve et améliore l'accord avec l'expérience sur des concepts radicalement différents.

Il s'agit d'une description probabiliste de la matière à l'échelle atomique. On ne peut connaître que la probabilité qu'ont les paramètres d'un système de prendre des valeurs données à un instant donné et l'évolution de cette probabilité dans le temps.

### A) Dualité onde corpuscule

#### 1°) La lumière

a) La lumière est une onde électromagnétique : rappeler la relation entre sa fréquence $\nu$ et sa longueur d'onde $\lambda$ (dans le vide).

b) Connaissez vous des expériences historiques qui prouvent le caractère ondulatoire de la lumière ? Donner des noms de physiciens mêlés à ces expériences.

c) La lumière présente un aspect corpusculaire, les particules associées sont les photons. Rappeler la relation entre l'énergie d'un photon et sa fréquence $\nu$. La quantité de mouvement p d'un photon et sa fréquence $\nu$ sont reliés par $p = \dfrac{h\nu}{c}$ . Préciser la relation entre la quantité de mouvement p d'un photon et sa longueur d'onde associée $\lambda$.

d) Connaissez vous des expériences historiques qui prouvent le caractère corpusculaire de la lumière ? Donner des noms de physiciens mêlés à ces expériences.

On admet que la probabilité de présence du photon en un point et à un instant donné est proportionnelle au carré du module de l'amplitude de l'onde électromagnétique associée en ce point au même instant.

#### 2°) La matière

a) Le Physicien français Louis DE BROGLIE (1892-1987) est à l'origine, en 1923, de la mécanique ondulatoire. Il associe une onde à toute particule d'énergie E et de quantité de mouvement p.

Donner, par analogie avec le photon, la relation entre la longueur d'onde associée $\lambda$ et la quantité de mouvement p de la particule (dite relation de De Broglie) et la relation entre la fréquence de l'onde associée $\nu$ et son énergie E.

Connaissez vous l'expérience qui a mis en évidence la nature ondulatoire des électrons en 1927 ?

b) Ordre de grandeur : calculer $\lambda$ (dans une unité appropriée) pour :

- un électron accéléré sous une tension de 100 V
- un camion de 30 tonnes roulant à 72 km/h

Le phénomène de diffraction à travers une ouverture, de dimension caractéristique d, n'apparaît que lorsque d est de l'ordre de grandeur de $\lambda$. Que déduisez vous des valeurs numériques précédentes.

De la même manière que pour le photon, le carré du module de l'amplitude de l'onde associée indique la probabilité de présence de la particule.

B) Quantification de l'énergie des atomes

1°) Généralités sur les fonctions d'ondes

On restreint l'étude des mouvements de particules à une dimension. A toute particule, on associe une onde caractérisée par sa *fonction d'onde* $\psi(x, t)$ à valeur complexe. La probabilité de présence élémentaire dP de la particule sur un petit segment dx centré sur M(x) à l'instant t est donnée par $dP = |\psi(x, t)|^2 dx$.

dP/dx est la densité linéique de probabilité de présence, notée p(x,t).

Etant certain de trouver la particule partout, on écrit une condition classique de normalisation à tout instant : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1$.

Soit une particule contrainte de se déplacer sur un axe Ox et soit $\psi(x, t)$ sa fonction d'onde. On donne la représentation de $|\psi(x, t)|^2$ en fonction de x sur la figure 5.

Proposer une interprétation pour $x_0$ et $\Delta x$.

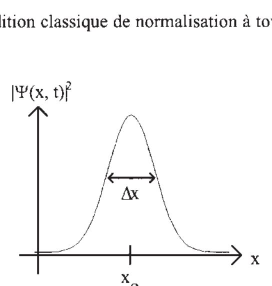

Figure 5

2°) Exemple : particule piégée dans un puits de potentiel infini

L'évolution dans le temps de $\psi(x, t)$ est donnée en général par l'équation de Schrödinger. Souvent on est amené à chercher des solutions stationnaires de cette équation, c'est à dire des fonctions $\psi(x)$ indépendantes du temps.

Dans ce cas l'équation de Schrödinger se réduit à $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + E_p(x).\psi(x) = E\psi(x)$ où E est l'énergie de la particule correspondant à la fonction d'onde $\psi(x)$.

Soit une particule piégée de masse m. Elle se déplace sur le segment [0, a] de l'axe Ox. L'énergie potentielle de cette particule est représentée ci-après sur la figure 6.

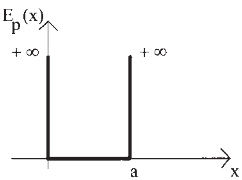


Figure 6

On cherche les solutions stationnaires $\psi(x)$ de l'équation de Schrödinger.

a) Pourquoi la fonction d'onde $\psi$ est-elle nulle en $x = 0$ et en $x = a$ ?

b) Ecrire l'équation différentielle à laquelle obéit $\psi$ pour $0 \leq x \leq a$.

c) De a) et b) déduire que la condition $E \leq 0$ est absurde. Montrer que E est quantifiée.

d) Montrer que les fonctions d'onde représentant les états de la particule sont de la forme $\psi_n(x) = A_n \sin(k_n x)$.

Déterminer $k_n$ et de même, en utilisant la condition de normalisation, déterminer $A_n$.

e) Représenter les niveaux d'énergie.

f) Représenter les densités linéiques de probabilité de présence pour n =1, 2 et 3. Commenter.

g) Pourrait-on utiliser ce modèle pour décrire l'atome d'hydrogène ?

En fait, la solution stationnaire de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène (avec le potentiel $E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$ conduit aux énergies suivantes $E = -E_0/n^2$ où n est un entier positif et $E_0$ l'énergie calculée en II.B.c). Qu'en pensez vous ?