

1. Introduction au cours d'atomistique CH100

ATOMES & MOLECULES

Il s'agit d'un cours de chimie qui s'intéresse à la structure de la matière. Cette dernière présente sous trois états physiques possibles –solide, liquide ou gaz– est toujours constituée de petites entités de base appelées des *atomes*. Ces atomes en nombre limité (environ une centaine connue) bien que de très petite taille ne sont pas les composants élémentaires de la matière, étant eux-mêmes composés d'un ensemble de *particules*.

Dans l'atome, les particules sont des *neutrons*, des *protons* et des *électrons*. Elles diffèrent par leur charge électrique et par leur masse.

	<i>masse (en kg)</i>	<i>charge électrique</i>
<i>électron</i>	$0,911 \cdot 10^{-30}$	- e
<i>neutron</i>	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
<i>proton</i>	$1,673 \cdot 10^{-27}$	+ e

$$e = \text{charge élémentaire} \\ = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C (Coulomb)}$$

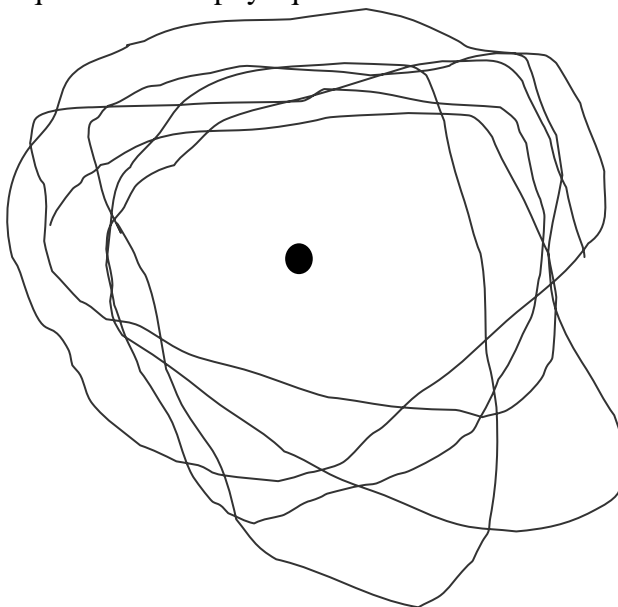
On constate que les particules dites élémentaires sont toutes très légères, mais que la masse des protons et des neutrons est de trois ordres de grandeur plus élevée que la masse de l'électron. Une comparaison à l'échelle macroscopique reviendrait à considérer des objets d'un kilo (les électrons) et des objets (les neutrons ou les protons) de 10^3 kg soit 1 tonne. On voit immédiatement dans une première approximation que la masse des électrons est négligeable devant la masse des protons et des neutrons.

Du point de vue des charges électriques, le neutron est une particule neutre tandis que les protons et les électrons portent une charge élémentaire exprimée en Coulomb, respectivement positive et négative. Ceci impose qu'un atome qui est une espèce globalement neutre contient autant de protons que d'électrons. On définit ainsi *le numéro atomique* noté Z d'un atome, c'est le nombre de protons que possède cet atome.

A noter qu'il n'est pas indifférent de définir le numéro atomique par rapport au nombre de protons et non par rapport au nombre d'électrons, car pour *un ion simple*, les deux valeurs ne sont pas égales. Signalons également qu'un cation simple M^{n+} provient d'un atome qui a

perdu un ou plusieurs électrons (n entier) et qu'un anion simple X^{n-} provient d'un atome qui a gagné un ou plusieurs électrons (n entier). Un ion est ainsi une entité qui porte un nombre entier de fois la charge élémentaire e , soit positive pour les cations, soit négative pour les anions. Les notations Ca^{2+} ou Cl^- par exemple, ne sont que des simplifications d'écriture ; le $+2$ ou le $-$ ne sont pas les charges réelles portées par les ions, mais le nombre et le signe de charges élémentaires soit $2 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

En 1911, Rutherford proposa un modèle de structure de l'atome (*voir schéma*) dans lequel les neutrons et les protons formaient *le noyau (cercle noir)* de l'atome autour duquel gravitaient les électrons. Ce modèle bien que très imparfait introduit une dichotomie dans l'atome entre le noyau dont l'étude est l'objet de la physique nucléaire, et les électrons qui font l'objet de l'atomistique en chimie physique.



Dans ce modèle, la masse de l'atome est concentrée dans son noyau définissant ainsi *le nombre de masse* noté A qui est le nombre total de protons et de neutrons, alors que la taille de l'atome est imposée par la position des électrons autour du noyau. Définir la taille d'un atome est un problème compliqué puisqu'il nécessite d'abord de connaître la géométrie de l'atome. Nous verrons plus tard qu'il est complexe de répondre à cette question. Dès lors, nous ferons appel à une approximation : l'atome sera assimilé à un objet sphérique et sa taille définie par son *rayon atomique*. Il est possible expérimentalement (expériences de diffraction, spectroscopies) de mesurer des distances inter-atomiques, ces distances seront considérées comme résultant de la disposition tangente de deux atomes sphériques et la distance entre ces atomes correspond alors à la somme de leurs rayons. L'unité de grandeur utilisée pour décrire

la taille des atomes est l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et les rayons atomiques sont de l'ordre de quelques dixièmes à environ $1,5 \text{ \AA}$.

Dans l'atome, le rapport entre la taille globale de l'atome et la taille du noyau est approximativement de cinq ordres de grandeurs. A l'échelle macroscopique, si le noyau est assimilé à une sphère de rayon 1 m , alors la taille de l'atome est de 10^5 m ce qui signifie que les électrons les plus externes sont à 100 km du noyau. On voit ainsi que la taille du noyau est négligeable devant la taille globale de l'atome. On effectue d'ailleurs souvent l'approximation suivante pour décrire un atome : le noyau est considéré comme un objet ponctuel immobile contenant la masse de l'atome sur lequel est centré son nuage électronique. Cette description est notamment utilisée par la théorie de la diffraction.

On définit *un nucléide* par un couple de valeur (Z, A) . Son écriture complète est ${}_Z^A X$ où X est le symbole chimique (une lettre ou deux) lié au nom de l'élément considéré (ex : Na pour le sodium, H pour l'hydrogène...), A et Z respectivement son nombre de masse et son numéro atomique.

Un *élément chimique* est l'ensemble des nucléides possédant le même numéro atomique Z .

Les *isotopes* sont des nucléides qui appartiennent au même élément (même Z), mais leurs nombres de masses A diffèrent. Leurs noyaux ne contiennent donc pas le même nombre de neutrons N ($N = A - Z$).

Exemples : ${}_6^{12}\text{C}$ et ${}_6^{14}\text{C}$ sont deux isotopes de l'élément carbone, chacun possède 6 protons dans son noyau accompagnés pour l'un de 6 neutrons et pour l'autre de 8 neutrons.

Les éléments naturels sont pratiquement toujours un mélange d'isotopes, certains sont stables, d'autres sont instables et radioactifs. La fraction massique ou molaire de chaque isotope dans le mélange s'appelle *l'abondance naturelle*, elle est invariable pour tous les isotopes d'un élément.

Exemples : ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$ (deutérium) et ${}_1^3\text{H}$ (tritium) sont les trois isotopes naturels de l'élément hydrogène. Les deux premiers sont stables, le tritium est radioactif. Leurs abondances naturelles (en masse) sont égales à 99,985 %, 0,015 % et 10^{-7} %.

La chimie est une science expérimentale, elle se pratique au laboratoire. Or les grandeurs qui définissent les atomes, tant leurs masses que leurs tailles, ne sont pas à l'échelle

macroscopique. Pour passer de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique (et vice versa), nous utiliserons un opérateur appelé *nombre d'Avogadro* ; il correspond au nombre d'atomes contenus dans 12 grammes de l'isotope du carbone $^{12}_6\text{C}$. Ce nombre égal à $6,022 \cdot 10^{23}$ définit *la mole*. Une mole correspondra toujours à $6,022 \cdot 10^{23}$ entités quelle que soit cette entité (atomes, ions particules, molécules...). Par exemple, la masse molaire d'une mole de carbone $^{12}_6\text{C}$ est égale à 12 grammes, c'est la masse non pas d'un atome de carbone, mais de $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes. On se rend tout de suite compte que cette grandeur masse molaire est macroscopique. A noter que la masse molaire d'un atome est la moyenne pondérée par leurs abondances naturelles de tous ses isotopes. Enfin, il faut remarquer que le nombre d'Avogadro possède une unité, il est exprimé en mol^{-1} .

Pour finir ce chapitre de généralités, rappelons qu'à partir des atomes, il est possible de construire des molécules qui sont des édifices polyatomiques dans lesquels les atomes forment des liaisons chimiques par mise en commun d'électrons. L'atomistique pour un chimiste se résumera donc essentiellement à deux choses : connaître la position (nous verrons dans quelle mesure c'est possible) et l'énergie des électrons des atomes.

BIBLIOGRAPHIE

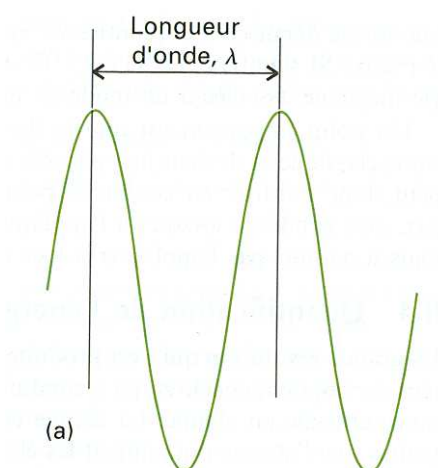
- *Chimie Physique*, Peter W. Atkins, De Boeck Université.
- *Précis de Chimie, Atomistique et structures*, J. Mesplède et J. L. Queyrel, Bréal.
- *Atomistique et structure de la matière*, R. Barlet, Dunod.
- *Structure électronique des molécules, 1. De l'atome aux molécules simples*, Y. Jean et F. Volatron, Ediscience.

FAITS EXPERIMENTAUX & MODELE DE BOHR

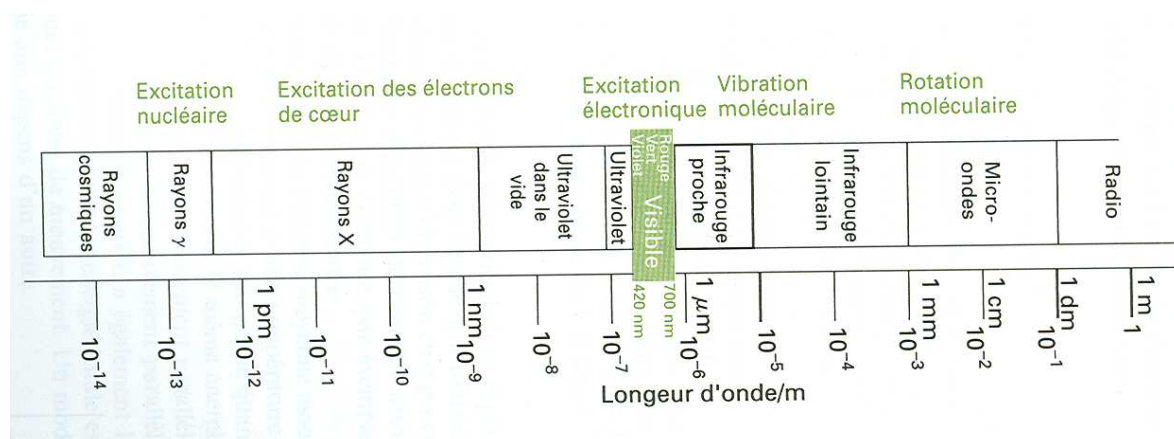
Les différents modèles structuraux de l'atome ne sont pas sortis sans raison de l'imagination pure de quelques savants illuminés, mais ont été proposés pour essayer d'expliquer un certain nombre d'observations expérimentales dont l'interprétation nécessitait de comprendre le mode d'organisation intime de la matière. Un bon nombre de ces expériences résulte du comportement de la matière soumise à une radiation électromagnétique. C'est pourquoi, nous commencerons par rappeler les caractéristiques principales des ondes électromagnétiques avant d'aborder des faits expérimentaux puis de décrire le premier modèle structural de l'atome qui en découle.

I – Les rayonnements électromagnétiques : définitions

Un *champ électromagnétique* se propage dans le vide sous la forme d'une *onde sinusoïdale* à la vitesse de la lumière $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Cette onde est caractérisée par sa *longueur d'onde* λ qui correspond à la distance entre deux maximums successifs (voir schéma), ou sa *fréquence* ν exprimée en Hertz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$), ces deux grandeurs étant liées par la relation $\lambda.\nu = c$.



L'unité de la longueur d'onde est une unité de longueur qui peut varier du km pour les ondes radio au picomètre ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) pour les rayons X et les rayons γ , le domaine des ondes électromagnétiques étant très large (figure).



A noter que l'étendue de la lumière visible constitue une toute petite partie de ce large domaine.

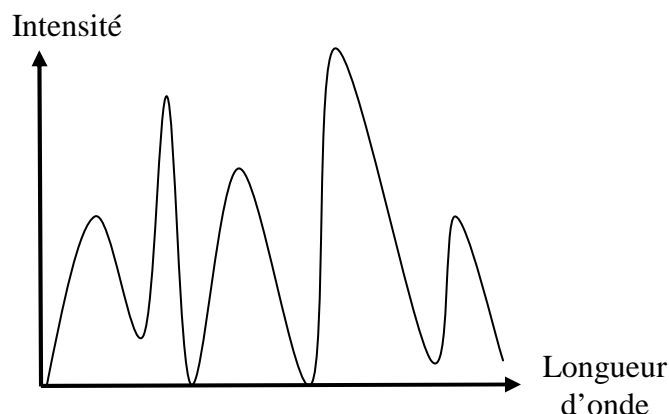
Enfin, un rayonnement électromagnétique est parfois caractérisé par son *nombre d'onde* $\bar{\nu}$ qui correspond à l'inverse de sa longueur d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Il exprime le nombre de longueurs d'onde complètes sur un intervalle de distance donné (par exemple $\bar{\nu} = 5\text{mm}^{-1}$ signifie qu'il y a 5 longueurs d'onde complètes dans 1 mm).

Par définition, un champ électromagnétique possède deux composantes : une composante électrique qui interagit avec les particules chargées et une composante magnétique qui n'interagit qu'avec les particules chargées en mouvement.

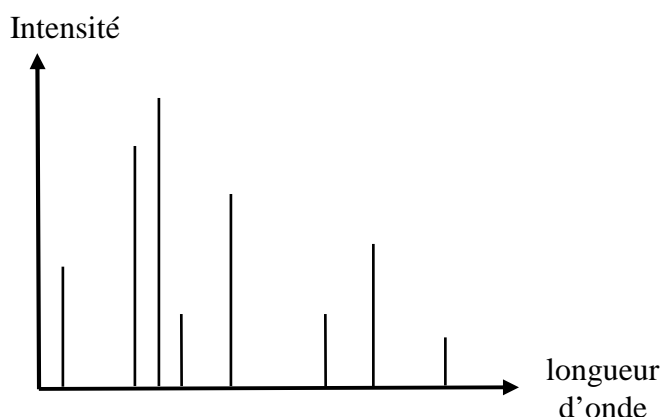
L'énergie d'un rayonnement électromagnétique est transportée sous la forme de corpuscules appelés *des photons*, chacun ayant une énergie $E = h \cdot \nu$ où h correspond à la constante de Planck ($h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$). La fréquence étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, on voit que plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du rayonnement est forte : $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$. C'est pourquoi, l'énergie des rayons X et des rayons γ est très importante, ces rayonnements sont très pénétrants et dangereux pour la santé. En revanche, l'intensité d'un rayonnement lumineux est liée au nombre de photons transmis : plus il y a de photons, plus l'intensité lumineuse est forte, mais l'énergie transportée par chaque photon reste la même.

Le *spectre d'un rayonnement* est un graphe $I = f(\lambda)$. Il indique pour un rayonnement donné toutes les longueurs d'onde qu'il contient et leurs intensités associées. Un rayonnement peut être *monochromatique* s'il ne contient qu'une unique longueur d'onde, auquel cas son spectre est très simple, sinon il est *polychromatique*. Dans ce dernier cas, deux types de

spectres sont envisageables. Le *spectre* est *continu* s'il contient toutes les longueurs d'onde possibles dans un domaine déterminé, c'est le cas de la lumière visible.



S'il ne contient qu'un certain nombre de valeurs discrètes de longueurs d'onde, alors le spectre est discontinu, on parle de *spectre de raies*. C'est le cas de la bande radio par exemple.



Enfin, il existe des *interactions entre le rayonnement et la matière*. Elles sont de deux types : soit il y a *absorption* de l'énergie transmise à la matière par un rayonnement, soit la matière peut céder de l'énergie sous la forme d'un rayonnement, on parle alors d'*émission*. Dans la première catégorie, citons l'échauffement d'un corps sous l'action du rayonnement solaire, dans la seconde l'émission de lumière par une flamme. Envisageable dans les deux cas, la transmission d'onde et la réception par des antennes (télévision, radio, radars...).

II – Quelques faits expérimentaux

1°/ L'effet photoélectrique

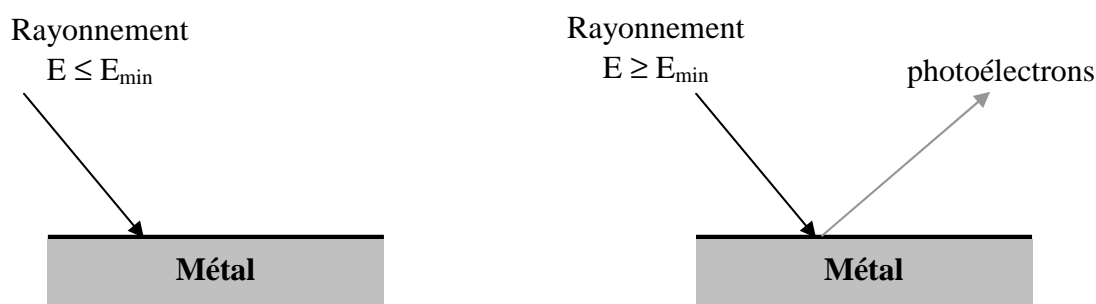
Il s'agit de l'émission d'électrons (appelés photoélectrons) par un métal soumis à rayonnement. Einstein a montré en 1905 que l'énergie cinétique des électrons émis dépendait de la fréquence du rayonnement lumineux et non de son intensité. En deçà d'un certain seuil de fréquence caractéristique du type de métal étudié, il n'y a pas d'effet photoélectrique et au-

delà de cette valeur, l'énergie cinétique des photoélectrons est proportionnelle à la fréquence du rayonnement. Cette observation expérimentale est en contradiction avec l'aspect ondulatoire des ondes lumineuses qui suppose que le métal exposé accumule l'énergie reçue et finisse à un moment donné par éjecter un ou des électrons. Einstein fit l'hypothèse que l'énergie d'un rayonnement électromagnétique est quantifiée, elle est transportée sous la forme de corpuscules -les photons- d'énergie $E = h\nu$.

Les électrons du métal possèdent une certaine énergie de liaison, et lorsqu'ils sont émis, leur énergie cinétique est égale à $(E_{\text{photon}} - E_{\text{liaison}})$. Cette énergie est non nulle dès lors que

$$E_{\text{photon}} \geq E_{\text{liaison}}, \text{ soit sous une valeur limite de longueur d'onde } \lambda \leq \frac{h.c}{E_{\text{liaison}}}.$$

L'intensité lumineuse est liée au nombre de photons, plus il y a de photons d'énergie convenable, plus il y aura de photoélectrons, mais si les photons transportent une énergie trop faible correspondant à une longueur d'onde trop grande, alors même s'ils sont nombreux, l'effet photoélectrique ne sera pas observé.



2°/ La spectroscopie atomique

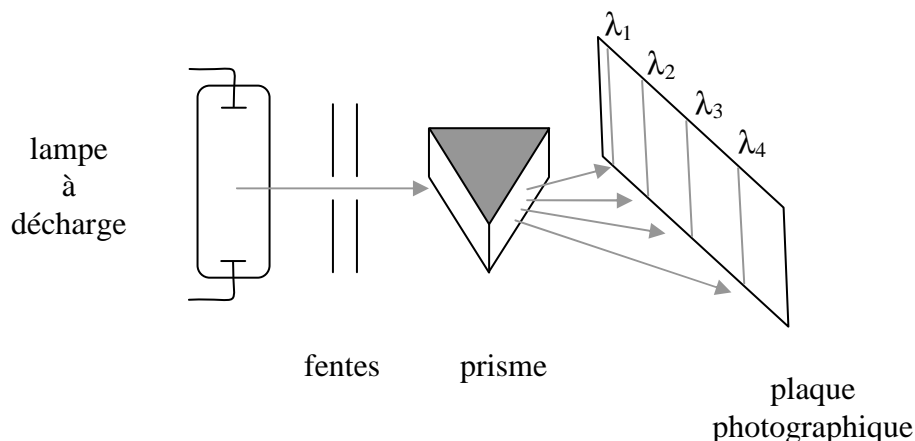
a – le phénomène

La spectroscopie étudie l'absorption et/ou l'émission de rayonnements électromagnétiques par la matière. Dans le cas des atomes, on parle de spectroscopie atomique d'émission ou d'absorption.

Au repos en dehors de toute excitation, la matière est dans l'*état fondamental* d'énergie, c'est-à-dire dans son état de plus bas niveau d'énergie. C'est un état stable. Soumise à un rayonnement, la matière reçoit de l'énergie et passe dans un *état excité*, c'est-à-dire un état d'énergie supérieure à l'état fondamental. Cet état est instable, et la matière recouvre son état fondamental en émettant un rayonnement (spectroscopie d'émission).

L'excitation de la matière peut s'effectuer par chauffage ou sous l'action d'une décharge électrique. Le rayonnement émis est décomposé par un prisme ou analysé par un spectromètre.

Le spectre d'émission est toujours un spectre de raies et les longueurs d'onde ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \dots$) des raies d'émission sont caractéristiques des atomes excités.



La spectroscopie atomique est une méthode d'analyse usuelle en chimie analytique.

b – interprétation et analyse

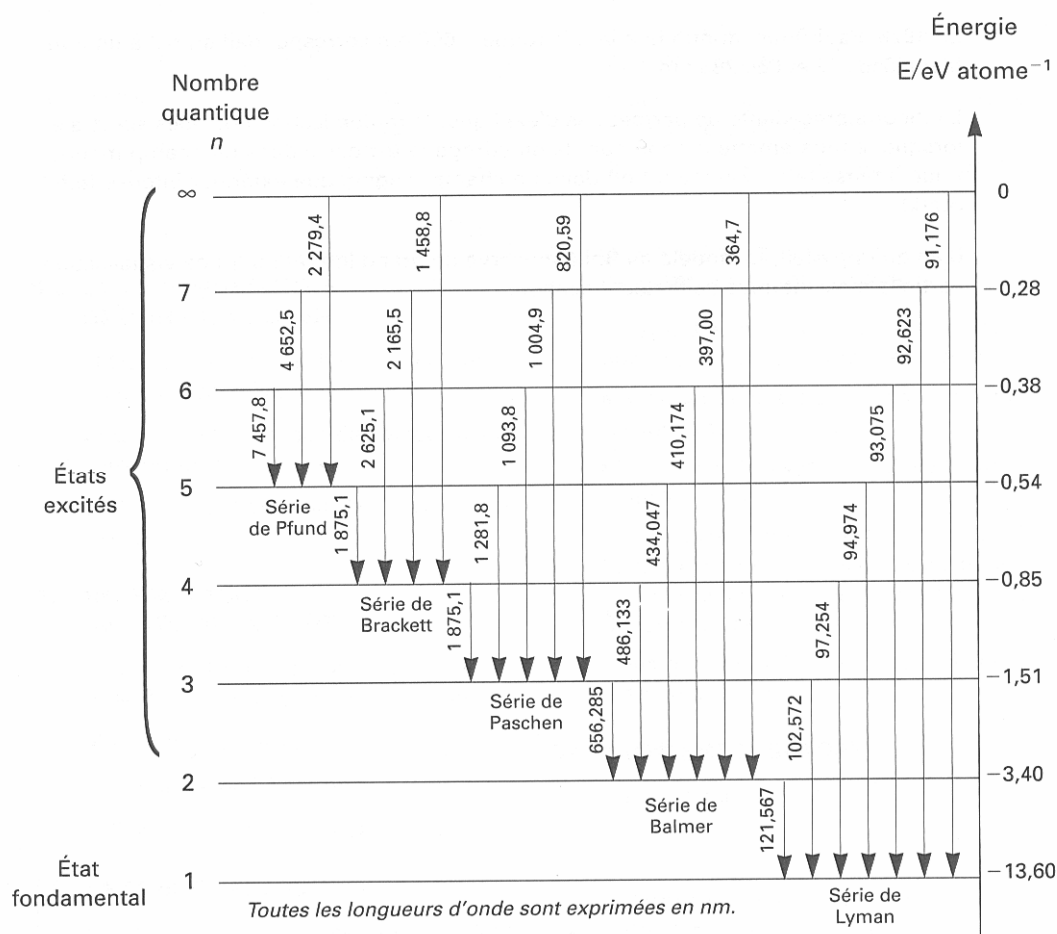
Les atomes dans un état excité, retrouvent leur état fondamental d'énergie en émettant des rayonnements de longueur d'onde donnée ce qui correspond à des niveaux d'énergie déterminés. Il n'y a pas restitution continue de l'énergie, ceci correspondrait à un spectre continu et non à un spectre de raies. De plus, le spectre de raies obtenu est unique à chaque atome. On en déduit que les atomes ne peuvent prendre que des niveaux d'énergie déterminés propres à chaque type d'atome, on parle de *quantification de l'énergie* des atomes.

Initialement, ne disposant pas de modèle structural de l'atome, il a été cherché empiriquement une formule mathématique permettant de retrouver toute la série de raies d'émission (les valeurs des longueurs d'onde). Ce travail a été mené à bien avec l'atome d'hydrogène et étendu à toutes les *espèces hydrogénoïdes*. On appelle hydrogénoïde toute espèce monoélectronique ; par exemple les cations ${}^3\text{Li}^{2+}$ ou ${}^2\text{He}^+$ qui ne possèdent qu'un seul électron, mais dont le numéro atomique est différent de l'unité. Leurs spectres d'émission

s'analysent grâce à l'équation suivante : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ où n et p sont des entiers

positifs non nuls avec $p > n$, et $R_{\infty} = 109737 \text{ cm}^{-1}$ la constante de Rydberg.

Pour l'atome d'hydrogène (voir schéma) sont décrites diverses séries de raies : la série de Lyman ($n = 1, p > 1$), la série de Balmer ($n = 2, p > 2$), la série de Paschen ($n = 3, p > 3$), la série de Brackett ($n = 4, p > 4$) et la série de Pfund ($n = 5, p > 5$).



A noter que l'équation ci-dessus peut être affinée en remplaçant la constante de Rydberg par l'expression $R_X = R_\infty \cdot \left(\frac{m_X}{m_e + m_X} \right)$ où m_X et m_e sont respectivement les masses atomiques du nucléide X et la masse de l'électron. Ainsi des isotopes d'un même atome ne fournissent pas exactement le même spectre d'émission.

II – Le modèle de l'atome d'hydrogène selon Bohr

1°/ Description

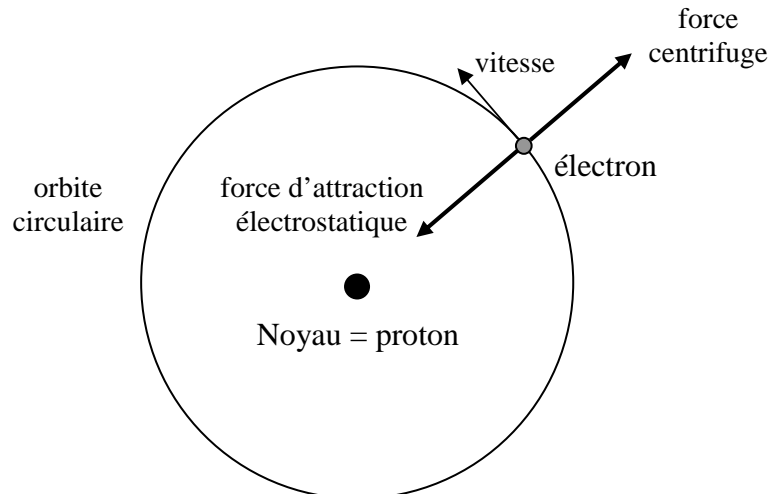
Le premier atome étudié a été l'atome d'hydrogène ^1_1H puisqu'il s'agit du cas le plus simple qui soit avec un noyau constitué d'un unique proton autour duquel gravite un unique électron.

Niels Bohr -un physicien Danois- a proposé en 1913 un *modèle gravitationnel* issu d'un calcul de *mécanique classique*. Il supposait que l'électron était en mouvement sur une orbite circulaire de rayon r centrée sur un noyau immobile. Dans ces conditions, l'électron est

soumis à deux forces antagonistes : la force centrifuge qui tend à l'éjecter de son orbite, et la force d'attraction électrostatique qui l'attire vers le noyau. La condition de stabilité de

l'électron sur son orbite s'écrit : $\vec{F}_{\text{centrifuge}} = -\vec{F}_{\text{attraction}}$ soit $\frac{m_e \cdot v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$ où les constantes

m_e , e et ϵ_0 sont respectivement la masse de l'électron, sa charge et la permittivité du vide.



La condition de stabilité s'écrit : $m_e \cdot v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

L'énergie totale de l'atome est la somme de l'énergie cinétique de l'électron en mouvement et de l'énergie potentielle du couple électron/proton,

$$\text{soit } E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e v^2 \quad \text{et} \quad E_P = \int F_{A.E} \cdot dr = \int \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \right) \cdot dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

$$E_{\text{TOTALE}} = E_C + E_P = E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

On constate : (i) plus le rayon de l'orbite est grand, plus l'énergie est forte ; autrement dit, plus l'électron est loin du noyau, plus l'énergie de l'atome est importante,

(ii) l'énergie varie de façon continue avec le rayon de l'orbite, ce qui est en désaccord avec la quantification de l'énergie de l'atome mise en évidence par les résultats de spectroscopie.

Cette première ébauche de modèle doit donc être améliorée en introduisant le concept de quantification. La *condition de quantification* appliquée est la suivante : le moment

angulaire de l'électron est quantifié, il ne peut prendre que des valeurs entières de la grandeur $h/2\pi$ (h = constante de Planck) soit $m_e \cdot v \cdot r = n \cdot \left(\frac{h}{2\pi} \right)$ avec n entier positif non nul.

Il en résulte que $v = n \cdot \left(\frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r} \right)$ qui, introduit dans la condition de stabilité, fournit

$$\text{l'expression } m_e \cdot \left[n \cdot \left(\frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r} \right) \right]^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}, \quad \text{soit } r = n^2 \cdot \left(\frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \right)$$

ou $r(n) = n^2 \cdot a_0$ avec a_0 rayon de la première orbite de Bohr égal à 0,53 Å (et n entier > 0).

L'électron ne peut donc occuper que quelques orbites de rayon donné centrées sur le noyau.

On montre facilement qu'à chaque orbite correspond un niveau d'énergie donné de l'atome

$$\text{puisque } E_{\text{TOTALE}} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \text{ avec } r = n^2 \cdot \left(\frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \right)$$

$$\text{soit } E_{\text{TOTALE}} = -\frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \times \left(\frac{\pi \cdot m_e \cdot e^2}{h^2 \cdot \epsilon_0} \right) \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^2} \times \left(-\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \right)$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, on trouve que l'énergie totale

$$\text{s'exprime : } E_{\text{TOTALE}} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ e.V avec } n \text{ entier positif non nul et } 1 \text{ e.V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène se résume donc à un électron gravitant sur des orbites circulaires centrées sur le noyau. Ces orbites ne peuvent prendre que des valeurs déterminées de rayon, et à chacune est associée une valeur d'énergie. On remarque que le plus bas niveau d'énergie -l'état fondamental- correspond à la plus faible valeur possible de n soit $n = 1$. Les autres valeurs de n décrivent des états excités. Quand n devient très grand, l'électron s'éloigne très fortement du noyau, il n'est plus sensible à l'attraction électrostatique du proton ce qui correspond alors à un état ionisé.

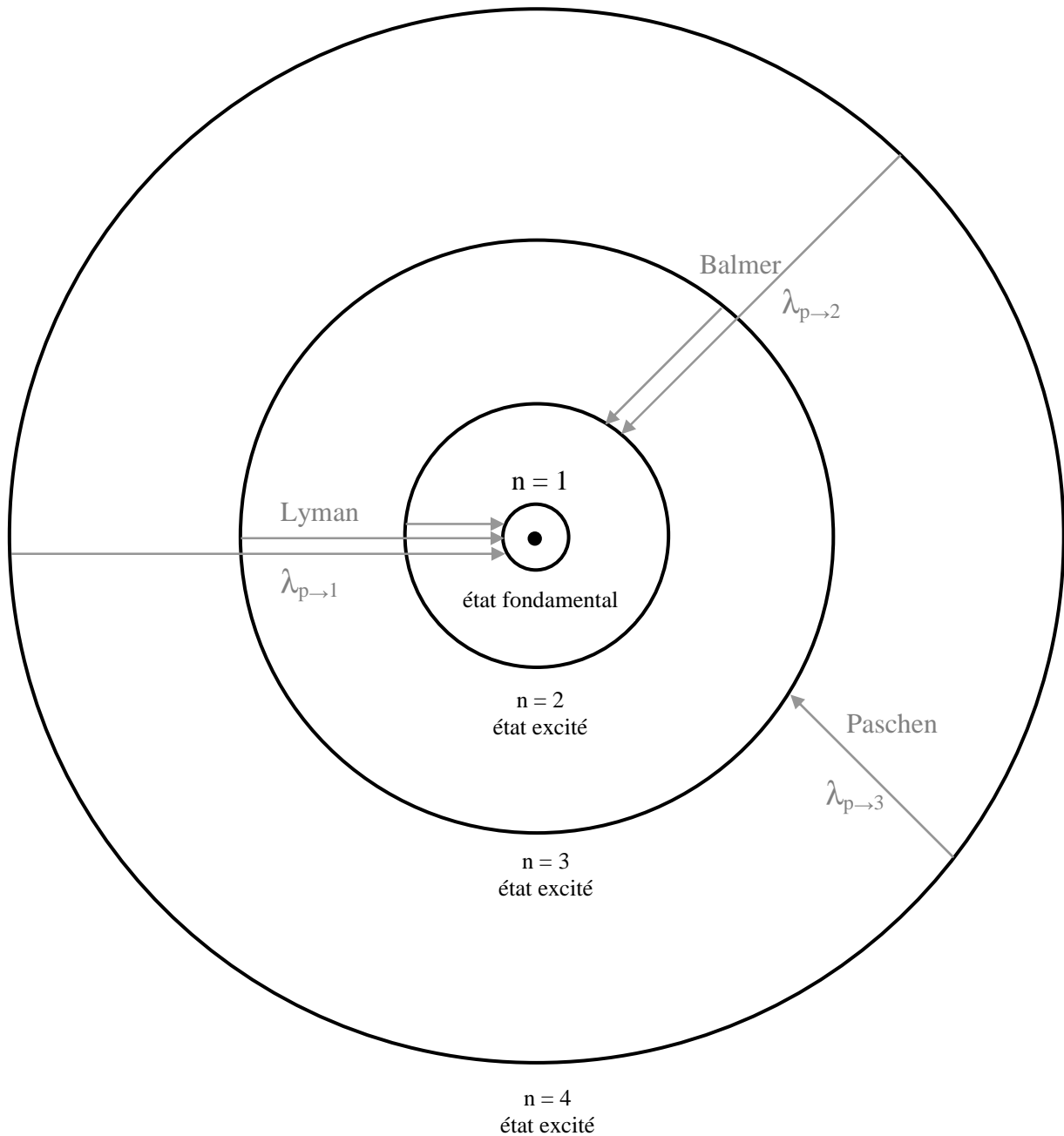
Le modèle de Bohr peut être étendu aux espèces hydrogénoïdes, il suffit de multiplier les

$$\text{valeurs d'énergie par le carré du numéro atomique, soit } E_{\text{TOTALE}} = -\frac{13,6}{n^2} \times Z^2 \text{ (e.V)}$$

2*/ Qualités et insuffisances du modèle de Bohr

La principale qualité de ce modèle réside dans sa simplicité, de plus il permet d'interpréter facilement les propriétés spectroscopiques des espèces hydrogénoïdes. En effet, les raies observées sur les spectres correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie. A

l'état fondamental, l'électron se situe sur l'orbite correspondant à $n = 1$. En recevant de l'énergie, l'électron passe sur des orbites plus éloignées du noyau de valeurs de n supérieures à 1, c'est-à-dire des états excités. Ensuite, l'atome retrouve son état fondamental en émettant des rayonnements dont l'énergie correspond à des différences de niveau entre orbites différentes : soit des transitions d'un état excité vers l'état fondamental, soit des transitions entre états excités (ce qui explique les différentes séries de raies observées sur le spectre de l'hydrogène).



Mathématiquement, on écrit $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, soit $\lambda_{p \rightarrow n} = \frac{h \cdot c}{(E_{(p)} - E_{(n)})}$

En revanche, les insuffisances du modèle de Bohr sont nombreuses. Il n'explique pas les propriétés spectroscopiques des atomes polyélectroniques qui constituent l'écrasante majorité des espèces. Il n'explique pas non plus certains effets particuliers tel l'effet Zeemann qui consiste en un dédoublement des raies lorsque l'échantillon émetteur est placé dans un champ magnétique.

Enfin, d'un point de vue géométrique, sa forme circulaire plane n'est pas en accord avec la réalité.