

# Modèles de l'atome

Niveau : L3

Prérequis : forces centrales, électromagnétisme, bases de la mécanique quantique, équation de Schrödinger, harmoniques sphériques

## Introduction

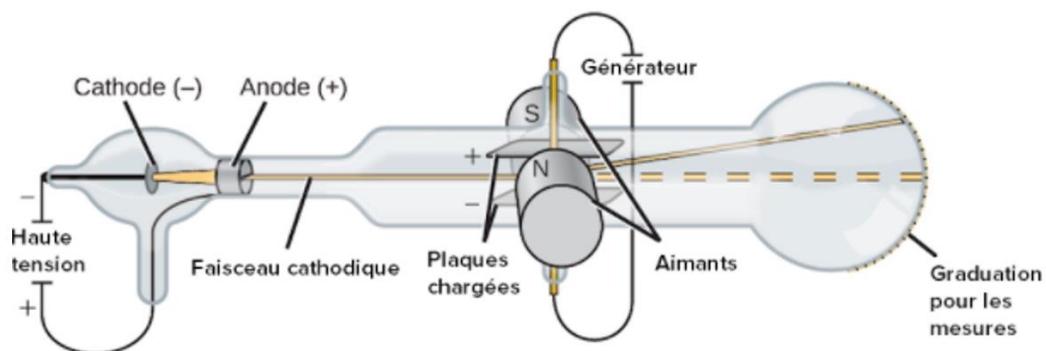
Aujourd'hui l'atome et ses propriétés, notamment son rôle dans les propriétés chimiques des espèces, sont bien connus. Mais ça n'a pas toujours été le cas et de nombreux points de vue et modèles de l'atome se sont succédé, c'est ce à quoi nous allons nous intéresser dans cette leçon.

## I Modèles classiques de l'atome

### 1) Historique

Le mot « atome » vient du grec « atomos » qui signifie insécable. Dès l'Antiquité, les philosophes Leucippe et son disciple Démocrite soutiennent l'idée selon laquelle la matière est composée de « grains » indivisibles. Plus tard, les découvertes scientifiques leur donneront tort, les atomes étant constitués d'électrons (découverts par Thomson en 1897) et d'un noyau, lui-même constitué de protons et de neutrons, eux-mêmes constitués de quarks...

#### • Découverte de l'électron par Thompson (1897)



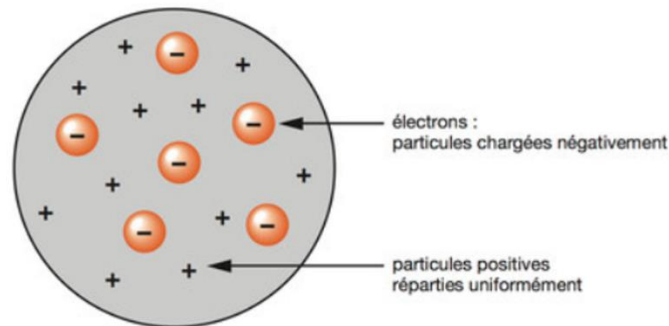
Le premier modèle atomique à base scientifique est le modèle de Dalton (1803-1807), basé sur plusieurs énoncés :

- La matière est constituée d'atomes insécables et indestructibles
- Les atomes d'un même élément sont égaux entre eux, ont la même masse, les mêmes dimensions, les mêmes propriétés. Les atomes de différents éléments ont des masses différentes
- Les atomes restent indivisibles, même lorsqu'ils se combinent lors de réactions chimiques
- Les atomes de différents éléments peuvent se combiner dans des proportions diverses pour former d'autres composés

Ce modèle comporte toutefois des lacunes : il ne peut expliquer les régularités périodiques des propriétés des éléments chimiques tel qu'elles apparaissent dans le tableau périodique des éléments, et les atomes ne sont finalement pas indivisibles (expérience rayons cathodiques).

En 1903, Thomson propose un modèle : les électrons sont plongés dans une « soupe » de charge positive dans laquelle ils sont libres de tourner. Peu avant le modèle de Thomson, en 1901, Perrin avait introduit un modèle planétaire de l'atome, d'abord écarté au profit du modèle de Thomson, puis repris par Rutherford en 1911.

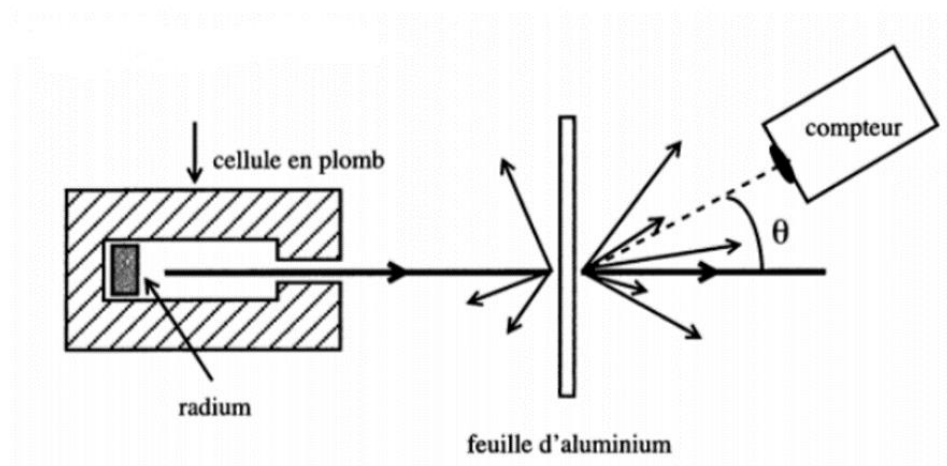
- Modèle atomique de Thomson (1903)

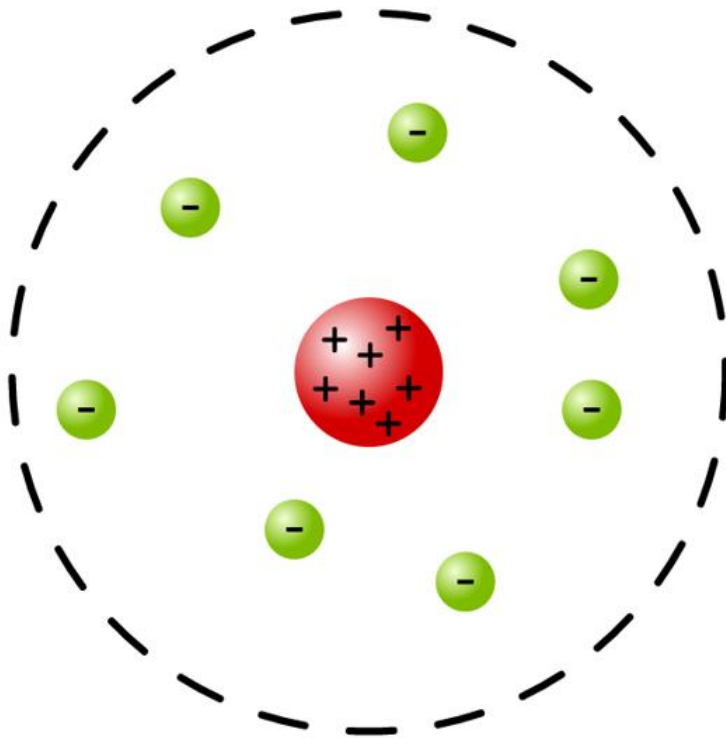
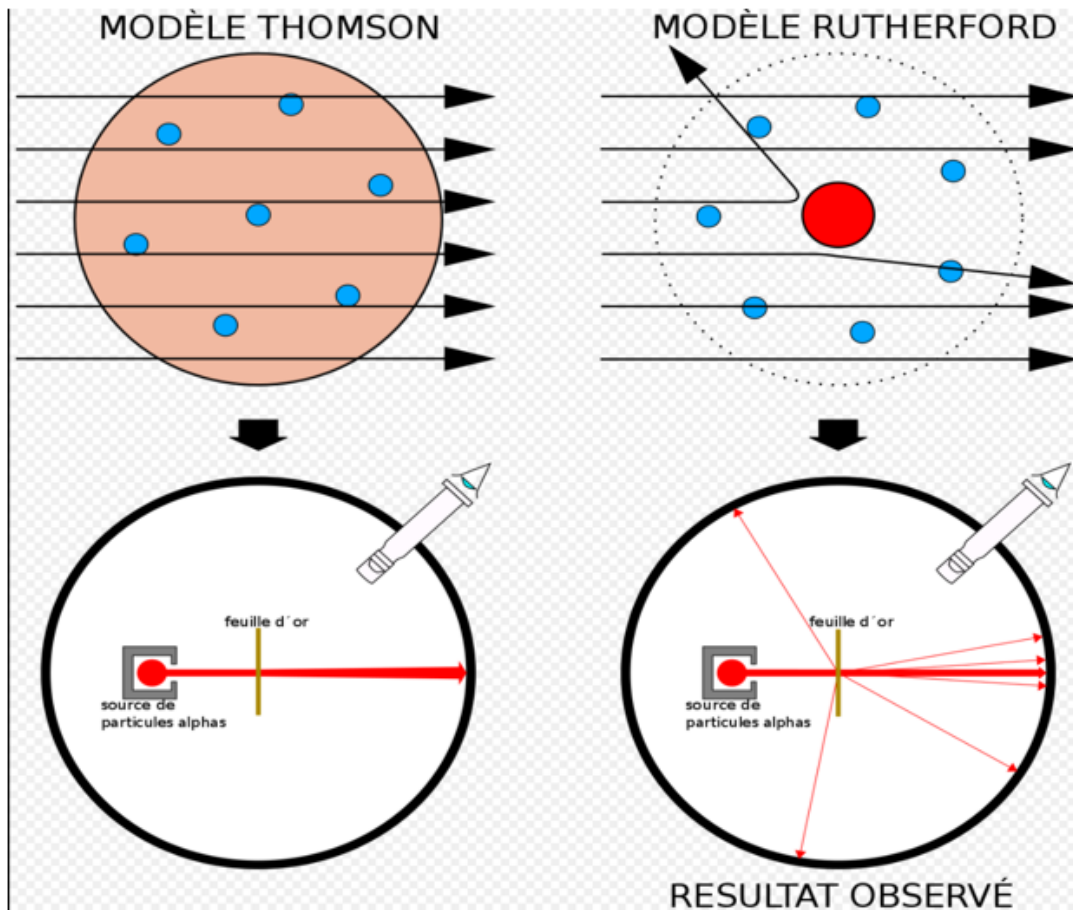


## 2) Modèle planétaire de l'atome (Perrin et Rutherford)

Dans ce modèle, proposé en 1911, les électrons gravitent autour du noyau comme les planètes gravitent autour d'une étoile.

En 1909, Rutherford mène une expérience : l'expérience de la feuille d'or. On bombarde une feuille d'or ultra fine avec des particules  $\alpha$  et on observe que la majorité des particules traversent la feuille d'or sans déviation, ni absorption. Par contre certaines particules sont légèrement déviées et d'autres sont même rejetées en arrière. Rutherford en a déduit que l'atome a un caractère lacunaire : la matière est essentiellement constituée de vide, c'est pour cela que la plupart des particules ne sont pas déviées. En fait, Rutherford a observé la diffusion inélastique, alors qu'il pensait observer la diffusion élastique.





Le modèle de Thomson est donc écarté au profit du modèle planétaire, avec une structure lacunaire avec la masse concentrée dans le noyau.

### 3) Instabilité électrodynamique de l'atome

La cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb, jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

Ce modèle planétaire souffrait cependant d'une incohérence liée aux lois de l'électromagnétisme. En effet, les particules chargées en mouvement accéléré sont susceptibles d'émettre un rayonnement. Le mouvement de rotation d'un électron autour du noyau fait que le champ électrique créé par le dipôle que constituent les deux particules chargées varie au cours du temps : ce dipôle électron-proton change d'orientation au fur et à mesure que l'électron tourne autour du proton. L'atome crée alors un champ électrique oscillant, c'est-à-dire une onde électromagnétique, il perd alors continuellement de l'énergie sous forme électromagnétique. La conservation de l'énergie totale implique que l'énergie rayonnée correspond à une perte d'énergie mécanique de l'électron. Celui-ci perd alors de "l'altitude". Le terme inéluctable de sa trajectoire est la collision avec le noyau. La durée de vie calculée est de l'ordre de  $10^{-8}$  seconde. La réalité est évidemment tout autre : les atomes sont stables et n'émettent pas spontanément de lumière.

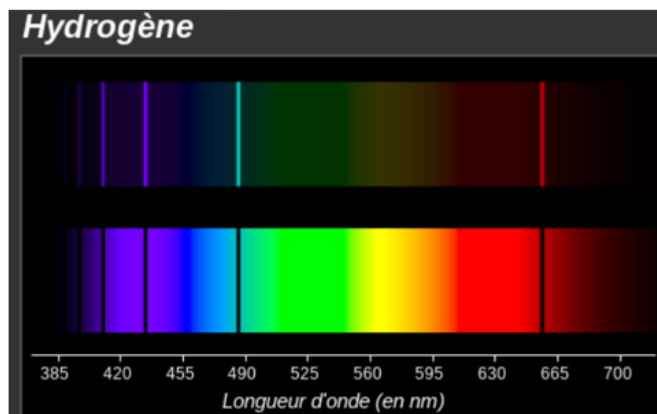
- Modèles classiques : électrons accélérés
- Physique classique : charge ponctuelle accélérée rayonne
- Perte d'énergie, doivent s'écraser sur le noyau

Ordre de grandeur durée de vie (modèle classique) :

$$\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$$

→ l'atome ne devrait pas être stable

- Instabilité de l'atome
- Spectre de raie



Le modèle de Rutherford a ses limites, il fallait donc un autre modèle plus complet.

## II Modèle de Bohr

### 1) Hypothèses du modèle

Comme on l'a vu, le modèle planétaire est limité. En 1913, Bohr reprend le modèle planétaire et établit le sien, cherchant à comprendre la constitution d'un atome et plus particulièrement celui de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Ce modèle explique de manière simple les raies spectrales des éléments hydrogénés tout en effectuant le rapprochement entre les premiers modèles de l'atome et la théorie des quanta. Dans ce modèle, les électrons ont une orbite circulaire, on observe une transition entre les orbites s'il y a émission ou absorption de photon d'énergie  $h\nu$  (spectre de raies) et le moment cinétique est quantifié :  $L = n\hbar$ ,  $n > 0$ .

En fait ce modèle ajoute au précédent la quantification des orbites.

### 2) Orbites stationnaires de Bohr

On considère un électron de masse  $m$  soumis à la force de Coulomb exercée par un noyau de charge  $Ze$ . On se place dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, et on utilise les coordonnées polaires.

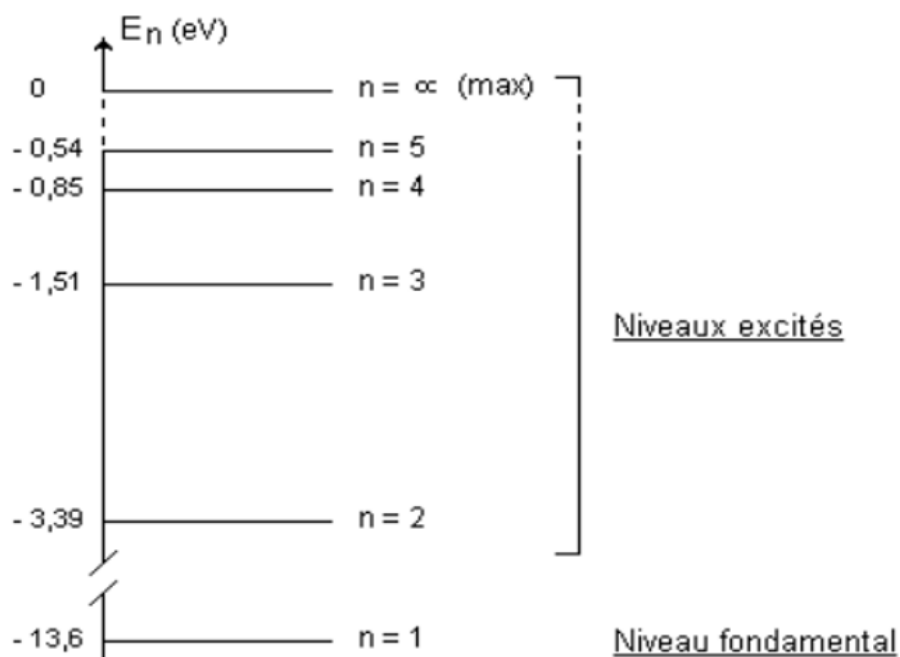
Le PFD s'écrit :  $m\vec{a} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$

$$\text{Donc } mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

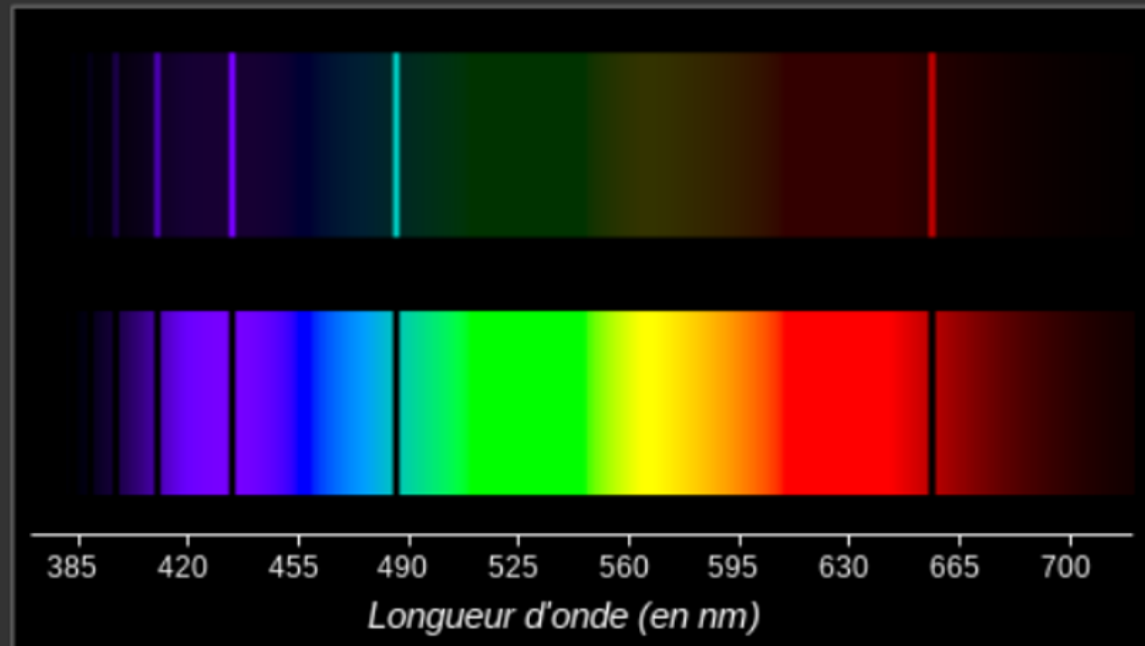
$$\text{Or, } L = mrv = n\hbar$$

$$\text{Donc } r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{Ze^2 m} = \frac{a_0 n^2}{Z}, \text{ } a_0 \text{ est le rayon de Bohr}$$

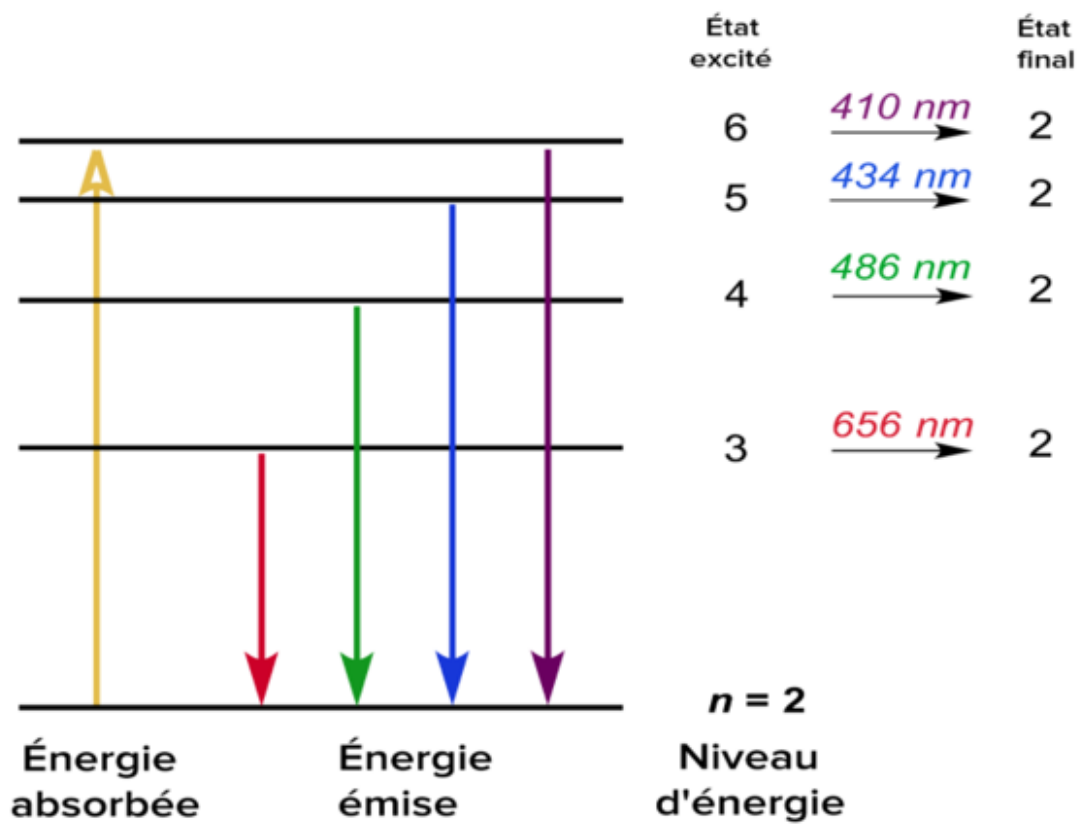
On en déduit la quantification des énergies et donc le spectre,  $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$



# Hydrogène



## Absorption et émission



### III L'atome d'hydrogène

#### 1) Hamiltonien dans un potentiel central

On considère que le noyau est fixe.

- $\hat{L}$  n'agit que sur les coordonnées angulaires  
les autres termes que sur la coordonnée radiale  
 $\hat{H}$  commute avec  $\hat{L}$  donc avec  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$
- base de fonctions propres commune à  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$   
base commune à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  : harmoniques sphériques  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$   
dépendent que des coordonnées angulaires  
on peut séparer les variables

#### 2) L'atome d'hydrogène

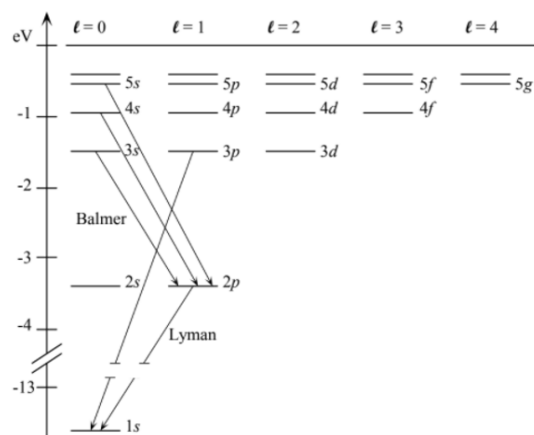
On néglige le spin de l'électron, le problème se réduit à celui d'une particule de masse  $m_e$  placée dans le potentiel coulombien du proton supposé infiniment lourd. On obtient alors l'équation stationnaire à laquelle obéit la partie radiale. On adimensionne cette équation à l'aide du rayon de Bohr et de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. La résolution de cette équation permet de retrouver les niveaux d'énergie du modèle de Bohr tout en obtenant la dégénérescence des niveaux énergétiques.

- adimensionne avec  $\rho = \frac{r}{a_1}$ ,  $a_1$  rayon de Bohr,  $a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$   
et  $\epsilon = -\frac{E}{E_I}$

$$\left( \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) R_l(\rho) = 0$$

solutions donnent énergies  $E = -\frac{E_I}{n^2}$ , dégénérées  $n^2$  fois

Les harmoniques sphériques renseignent sur la probabilité de présence de l'électron au sein d'une orbitale de rayon  $r$ , on obtient aussi la densité de probabilité radiale de présence à partir de la partie radiale de la fonction d'onde.



### 3) Hydrogénoïdes

Un hydrogénoïde est un atome ne possédant qu'un seul électron → concerne les atomes à  $Z$  protons et ionisés  $Z - 1$  fois. On obtient des résultats similaires en adaptant le potentiel coulombien à celui du noyau de charge  $+Z$ .

## Conclusion

Nous avons vu dans cette leçon que si la notion d'atome a été adoptée il y a bien longtemps, c'est une mauvaise définition qui a été retenue. Ce sont des expériences relativement récentes qui ont permis de montrer que l'atome est lui-même constitué de "briques" plus élémentaires et donc de réaliser des modèles plus fins de l'atome. On s'est restreint ici à l'atome d'hydrogène et aux atomes hydrogénoïdes mais une modélisation semblable des autres atomes est possible en introduisant la notion de charge effective dans le cadre du modèle de Slater, qui revient à considérer d'une part l'attraction du noyau sur les électrons et d'autre part la répulsion des électrons des couches inférieures.

## Bibliographie

-Aslangul, Mécanique quantique I et II

-Basdevant et Dalibard, Mécanique quantique

## Questions

- Qu'est ce qui va changer pour les atomes polyélectroniques ?  
→ Interaction électron-électron
- Que faut-il également prendre en compte dans la construction de l'atome polyélectronique ?  
→ Il faut maintenant écrire la fonction à  $N$  électrons → il faut prendre en compte le spin et le principe d'exclusion de Pauli → Fonction d'onde antisymétrique à  $N$  électrons !
- Qu'est-ce que le spin ?  
→ Moment cinétique intrinsèque de l'électron
- Dans quel type d'observable peut-on le voir se manifester ?  
→ Lors d'interactions avec un champ magnétique
- Quel expérience ?  
→ Stern et Gerlach par exemple avec la déviation dans 2 sens du faisceau d'atomes d'argent par un faisceau magnétique
- Comment s'écrit le moment cinétique total en fonction du moment cinétique orbital et du spin ?  
→  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $g$  facteur de Landé
- Règles de remplissage en chimie : comment on les interprète qualitativement ?  
→ Règle de Klechkowski liée au niveau énergétique avec le modèle développé ici. Règle de Hund : les électrons préfèrent se trouver sur des orbitales différentes si possible car répulsion Coulombienne entre électrons → on la minimise.



- Dans le modèle quantique, pourquoi les quantités physiques conservées sont-elles représentées par des opérateurs qui commutent avec  $H$  ?
  - ➔ Vient de la relation d'Ehrenfest
- Quels sont les problèmes du modèle de Bohr, ses contradictions avec la mécanique quantique ?
  - ➔ Modèle reste classique avec la notion de trajectoire -> reste l'instabilité, et la quantification sort de nulle part.
- Comment pourrait-on essayer trouver l'équivalent d'une trajectoire dans un modèle quantique de l'atome ? Densité de probabilité radiale pour une  $1s$  ?
  - ➔ Présente un maximum au rayon de Bohr