Chapitre III: Modèles classiques de l'atome

Dr. L.HAMMAL

III.1. Lumière et spectre électromagnétique

La lumière est constituée d'ondes électromagnétiques. On entend par **onde électromagnétique** la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique selon un mouvement de vibration ondulatoire. Pour simplifier, on considérera seulement les caractéristiques de la composante électrique de la lumière.

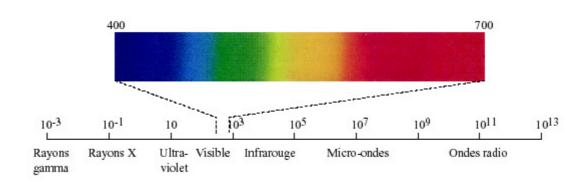


Figure 1: Spectre électromagnétique

III.1.1. Vitesse de la lumière, c

C'est la vitesse à laquelle tout rayonnement électromagnétique se propage dans le vide. Les deux ondes de la figure 2 se déplacent à la même vitesse, soit : $C = 3 \times 10^8$ m/s

III.1.2. Longueur d'onde, (λ : lambda)

C'est la distance séparant deux maximums ou deux minimums consécutifs. Souvent, on exprime la longueur d'onde en nanomètres (nm), $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Dans la figure 2, la longueur de l'onde **a** est plus grande que celle de l'onde **b**.

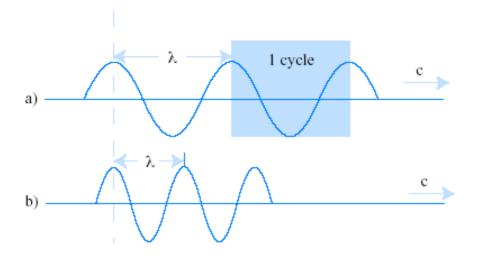


Figure 2: Ondes

III.1.3 Fréquence, (υ: nu)

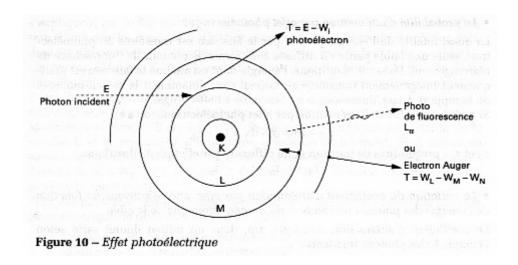
C'est le nombre de longueurs d'onde (ou cycles) passant en un point repère à chaque seconde. L'unité de fréquence est le hertz (Hz), 1 Hz = 1 cycle/s = 1 s⁻¹.

L'expression mathématique qui relie ces trois paramètres est:

III.2. Effet photoélectrique.

Cet effet a été découvert par le physicien allemand HERTZ (cf les ondes "hertziennes") vers 1885. On irradie par une lumière monochromatique, de fréquence υ croissante, une plaque métallique reliée à un électromètre à cadran, déchargé à l'instant initial. L'électromètre commence à se charger au-delà d'une fréquence υ_0 . Les deux branches de l'électromètre s'écartent, signe de la présence d'électricité de même nature dans les plaques.

Que s'est-il passé?



Lorsqu' on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence-seuil v_0 qui est caractéristique du métal utilisé. C'est EINSTEIN qui a apporté cette explication à l'expérience de HERTZ. Il s'était écoulé environ 20 ans entre les deux événements....

Si l'on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence-seuil \square_0 , le surcroît d'énergie par rapport au travail d'extraction W_0 , tel que:

$$W_0 = h.v_0$$

est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons:

W apportée par les photons monochromatiques =
$$h.v = hv_0 + \frac{1}{2}m.v^2$$

L'effet photoélectrique est très utilisé dans les systèmes d'alarme qui équipent bon nombre d'établissements en contact avec le public. Le passage d'une personne là "où il ne faut pas" déclenche toutes les alarmes....

III.3.Quantification de l'énergie (hypothèse de Plank)

L'idée de quantification de l'énergie a été introduite en 1900, par le physicien allemand Max Planck. Il l'utilisa pour expliquer le spectre d'émission thermique des corps noirs. En étudiant les radiations émises par un métal chauffé au rouge, il constata que la matière émet de l'énergie d'une façon discontinue, c'est-à-dire par «paquets» appelés quanta d'énergie. Selon Planck, chaque «paquet» ou

quantum d'énergie équivaut à $\mathbf{h} \square \square$ où h est une constante de proportionnalité et \square est la fréquence de la radiation émise ou absorbée.

$$E = h\nu$$

E = énergie de la radiation en joule

v = fréquence de la radiation en seconde-1

h = constante de Planck = $6,63 \times 10^{-34}$ joule \square seconde

La quantité d'énergie qui peut être transférée est toujours un multiple entier de $h\nu$, $\Box 1h\nu\Box$, $2h\nu$, $\Box 3h\nu\Box\Box\Box$...etc. On dit alors que l'énergie est **quantifiée**, c'est-à-dire qu'elle ne peut être échangée en n'importe quelle quantité.

En 1905, Albert Einstein suggéra que l'énergie lumineuse est également quantifiée. Elle est formée d'un flux de «particules», appelées **photons**, dont l'énergie est :

$$E_{\text{photon}} = hi = \frac{hc}{\ddot{e}}$$

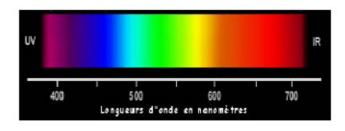
Par conséquent, on peut calculer l'énergie d'un photon de lumière aussi bien à partir de sa fréquence que de sa longueur d'onde. Les travaux d'Einstein montrent que la lumière, à laquelle on n'accordait que des propriétés ondulatoires est également dotée de caractéristiques corpusculaires. C'est pourquoi on parle de la double nature de la lumière.

III.4. MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

III.4. 1. Etude expérimentale du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

En comparant le spectre du rayonnement thermique émis par les corps denses (Soleil ; arc électrique ; ...) et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, on constate que :

- a) Le spectre du rayonnement thermique est continu ce qui veut dire que toutes les couleurs, c.-à-d. les longueurs d'ondes correspondantes, y sont représentées.
- b) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est discontinu. On ne peut distinguer que quelques raies colorées auxquelles correspondent des longueurs d'ondes discrètes que l'on peut **mesurer** à l'aide d'un spectromètre adéquat.





En 1 885, Johann Jacob Balmer publia une formule empirique permettant de **calculer** les longueurs d'onde du spectre de l'atome d'hydrogène. Cette formule, que Johannes Robert Rydberg généralisa en 1890, peut s'écrire pour la partie visible du spectre de l'atome H:

Formule de Balmer – Rydberg:

Formule de Balmer – Rydberg:
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

 R_H est une constante appelée **constante de Rydberg**. Sa **valeur expérimentale** vaut : R_H = 1,096 776 · 10 7 m $^{-1}$

III.4.2. MODELE DE RUTHERFORD

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

Le système est stable par les deux forces \overrightarrow{Fa} et \overrightarrow{Fc} :

• Force d'attraction :
$$|\vec{Fa}| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$
 $(\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \ \vec{Fa} = \frac{\mathbf{k}e^2}{\mathbf{r}^2})$

• Force centrifuge : $|\overrightarrow{Fc}| = \frac{mv^2}{r}$

Le système est en équilibre si : $|\overrightarrow{Fa}| = |\overrightarrow{Fc}|$ càd : $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2 \dots (2)$$

$$r \qquad proton \\ (m_p, q_p)$$

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

$$\mathbf{r} = \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\epsilon_0 \mathrm{mv}^2}$$

Conclusion : D'après la théorie classique, tous les rayons sont permis car il n'existe aucune condition limitant les valeurs possibles de v.

Par contre, il présente des inconvénients :

- La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience.

III.4.3. MODELE DE BOHR

III.4.3. 1. Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r.
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".

Pour + des cours visité :

stsm-usthb.blogspot.com

- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie $: \Delta \mathbf{E} = \mathbf{h.v}$
- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) : $\frac{\text{mvr}}{2\pi} = \frac{\text{nh}}{2\pi}$ (1)

h : constante de Planck n: entier naturel. et

III.4.3.2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Le système est stable par les deux forces \overrightarrow{Fa} et \overrightarrow{Fc} :

• Force d'attraction :
$$|\overrightarrow{Fa}| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$
 $(\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \overrightarrow{Fa} = \frac{\mathbf{k}e^2}{r^2})$

• Force centrifuge :
$$|\overrightarrow{Fc}| = \frac{mv^2}{r}$$

Le système est en équilibre si :
$$|\overrightarrow{Fa}| = |\overrightarrow{Fc}|$$
 càd : $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ \Rightarrow $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2$ (2)

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2 \dots (2)$$

III.4.3.3. Energie totale du système :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{T}} = \mathbf{E}_{\mathrm{c}} + \mathbf{E}_{\mathrm{p}}$$

Ec: énergie cinétique

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

Donc Ep =
$$\int$$
 Fa dr = $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

D'autre part : Ec =
$$\frac{mv^2}{2}$$

D'autre part : Ec =
$$\frac{mv^2}{2}$$

Donc : $E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{k e^2}{2r}$ (3)

III.4.3.4. Rayon de l'orbite :

On sait que :
$$\frac{mvr}{2\pi} = \frac{nh}{2\pi}$$
 ... (1) Donc $\frac{mv^2}{4\pi^2mr^2} = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mr^2}$ (4)

(2) et (4) [(2) = (4)] donnent :
$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{n}^2 \mathbf{h}^2 \varepsilon_0}{\pi \text{ me}^2}$$
(5)

C'est le rayon de l'orbite où circule l'électron ; il est quantifié.

Si on remplace (5) dans (3), on obtient :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{T}} = -\frac{\mathrm{m} \,\mathrm{e}^4}{8\varepsilon_0^2 \mathrm{h}^2 \mathrm{n}^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \frac{2\mathrm{k}^2 \pi^2 \mathrm{m} \,\mathrm{e}^4}{\mathrm{h}^2} \dots (6)$$

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), $r_1 = r_0 = r_H = 0,529.10^{-10} \ m = 0,529 \ Å (1Å = 10^{-10} \ m)$ $E_1 = -21,78.10^{-19} \ j = -13,6 \ eV (1eV = 1,6.10^{-19} \ j)$

- Pour n =2 (Premier état excité) $r_2 = 4r_1 = 2{,}116 \text{ Å et } E_2 = \frac{E_1}{4} = -3{,}4 \text{ eV}$
- Pour n = 3 (Deuxième état excité) $r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ Å et } E_3 = -1,51 \text{ eV}$

III.4.3.5. Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie càd rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) : $\Delta E = |\mathbf{Ef} - \mathbf{Ei}| = hv$

E_f: état final, E_i: état initial, h:constante de Planck, v: fréquence de radiation

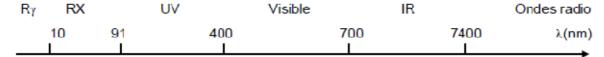
Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau p (p>n) supérieur (orbite de rayon r_p), il absorbe une radiation de fréquence $\mathbf{v}_{\mathbf{n-p}}$.

Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n (p > n), il émet une radiation de fréquence $\mathbf{v_{p-n}}$.

III.4.3.6. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

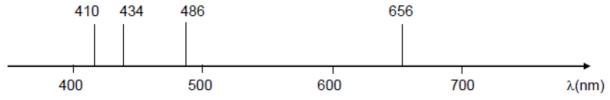
Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($c = 3.10^8$ m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ : $\sigma = \overline{v} = \frac{1}{2}$

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



III.4.3.7. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE

Le spectre de raie de l'atome d'hydrogène présente quatre raies principales dans le domaine visible.



III.4.3.8. Quantification de l'énergie :

L'énergie émise ou absorbée par un électron est : $\Delta E = |\mathbf{Ef} - \mathbf{Ei}| = hv$ (p>n)

Pour + des cours visité :

stsm-usthb.blogspot.com

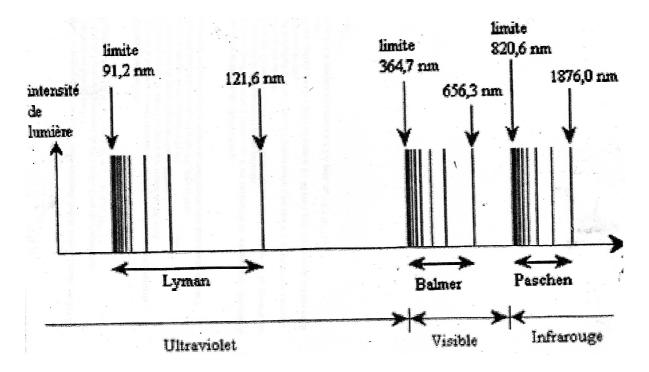
$$\begin{split} \Delta E &= h \nu = \frac{h c}{\lambda} = \left[\frac{1}{p^2} \right) \frac{-2 k^2 \pi^2 m \ e^4}{h^2} - \left(\frac{1}{n^2} \right) \frac{-2 k^2 \pi^2 m \ e^4}{h^2} = \\ & \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \frac{2 k^2 \pi^2 m \ e^4}{h^2} \\ & \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \ \frac{2 k^2 \pi^2 m \ e^4}{C h^3} \ \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec} \quad R_H = \frac{2 k^2 \pi^2 m \ e^4}{C h^3} \quad \text{appelé} \end{split}$$

constante de Rydberg

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve

plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

- * Série de Lymann : n = 1 et p>1 ($p = 2,3...,\infty$)
- * Série de Balmer : n = 2 et p > 2 ($p = 3,4...,\infty$)
- * Série de Paschen : n = 3 et p>3 ($p = 4,5...,\infty$)
- * Série de Brachett : n = 4 et p>4 ($p = 5,6...,\infty$)
- * Série de Pfund : n = 5 et p > 5 ($p = 6,7...,\infty$)



III.4.4. généralisation aux ions hydrogenoides

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

He⁺ et Li⁺² sont des ions hydrogènoïdes. Leurs énergie totale s'écrit :

Pour + des cours visité :

stsm-usthb.blogspot.com

$$ET_n^Z = (\frac{Z^2}{n^2}) \frac{-2k^2\pi^2m e^4}{h^2} \Rightarrow E_T = (\frac{Z^2}{n^2})E_H$$

Avec $E_1 = E_H = -13,6 \text{ eV}$, l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogènoïde est :

$$r_n^Z = (\frac{n^2}{Z}) \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi me^2} = (\frac{n^2}{Z}) r_H$$

avec r_1 = r_H =0,529 Å , étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$1/\lambda = \sigma = (1/n2 - 1/p2) \text{ Z2.me4 / } 8\epsilon 0$$

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 \frac{2k^2 \pi^2 m e^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

III.4.5. énergie d'ionisation

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

Exp: H ---> H+ + 1e- ionisation de l'atome d'hydrogène

$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 13,6 \text{ eV avec } E_{\infty} = 0$$

III.4.6. Insuffisance du modèle de BOHR.

BOHR ne considère que des orbites circulaires définies par un nombre quantique n . Or, lorsqu'on place l'atome d'hydrogène dans un champ extérieur (électrique ou magnétique), on observe des déplacements, ou même des nouvelles raies, non prévisibles par la théorie de BOHR (effets STARK et ZEEMAN). SOMMERFELD interpréta ce nouveau phénomène en définissant pour chaque valeur de n, un ensemble d'orbites elliptiques ; il introduisit ainsi, pour repérer l'état énergétique de l'électron dans l'atome, des nombres quantiques supplémentaires, l et m.

La théorie de BOHR, même complétée par celle de SOMMERFELD, ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est maintenant dépassé mais permet de retrouver par le calcul certaines relations très utiles.