

Chapitre II

Les modèles classiques de l'atome

II.1. Aspect ondulatoire de la lumière

La lumière est une association de champs électrique et magnétique qui se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (fig. II.1). Ces ondes électromagnétiques se propagent dans l'espace à une vitesse constante c (célérité de la lumière) égale à $3 \cdot 10^8$ m/s. Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde λ (m) ou son nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (m^{-1}).

Le nombre de cycles que l'onde effectue par seconde est la fréquence ν (Hz ou s^{-1}) donnée par : $\nu = c/\lambda$

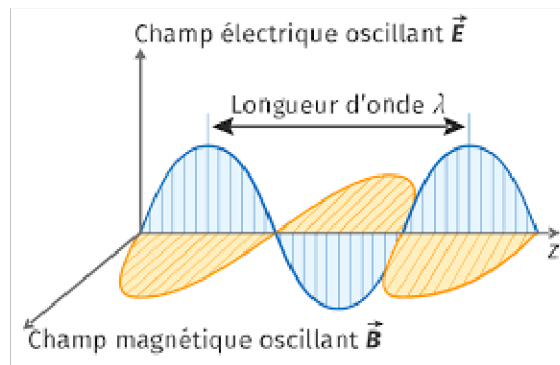


Figure II.1 : Schéma d'une onde électromagnétique

Le spectre électromagnétique désigne toute la gamme des longueurs d'onde de toutes les radiations électromagnétiques connues (les rayons gamma, les rayons X, l'ultra violet, le visible, l'infra rouge...) (fig. II.2)

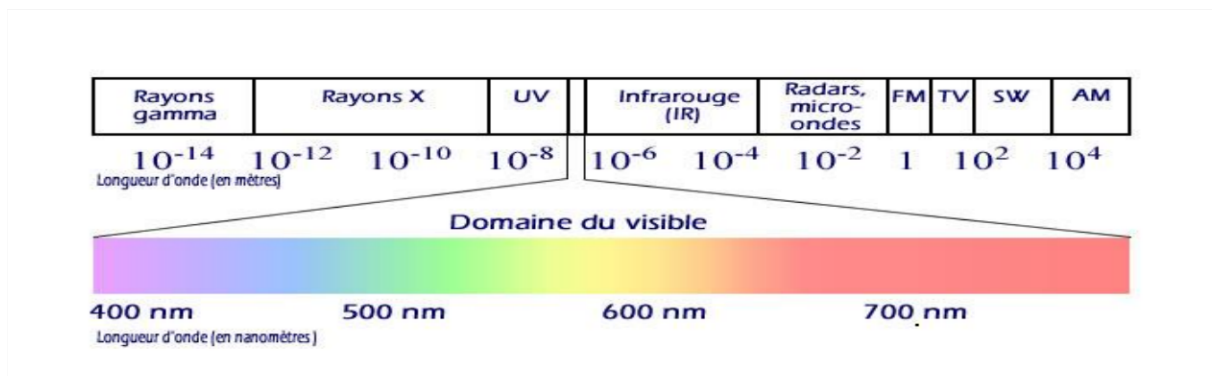


Figure II.2: Spectre électromagnétique

II.2. Théorie quantique de Max Planck

L'idée de la 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 d'énergie équivaut à $h\nu$ où h est la constante de Planck ($h=6,626.10^{-34}$ J.s) et ν est la fréquence de la radiation émise ou absorbée.

Les paquets échangés entre un rayonnement et la matière correspondent à un multiple entier de $h\nu$: $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$... On dit alors que l'énergie est **quantifiée**.

L'équation de Planck montre que l'énergie d'un rayonnement est proportionnelle à sa fréquence et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie est élevée.

II.3. Aspect corpusculaire : l'effet photoélectrique

Quand un métal est exposé à la lumière, des électrons peuvent être éjectés de la surface du métal : c'est l'effet photoélectrique qui a été découvert par Heinrich Hertz en 1887 (fig. II.3). Ce phénomène a été interprété par Albert Einstein en 1905 qui a décrit la lumière comme étant composée de particules appelées **photons**. C'est le **modèle corpusculaire** de la lumière.

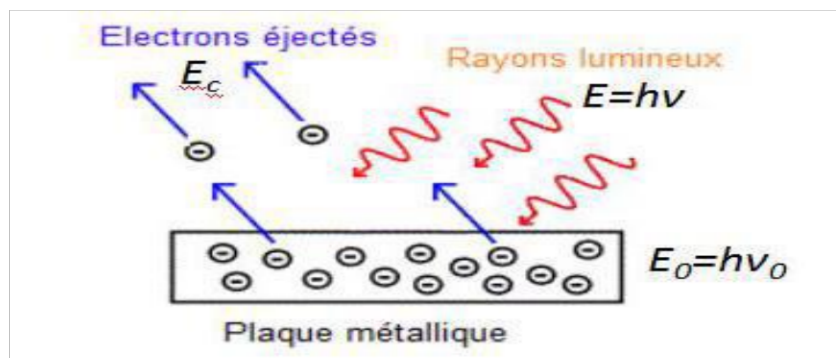


Figure II.3 : Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique ne se produit que si l'énergie du photon incidente E est supérieure au travail d'extraction E_0 d'un électron du métal de sorte que :

$$E - E_0 = E_c \Rightarrow h\nu - h\nu_0 = \frac{mv^2}{2}$$

E_c : l'énergie cinétique de l'électron

II.4. Modèles classiques de l'atome

II.4.1. Modèle de Joseph Jean Thomson

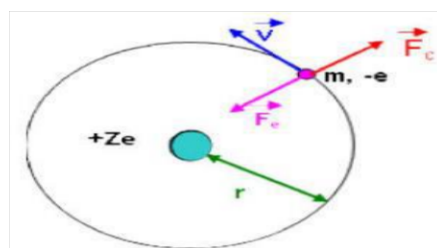
Dans ce modèle, l'atome est une boule électriquement neutre remplie d'une substance positive dans laquelle se trouvent les électrons chargés négativement.

II.4.2. Modèle de Rutherford

Appelé aussi modèle planétaire qui est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons comme les planètes autour du soleil.

Le noyau occupe le centre de l'atome et porte une charge positive : Ze^+ (Z est le numéro atomique, e^+ est la charge du proton). La neutralité de l'atome est assurée par Z électrons (chargés négativement).

La stabilité mécanique résulte de la compensation de la force d'attraction de Coulomb (F_a) par la force centrifuge (F_c) due à la rotation des électrons autour du noyau.



Inconvénient du modèle :

Toute particule chargée, animée d'un mouvement circulaire, subit une accélération centrifuge entraînant une perte d'énergie par rayonnement. IL devrait en résulter un ralentissement continu de mouvement et la chute rapide des électrons sur le noyau.

II.4.3. Modèle de Bohr : cas de l'atome d'hydrogène

Niels Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford. Elle est fondée sur les postulats suivants:

1^{er} postulat :

L'électron décrit autour du noyau une orbite circulaire de rayon r sans émettre de l'énergie, son énergie reste constante tant qu'il demeure sur l'une de ces orbites. Pour qu'il reste stable sur une orbite donnée, il faut qu'il satisfasse la condition d'équilibre :

$$|\vec{F}_{\text{cent}}| = |\vec{F}_a| \Rightarrow \frac{m_e v^2}{r} = \frac{K e^2}{r^2} \Rightarrow m_e v^2 = \frac{K e^2}{r} \quad (1)$$

K : constante de Coulomb ($9 \cdot 10^9 \text{ S.I.}$)

Energie totale (E_T) = Energie potentielle (E_p) + Energie cinétique (E_c)

$$E_p = \int_{\infty}^r F_a dr = -\frac{K e^2}{r} \text{ et } E_c = \frac{m_e v^2}{2} \text{ or } m_e v^2 = \frac{K e^2}{r} \Rightarrow E_c = \frac{K e^2}{2r} \Rightarrow E_T = -\frac{K e^2}{2r} \quad (2)$$

2^{ème} postulat :

La quantité de mouvement angulaire d'un électron sur une orbite (mvr) est **quantifiée**. Elle est un multiple entier de la quantité $h/2\pi$.

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

h est la constante de Planck ; m : la masse de l'électron et n le numéro de l'orbite sur laquelle se trouve l'électron

Soit : $m_e^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \Rightarrow m_e^2 v^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 r^2 m_e} = \frac{K e^2}{r}$ (d'après l'équation 1) donc :

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 K e^2 m_e}$$

Comme h , k , m , π et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif (n) appelé nombre quantique principal

Pour $n = 1$, $r_1 = 0,5290 \text{ \AA}$: premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène donc

$$r_n = n^2 r_1$$

En introduisant l'expression du rayon de l'équation (4) dans l'équation (2) on obtient :

$$E_n = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{n^2 h^2}$$

L'énergie E_T de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de n . Elle est donc **quantifiée** et ne peut prendre que quelques valeurs particulières. Ainsi, on considère chaque orbite comme un **état stationnaire**.

Pour $n=1$, $E_1 = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} = -13,6 \text{ eV}$: l'énergie de l'électron à l'état **fondamental** de l'atome d'hydrogène donc $E_n = \frac{E_1}{n^2}$, les états correspondant à $n > 1$ sont des états **excités**

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$)
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau $n=1$ à un niveau $n \rightarrow \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome

3ème postulat :

La transition entre deux niveaux s'accompagne de l'absorption ou l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence de l'énergie des deux niveaux :

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

E_f : Etat final ; E_i : état initial ; h : constante de Planck ; ν : fréquence de la radiation

Lorsqu'un électron passe d'une orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$), il absorbe une radiation : c'est le phénomène **d'absorption** d'un photon

Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_2 à un niveau n_1 ($n_2 > n_1$), il émet une radiation : c'est le phénomène **d'émission** d'un photon tel que :

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

D'où la fréquence du rayonnement émis :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2k^2\pi^2e^4m_e}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre d'onde $\frac{1}{\lambda}$ s'écrit alors :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2k^2\pi^2e^4m_e}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Les longueurs d'onde émises ou absorbées par l'atome d'hydrogène sont données par la formule de Ritz-Rydberg :

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

Où n_1 et n_2 sont des entiers positifs tels que $n_2 > n_1$

Avec R_H (constante de Rydberg) = $\frac{2k^2\pi^2e^4m_e}{h^3} = 1,096\,776.10^7\text{m}^{-1}$

II.4.4. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Si on chauffe l'hydrogène sous faible pression, il émet de la lumière qu'on peut analyser à l'aide d'un prisme. On obtient un spectre de raies discontinues ; chaque raie correspond à une fréquence caractéristique. Il s'agit du spectre d'émission de l'hydrogène. On a plusieurs séries de raies (fig. II.4):

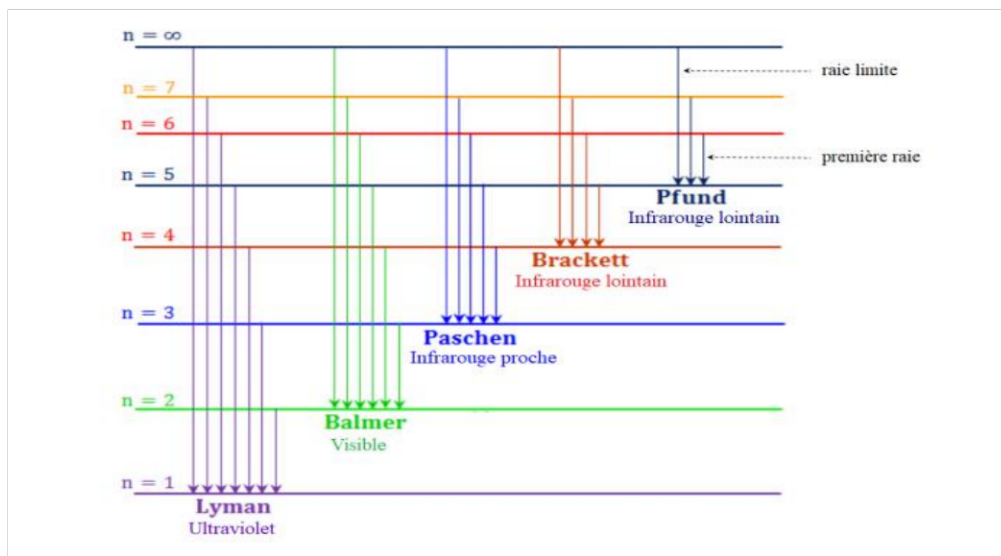


Figure II.4 : Spectre d'émission de l'hydrogène

A retenir:

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente la **première raie**

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 \rightarrow \infty$ cela représente la **raie limite**

Le spectre de l'Hydrogène est un spectre **discontinu** (spectre de raies), constitué de raies fines de couleur variées (émission), séparées par de vastes espaces sombres (absorption)

Lorsque l'électron **gagne de l'énergie** en montant à un niveau supérieur, on observe une **raie d'absorption**.

Lorsque l'électron **perd de l'énergie** on observe une **raie d'émission**.

II.4.5. Application de la théorie de Bohr aux ions hydrogénoïdes

Ce sont des ions qui possèdent un seul électron et Z protons. Ils ressemblent à l'atome d'hydrogène du point de vue nombre d'électrons c'est pourquoi la théorie de Bohr peut être appliquée à ces ions.

Exemples : ${}_2\text{He}^+, {}_3\text{Li}^{2+}, {}_4\text{Be}^{+3}$

Pour le calcul de r_n et E_n , le raisonnement est analogue à celui de l'atome d'hydrogène en considérant un noyau dont la charge est Ze ($Z \geq 2$).

$$r_n = \frac{n^2}{Z} r_{1H} ; r_{1H} = 0,53 \text{ \AA} ; r_1 = \frac{r_{1H}}{Z}$$

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_{1H} ; E_{1H} = 13,6 \text{ eV} ; E_1 = Z^2 E_{1H}$$

Le nombre d'onde sera alors : $\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

II.4.6. Généralisation du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques

Dans un atome polyélectronique, l'électron responsable de l'émission du spectre optique de raies (l'électron optique) est séparé du noyau par des électrons des couches internes. L'électron donné est alors attiré à la fois par le noyau et repoussé par les autres électrons. L'attraction réelle qui s'exerce sur lui est inférieure à celle qu'exercerait le noyau seul. Il existe un effet d'écran de la part des électrons profonds vis-à-vis de l'électron optique qui diminue l'attraction noyau-électron nommé **constante de l'effet écran σ** .

Le numéro atomique effectif vu par l'électron i est : $Z^* = Z - \sigma$

Z^* : charge effective.

Z : charge réelle du noyau.

σ : constante d'écran, elle représente la répulsion occasionnée par la présence des électrons situés entre le noyau et l'électron étudié, elle dépend de n .

Z^* est d'autant plus petit qu'il y a d'électrons entre le noyau et l'électron i .

La force électrostatique pour un atome polyélectronique s'écrit alors :

$$F_a = \frac{k(Z-\sigma)e^2}{r^2}$$

d'où : $r_n = n^2 \frac{r_1}{(Z-\sigma)}$

r_1 : rayon de la 1^{ère} orbite de l'atome d'hydrogène ($r_1 = 0,53 \text{ \AA}$)

$$E_n = \frac{E_1 (Z - \sigma)^2}{n^2}$$

E_1 : énergie de la 1^{ère} orbite de l'atome d'hydrogène ($E_1 = -13,6 \text{ eV}$)

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

II.4.7. Comparaison avec la loi de Moseley

L'analyse des raies d'émission du **spectre de rayons X** d'un certain nombre d'éléments a permis à Moseley d'établir une loi empirique reliant la fréquence de la radiation émise ν et le numéro atomique Z .

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma)$$

a et σ sont des constantes.

Les raies du spectre se regroupent par séries (série K, L, M, ...) et chaque série comporte plusieurs raies (raies K_α, K_β, \dots pour la série K par exemple)

α : raie pour laquelle $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$

β : raie pour laquelle $n_1 = 1$ et $n_2 = 3$

Conclusion

Outre son succès remarquable dans l'interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène, Bohr a confirmé la théorie de Planck sur la quantification de l'énergie cependant sa théorie reste insuffisante dans la mesure où :

- Elle n'arrivait pas à expliquer le spectre d'émission d'un atome qui devient plus complexe en présence d'un champ magnétique.
- Elle ne pouvait pas non plus expliquer les détails du spectre des atomes possédant plusieurs électrons car Bohr ne tient compte que de l'attraction entre un électron et le noyau, il néglige les répulsions entre les différents électrons.

Vu son insuffisance, la théorie de Bohr laissa place vers 1924 à la théorie **moderne** ou **quantique** de l'atome.