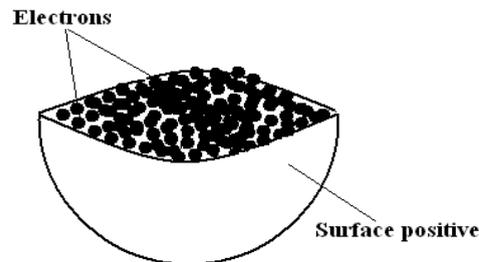


## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

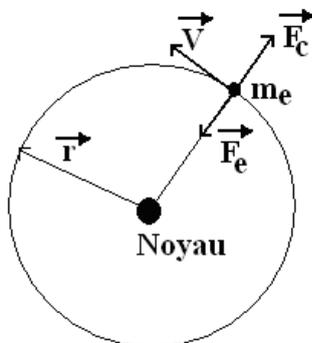
### II-1 Modèle de RUTHERFORD

- **Modèle de J. J. Thomson** : Parmi plusieurs modèles qui ont été élaborés au 19<sup>ème</sup> siècle, un modèle remarquablement impressionné par les scientifiques, celui de J. J. Thomson, a vu le jour quelques années plus tard après la découverte de l'électron en 1897. C'est un **Modèle statique** :



- Pour **Rutherford**, le modèle de **J. J. Thomson** est insuffisant sachant que l'électron est **mobile**. Néanmoins, il proposa un modèle dynamique : les  $e^-$  de charge  $-Ze$  gravitent autour du noyau de charge  $+Ze$  sur des orbites circulaires sous l'effet de la force d'attraction électrique comme les planètes tournent autour du soleil sous l'effet de la force d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est connu sous le nom : **modèle planétaire de l'atome** :

Ce modèle a été vérifié sur un atome plus simple tel que l'atome d'hydrogène :



Atome d'hydrogène

$m_e$  : masse de l' $e^-$

$\vec{F}_e$  : force électrostatique exercée par le noyau sur l' $e^-$

$\vec{F}_c$  : force centrifuge due au mouvement circulaire

$r$  : distance noyau- $e^-$

$v$  : vitesse de l' $e^-$

La stabilité de l'atome est assurée par la compensation entre les forces électrostatique et centrifuge (l'électron ne tombe jamais sur le noyau) :

$$\left| \vec{F}_e \right| = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = k \frac{e^2}{r^2}$$
$$\left| \vec{F}_c \right| = m_e \frac{v^2}{r}$$

$$\left| \vec{F}_e \right| = \left| \vec{F}_c \right|$$

## ***CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME***

---

A partir des relations précédentes, Rutherford a calculé l'énergie totale  $E_T$  de l'électron en tenant compte des expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$\begin{array}{l} E_T = E_C + E_P \\ E_C : \text{énergie cinétique} = \frac{1}{2} m_e v^2 \\ E_P : \text{énergie potentielle} = - \int_r^\infty |\vec{F}_e| d\vec{r} \end{array} \quad \text{d'où} \quad E_T = - \frac{1}{2} k \frac{e^2}{r}$$

On note que la force électrostatique étant une force conservative, elle dérive donc d'un potentiel d'où le calcul de l'énergie potentielle  $E_P$  comme étant l'intégrale de la norme de la force électrostatique.

### **Inconvénient du modèle :**

- L'énergie est continue en fonction de  $r$
- L'e<sup>-</sup> se rapproche de plus en plus du noyau sur lequel il finira par tomber en émettant un spectre lumineux continu et constant.



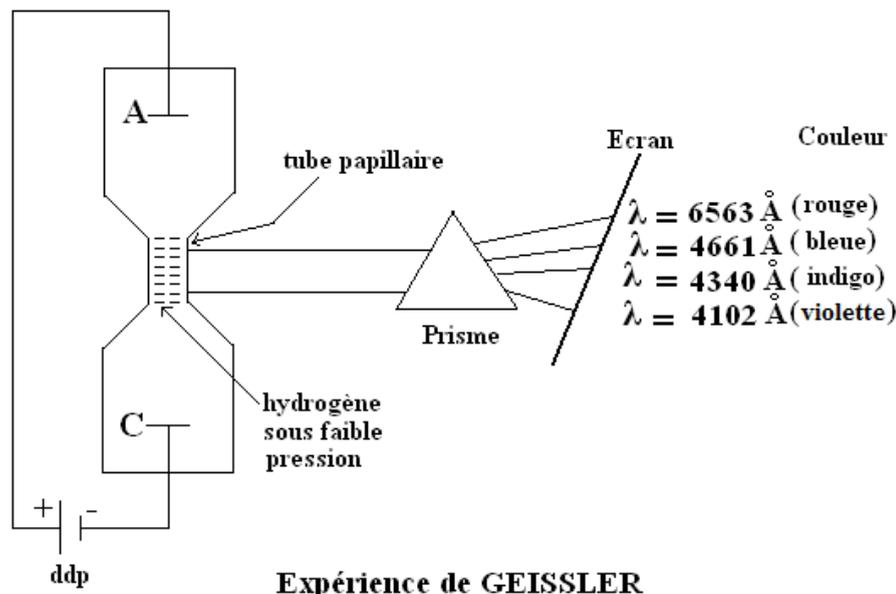
**Or** l'expérience montre que le rayonnement de l'atome d'hydrogène est discontinu, il était donc nécessaire de perfectionner ce modèle.

### **II-2 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène**

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène peut être obtenu par décharge électrique dans un tube de Geissler :

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

---



Les 2 électrodes sont reliées à une haute tension  $\Rightarrow$  **l'hydrogène** (sous faible pression dans le tube) **émet une lumière**. Cette lumière est analysée par le prisme d'un spectroscopie qui la décompose en **plusieurs radiations monochromatiques** :

- On observe quatre raies lumineuses qui constituent le **spectre visible discontinu de l'atome d'hydrogène**. Elles forment la **série de BALMER**.
- BALMER a calculé les nombres d'onde des raies en appliquant la relation empirique suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > 2$$

$\bar{\nu}$  : nombre d'onde     $\lambda$  : longueur d'onde

$R_H$  : Cte de Rydberg

pour l'hydrogène  $R_H = 109677,7 \text{ cm}^{-1}$

- En réalité le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente d'autres séries de raie de part et d'autre du domaine visible :

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

---

LYMANN  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; n > 1$  (dans l'Ultraviolet UV)

PASCHEN  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; n > 3$  (dans l'Infrarouge IR)

BRACKETT  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; n > 4$  (dans l'Infrarouge IR)

PFUND  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; n > 5$  (dans l'Infrarouge IR)

- En conséquence, les nombres d'onde (ou longueur d'onde) correspondant aux différentes séries du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène sont données par la formule générale (formule de RITZ) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; n' > n$$

**n et n' deux entiers non nuls**  
**R<sub>H</sub>: Cte de RYDBERG**

### II-3 Théorie des « quanta »

Pour expliquer le spectre discontinu de l'atome d'hydrogène, on fait appel à la théorie des **quanta** mise au point par PLANCK et EINSTEIN.

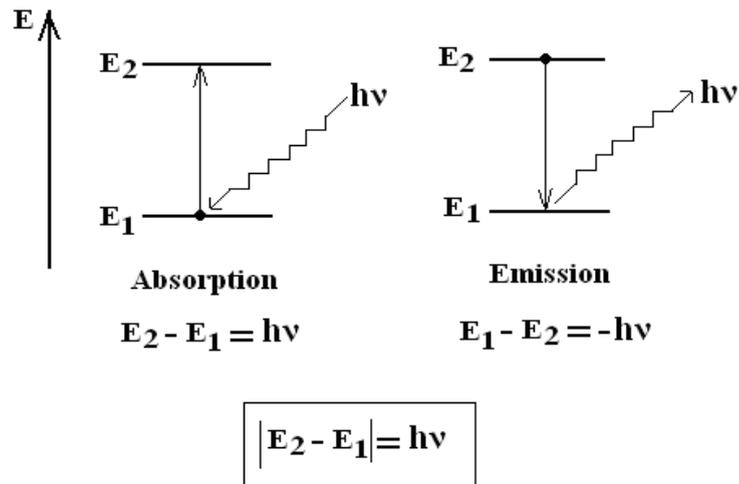
**Théorie** : L'échange d'énergie entre le rayonnement et la matière ne s'effectue que par quantités finies d'énergie appelées quanta. t. q :  $\Delta E = h\nu$

**h** : Cte de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-34}$  ; **ν** : Fréquence du rayonnement émis ou absorbé

- Quand un atome **absorbe** un rayonnement de fréquence **ν**, son énergie augmente de **hν** :  $\Delta E = h\nu > 0 \Rightarrow E_f = E_i + h\nu$

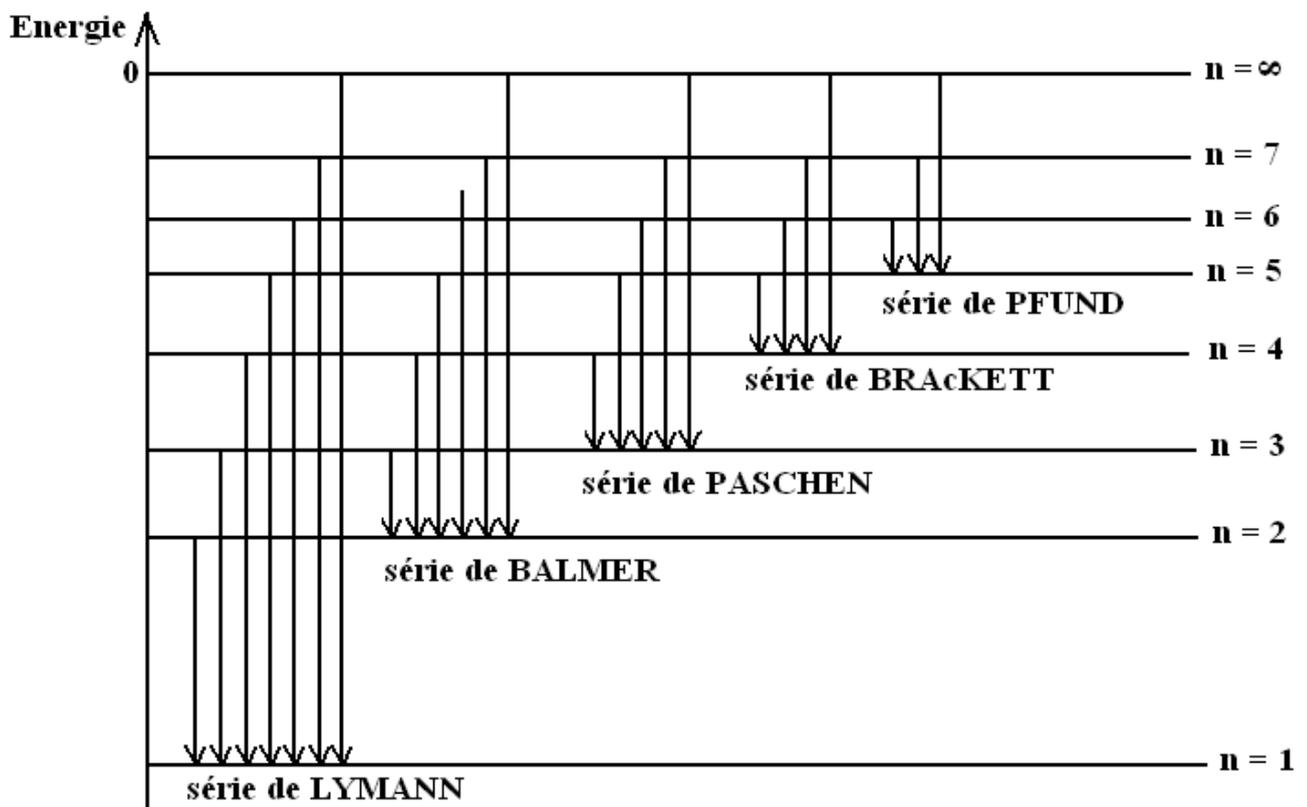
- Quand un atome **émet** un rayonnement de fréquence **ν**, son énergie diminue de **hν** :  $\Delta E = - h\nu < 0 \Rightarrow E_f = E_i - h\nu$

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME



- L'**absorption** de l'énergie accompagne une **excitation**
- L'**émission** correspond à une **désexcitation**

Ci-après le diagramme énergétique du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :



### II-4 Modèle de BOHR

Pour surmonter les difficultés rencontrées dans le modèle de Rutherford, **Bohr proposa en 1913** un autre modèle constituant le premier essai d'application de la théorie des quanta à la mécanique de l'atome. Ce modèle repose sur trois postulats :

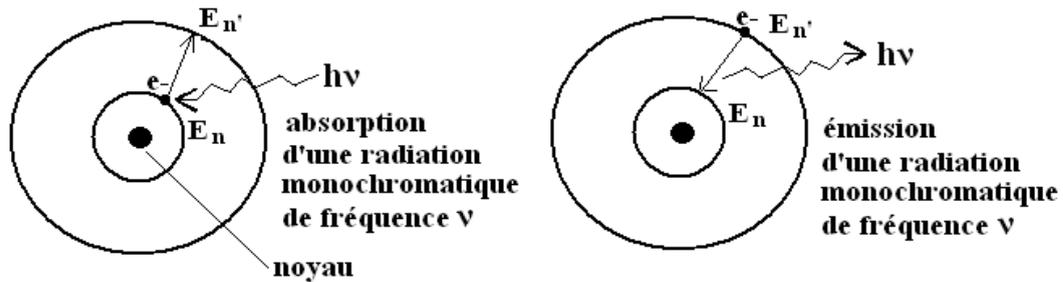
## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

### a) Postulat mécanique

L'électron ne peut se déplacer que sur des **orbites circulaires de rayons bien déterminées**. Chaque orbite dite **orbite stationnaire a une énergie bien définie** (énergie quantifiée).

### b) Postulat optique

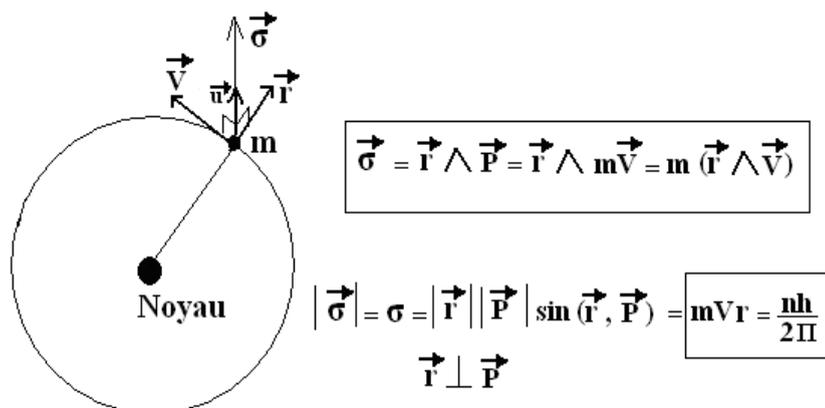
Lorsque l'e- passe (ou saute) d'une orbite stationnaire à une autre, il émet ou absorbe une énergie en valeur absolue égale à :  $|\Delta E| = |E_{n'} - E_n| = h\nu$  ;  $n \neq n'$



- L'état stable de l'atome ou **l'état fondamental** ( $n = 1$ ) est l'état pour lequel l'e- occupe une **énergie minimale**.
- Si l'e- passe de l'état fondamental pour occuper une autre orbite extérieure en absorbant un photon, on dit que l'atome est excité.
- Si l'e- tend à retomber sur une orbite inférieure, il émet un photon.

### c) Postulat du moment cinétique

Les états de mouvement permis à l'e- sont ceux pour lesquels le moment cinétique  $\sigma$  est un multiple entier de  $nh/2\pi$  :



On dit que le moment cinétique est quantifié et on appelle le nombre entier  $n$ , **nombre quantique principal**.

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

---

### 1- Application du modèle de Bohr à l'atome d'hydrogène

Partant de ses postulats et d'autres relations déduites du modèle de Rutherford, **Bohr** a pu calculer les rayons de l'e- de l'atome d'hydrogène sur les orbites circulaires. A chaque valeur de **n** ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) correspond une orbite stationnaire définie par un rayon  $r_n$  et une énergie  $E_n$ . Ainsi, on obtient les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} r_n &= \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 && \text{(rayons des orbites stationnaires)} \\ v_n &= \frac{e^2}{2h\epsilon_0} \cdot \frac{1}{n} && \text{(vitesse de l'e- sur chaque orbite stationnaire)} \\ E_n &= - \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} && \text{(énergie correspondant à chaque stationnaire)} \end{aligned}$$

Quand  $n = 1$  (Etat fondamental), on a :

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,529 \text{ \AA} \\ \text{On pose } r_1 &= r_0 \text{ ou } a_0 : \text{ rayon de l'atome de Bohr} \\ v_1 &= \frac{e^2}{2h\epsilon_0} = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1} \\ E_1 &= - \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13,64 \text{ eV} \end{aligned}$$

On retiendra donc pour l'atome d'hydrogène :

$$\begin{aligned} r_n &= 0,529 \cdot n^2 (\text{\AA}) \\ v_n &= 2,19 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{n} (\text{m.s}^{-1}) \\ E_n &= -13,64 \cdot \frac{1}{n^2} (\text{eV}) \end{aligned}$$

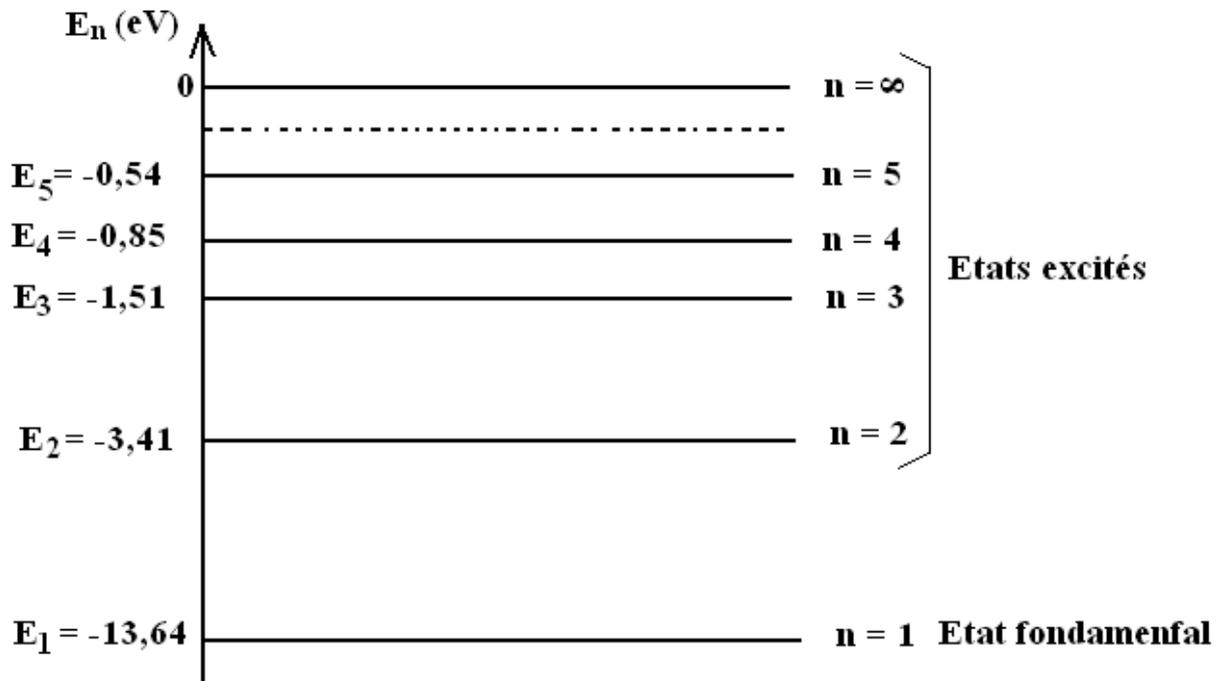
Ces grandeurs sont **quantifiées**. Elles ne peuvent prendre que des valeurs bien déterminées. On dit qu'elles forment une **suite discontinue**.

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

---

La figure suivante représente le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène :

L'expression de  $E_n$  montre une **convergence vers l'infini**



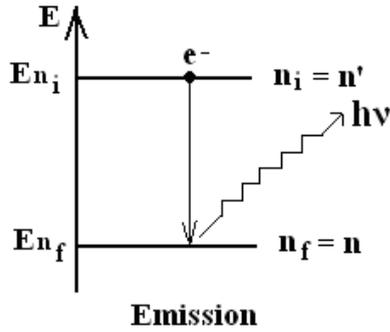
### 2- Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

L'un des mérites de la théorie de Bohr est d'avoir donné un fondement théorique à la loi spectrale trouvée empiriquement par Balmer et généralisée ensuite par Ritz.

Bohr a donc expliqué les raies observées en appliquant le 2<sup>ème</sup> postulat (postulat optique). Au cours d'une transition, il y a émission d'un photon  $h\nu \Rightarrow$  l'énergie diminue de  $h\nu$

$$\Rightarrow E_f = E_i - h\nu \Rightarrow E_f - E_i = -h\nu ; (\Delta E < 0)$$

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME



$$E_{n_f} - E_{n_i} = -h\nu$$

$$E_{n_i} - E_{n_f} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_i^2} + \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_f^2} = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]$$

Cette formule est analogue à celle généralisée par Ritz

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) ; n' > n$$

La cte de Rydberg trouvée par Bohr a pour expression :  $R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$

Le calcul donne  $R_H = 109678 \text{ cm}^{-1}$

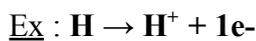
valeur très rapprochée de celle de Ritz ( $R_H = 109677,7 \text{ cm}^{-1}$ )

d'où le grand succès de la théorie de Bohr

### Remarques :

- **Energie d'excitation** : C'est l'énergie nécessaire pour faire passer l'e- de l'ordre  $n=1$  (état fondamental) à l'ordre  $n > 1$  (état excité).

- **Energie d'ionisation** : C'est l'énergie nécessaire pour faire passer l'e- de l'orbite d'ordre  $n=1$  (état fondamental) à l'orbite infini  $n = \infty$ . Ceci correspond à l'arrachement de l'e- de l'atome :



### 3- Application de la théorie de Bohr aux ions hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïde, des éléments chimiques ne possédant qu'un seul e- tout en ayant un numéro atomique  $Z > 1$ . C'est le cas des ions :  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ),  $\text{Li}^{++}$  ( $Z=3$ ),  $\text{Be}^{+++}$  ( $Z=4$ ),  $\text{B}^{++++}$  ( $Z=5$ ).

L'application de la théorie de Bohr aux ions hydrogénoïdes donne les expressions suivantes :

## CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

---

$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \quad (\text{rayons de l'orbite } n)$ $r_n = 0,529 \cdot \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$
$V_n = \frac{ze^2}{2h\epsilon_0} \cdot \frac{1}{n} \quad (\text{vitesse de l'e- sur l'orbite } n)$ $V_n = 2,19 \cdot 10^6 \cdot \frac{Z}{n} (\text{m.s}^{-1})$
$E_n = - \frac{m z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{énergie de l'orbite } n)$ $E_n = -13,64 \cdot \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$

Ces formules peuvent être retrouvées en remplaçant dans celles de l'atome de H, la charge du noyau (+e) par (+Ze).

Les fréquences des séries de raies dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) ; n' > n$$

$$\text{avec } R_{\text{Hydrogénoïde}} = Z^2 R_{\text{Hydrogène}}$$

### II-5 Modèle de Sommerfeld

Bien que le modèle de Bohr ait connu un grand succès, il n'a pas pu :

- justifier les spectres d'émission des atomes polyélectroniques.
- ni expliquer l'effet Zeeman (raie démultipliée dans un champ magnétique)

**Sommerfeld** put en 1916 perfectionner le modèle de Bohr en considérant des **orbites** non plus circulaires mais **élliptiques**. Des règles de quantification analogues à celles de Bohr ont conduit Sommerfeld à introduire les nombres quantiques suivants :

## ***CHAPITRE II : MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME***

---

- **Le nombre quantique principal n** : l'énergie de l'atome ne dépend que du grand axe de l'ellipse. Ce grand axe et l'énergie correspondante sont des fonctions d'un nombre entier naturel **n** appelé nombre quantique principal.

- **Le nombre quantique secondaire l** : pour une valeur donnée de **n** et donc de **En**, il existe un nb fini d'ellipses possibles dont les excentricités sont fonction d'un nombre entier quantique secondaire **l** t. q :  $0 \leq l \leq n-1$

- **Le nombre quantique magnétique m<sub>l</sub>** : Ce nombre fut introduit pour interpréter les multiplications des raies spectrales émises par un atome lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur (effet Zeeman). **m<sub>l</sub>** est un entier t. q :  $-l \leq m_l \leq +l$

**m<sub>l</sub>** représente le **nb d'orientations possibles** prises par le plan de l'orbite par rapport au champ magnétique extérieur.

**Ex :**

<b>n</b>	<b><math>0 \leq l \leq n-1</math></b>	<b><math>-l \leq m_l \leq +l</math></b>
2	0	0
	1	-1
		0
		+1

**Insuffisance du modèle de sommerfeld :**

Sommerfeld n'a pas pu parvenir à interpréter les spectres des atomes lourds et par là sauver la théorie de Bohr. Cependant, **Louis De Broglie** en 1924 avait élaboré une autre mécanique conçue pour les phénomènes microscopiques c'est la **mécanique quantique** qui a conduit à la conception actuelle de l'atome.