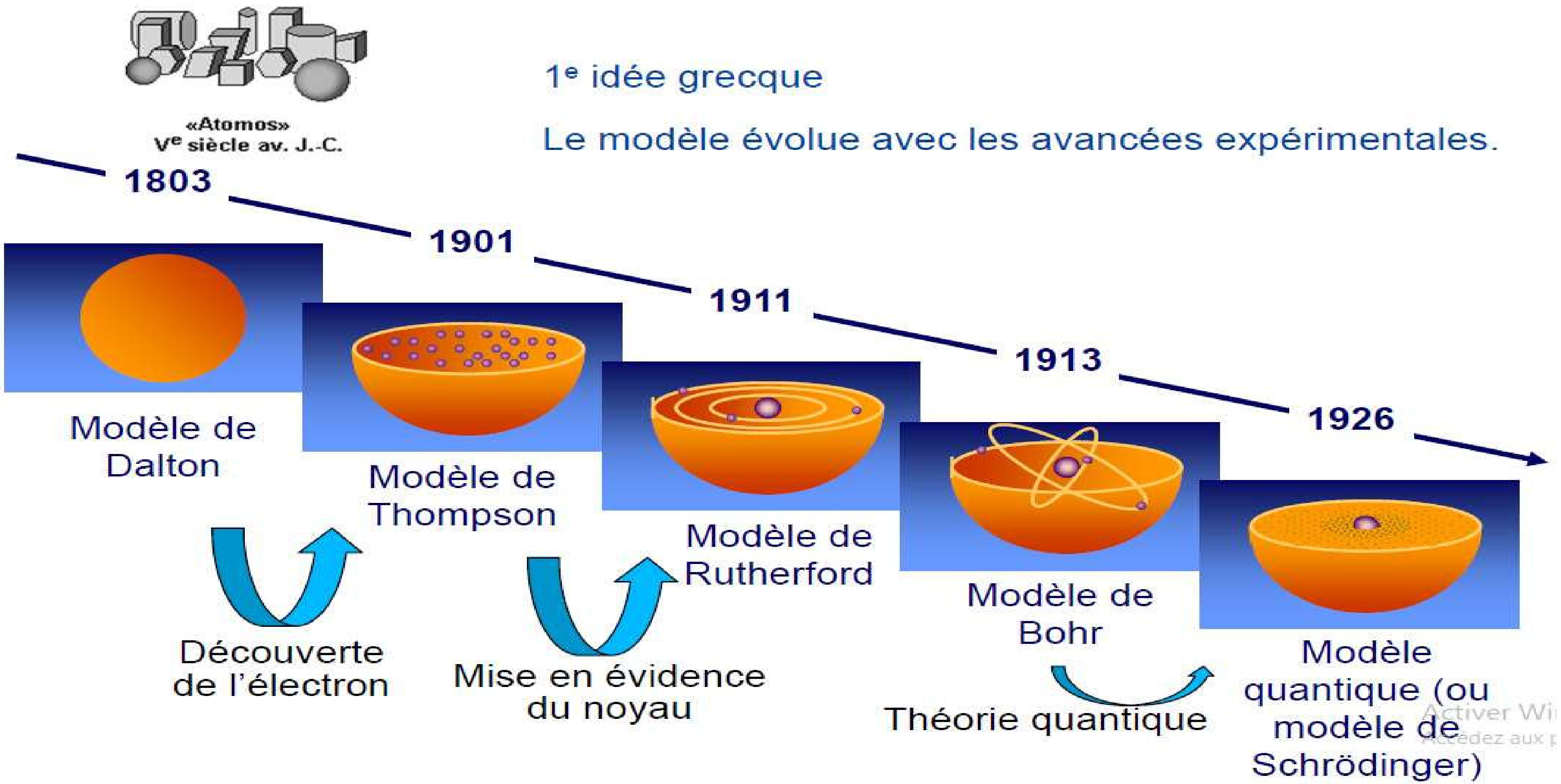
Chapitre II: Modèle classique de l'atome

I. Introduction

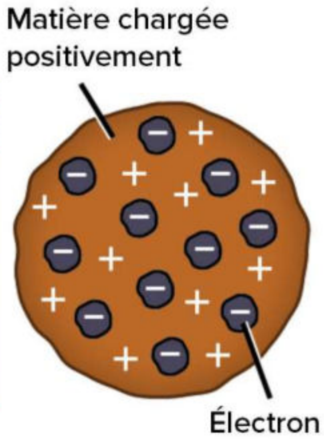


1. Modèle de Dalton :

« Tout matière est constituée de particules élémentaires indivisibles lors des transformations chimiques. Ces particules microscopiques simples, qui ne peuvent être fractionnées, indestructibles sont appelées atomes »

2. Modèle de Joseph John Thomson (la découverte de l'électron) :

Il assimile l'atome à une sphère dont la surface se répartit les charges positives qui vont être compensées par les charges négatives de manière à avoir la neutralité électrique de l'atome (gâteaux aux raisins).

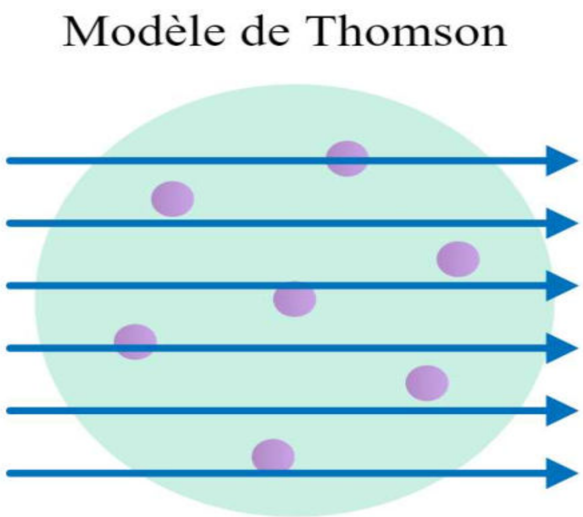


Rien n'est encore prouvé par l'expérience

II. Modèle d’Ernest Rutherford (Modèle Planétaire) :

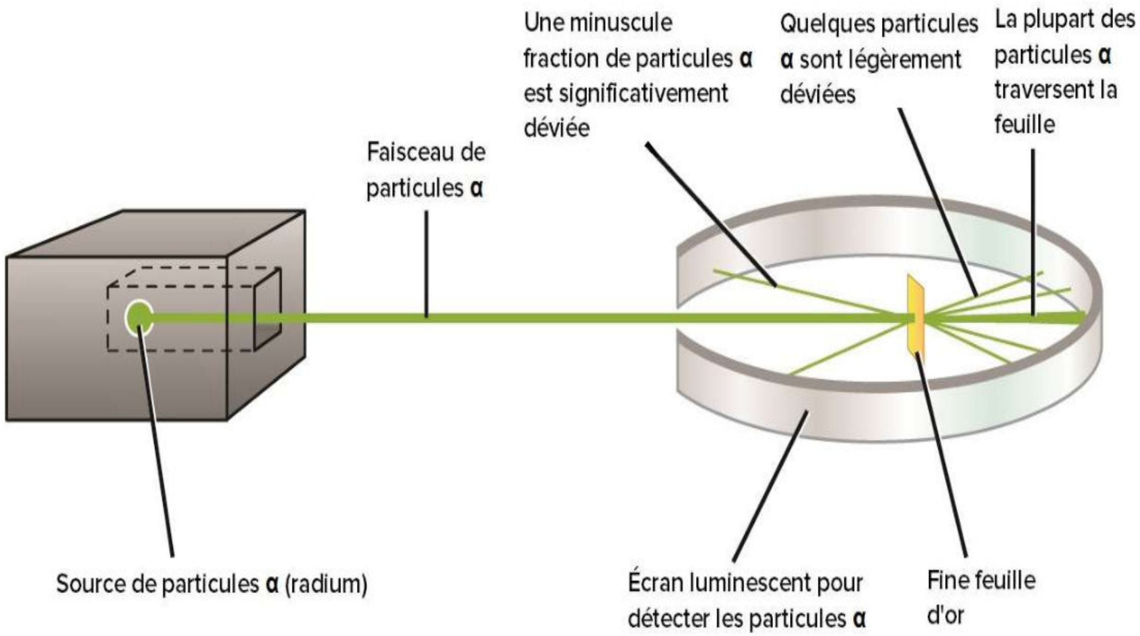
1. L’expérience de la feuille d’or: Rutherford projeta un rayon de particules α sur une fine couche d'or pur. Les particules alpha sont des noyau d'hélium et sont des produits de certaines réactions de radioactivité. Pour cette expérience, Rutherford plaça un échantillon de radium (un métal radioactif) dans une boite en plomb avec un minuscule trou. La plupart des radiations sont absorbées par le plomb, mais un fin rayon de particules α passe par le petit trou, en direction de la feuille d'or. Tout autour de la feuille d'or se trouve un écran détecteur qui produit une lumière en cas de contact avec une particule α.

En se basant sur le modèle de gâteau aux raisins de Thomson, Rutherford prédit que la plupart des particules α passeraient à travers la feuille d'or. La raison est que la charge positive, selon le modèle de Thomson, est supposée être dispersée à travers tout le volume de l'atome. Par conséquent, le champ électrique chargé positivement serait trop faible pour entraver significativement la trajectoire des particules α, relativement lourdes et rapides.



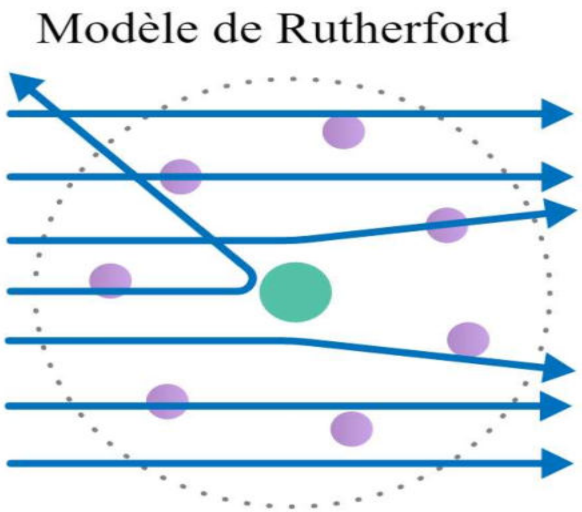
Les observations de Rutherford étaient les suivantes:

- La majorité des particules **α** ne sont pas déviées.
- Quelques particules **α** sont légèrement déviées.
- Une minuscule fraction des particules **α** sont déviées de plus de 90° de leur trajectoire.



Ses conclusions sont:

- La matière est essentiellement constituée de vide, la majorité des particules α ne rencontrent pas des obstacles sur leurs parcours.
- Les particules faiblement déviées le sont par des charges dans la matière.
- Certaines particules α sont fortement déviées, elles sont dues à rencontrer des concentrations de charge positive (+) dans la matière.



2. Interprétation:

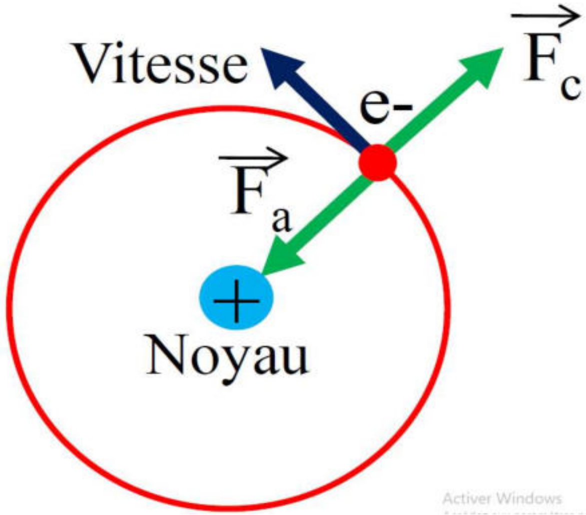
Rutherford a supposé que l'atome est constitué d'un noyau dense chargé positivement et contenant la majorité de masse de l'atome, autour duquel les électrons tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est appelé aussi **Modèle planétaire.**

Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron en considérant que (exemple de l'atome d'hydrogène):

❑ L'électron est soumis à deux forces égales et opposées:

- Une force d'attraction coulombienne du noyau $F_a = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ (1)
- Une force de centrifuge : $F_c = \frac{mv^2}{r}$ (2)

❑ Condition de stabilité $|\overrightarrow{F_a}| = |\overrightarrow{F_c}|$



$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \Longrightarrow mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (3)$$

$\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^2$
Permittivité du vide

Calcul de l'énergie totale d'électron :

L'énergie totale du système E_T est égale à la somme de l'énergie potentielle (E_P) et l'énergie cinétique (E_C): $E_T = E_c + E_P$

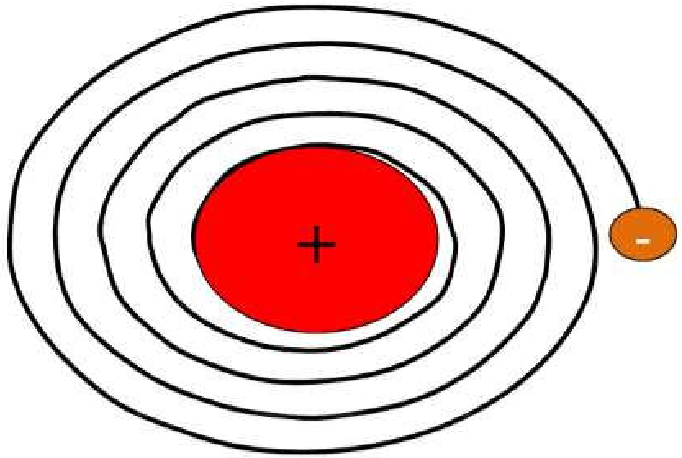
- L'énergie cinétique de cet électron: $E_c = \frac{1}{2} mv^2$
- L'énergie potentielle par définition est : $E_p = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

D'après (3) l'énergie cinétique est : $$E_c = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Ce qui permet d'exprimer l'énergie totale de l'électron : $\boxed{E_T = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = -E_c}$

3. Insuffisance du modèle :

Ce modèle 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.

Pour pallier aux incohérences du modèle de Rutherford, Bohr a eu l’idée d’utiliser la quantification de l’énergie. Il admit que, pour orbite circulaire, soit stable, son rayon r et la vitesse V de l’électron devait vérifier la relation :

$$m_e \times V \times r = n \times \frac{h}{2\pi}$$

III. Modèle de Bohr:

Ce modèle utilise la théorie des quanta, selon l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement ne peut avoir lieu que par multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie : $E = h\upsilon$.

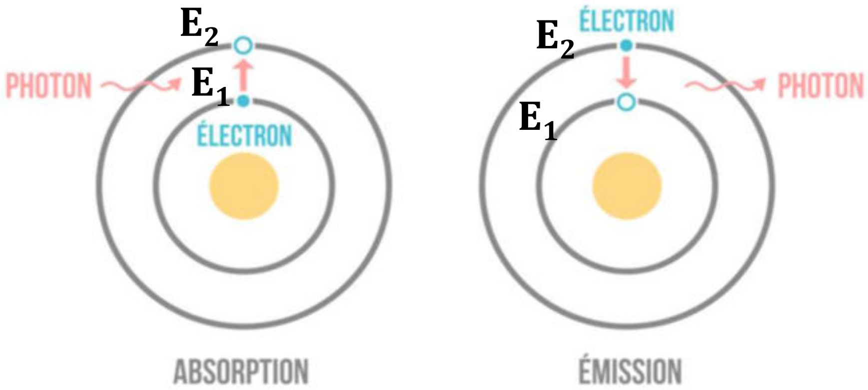
Compte tenu de cette théorie, Bohr a construit un modèle mathématique qui repose sur trois postulats :

1. Les postulats:

1èr postulat (mécanique) : Les électrons ne peuvent se déplacer que sur des orbites circulaires bien définies autour du noyau. Chacune de ces orbites correspond à des niveaux d'énergie déterminés de l'atome. Lors de son mouvement sur une orbite, l'électron ne rayonne pas et n'absorbe pas d'énergie.

L'énergie reste constante dans le temps. On dit qu'il est dans **un état stationnaire.**

2ème postulat (optique) : Le passage d'un niveau d'énergie stable à niveau d'énergie supérieur se fait avec absorption d'énergie. Et le passage à un niveau d'énergie inférieur se fait avec dégagement d'énergie (émission)



$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E_2} - \mathbf{E_1} = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

$\mathbf{E_1} \rightarrow \mathbf{E_2} \rightarrow$ **Absorption**

$\mathbf{E_2} \rightarrow \mathbf{E_1} \rightarrow$ **Emission**

L'énergie ne peut varier d'une façon continue, **elle est quantifiée.**

3ème postulat (cinétique) : Quantification du moment cinétique.

$$L = m \times V \times r = n \times \frac{h}{2\pi}$$

Avec : n : Nombre entier positif et h constante de Planck ($h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s).

2. Application à l'atome d'hydrogène:

Calcul du rayon r et de l'énergie ET en fonction de n :

On a : $$\begin{cases} m \times V \times r = n\dfrac{h}{2\pi} \longrightarrow V = \dfrac{nh}{2\pi mr} \\ mV^2 = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \dfrac{e^2}{r} \; avec\; Fa = Fc \longrightarrow \dfrac{mv^2}{r} = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \end{cases}$$

Rayon de Bohr: $a_0 = 0{,}529\ A°$

$$\Rightarrow m\frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{e^2}{r} \Rightarrow \frac{n^2h^2}{\pi mr} = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \Rightarrow \boxed{r = \boxed{\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}} \times n^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{r = a_0 \times n^2 = 0{,}529 \times n^2}$$

Le rayon r de l'orbite et **l'énergie totale** d'un électron sont donc discrète ou quantifiée.

$$Or : E_T = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

$$\boxed{\text{Donc : } E_T = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \times \frac{1}{n^2}} \Rightarrow \boxed{E_T = -13{,}6\ (eV) \times \frac{1}{n^2}}$$

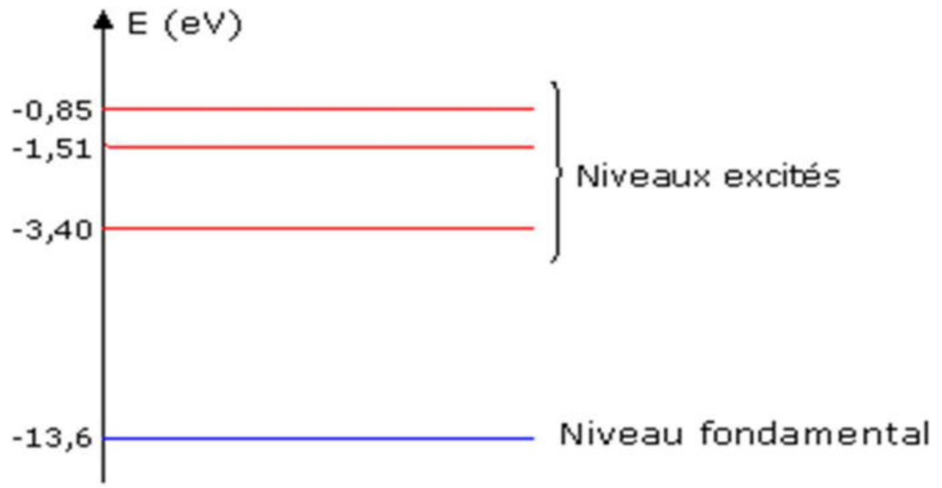
a. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène:

• Pour n=1 (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)
$r_1 = 5{,}29.10^{-11}$ 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)
$r_2 = 4r_1 = 2{,}116$ Å et
$E_2 = E_1/4 = -3{,}4$ eV

• Pour n = 3 (Deuxième état excité)
$r_3 = 9r_1 = 4{,}761$ Å
$E_3 = -1{,}51$ eV

• Pour n = 4 (Troisième état excité)
$r_3 = 16r_1 = 8{,}464$ Å
$E_3 = -0{,}85$ eV



Quelques niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

3. Application aux hydrogénoïdes:

Hydrogénoïde= ion constitué par un noyau avec **Z protons** et **un électron**

Exemple

$_2He^+$: constitué de 2 protons et un électron
$_3Li^{2+}$: constitué de 3 protons et un électron.

Comme dans le cas de l'hydrogène (sauf le nombre de charges positives est Ze) on calcule :

-Energie totale : $$\boxed{E_T = -\frac{\boldsymbol{Z}e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}}$$

En tenant compte des postulats de Bohr on trouve :

-Rayon de l'orbite quantifié : $$\boxed{r = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m e^2} \times \frac{n^2}{\boldsymbol{Z}} = a_0 \times \frac{n^2}{\boldsymbol{Z}}}$$ avec a_0 le rayon de la première orbite de l'hydrogène (a_0 = 0,529 A°)

-Energie totale quantifiée: $$\boxed{E_T = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{\boldsymbol{Z^2}}{n^2} = E_1 \times \frac{\boldsymbol{Z^2}}{n^2}}$$ avec E_1 l'énergie de l'électron sur la première orbite de l'hydrogène (E_1(H) = -13,6 eV)

IV. Spectre atomique d'émission:

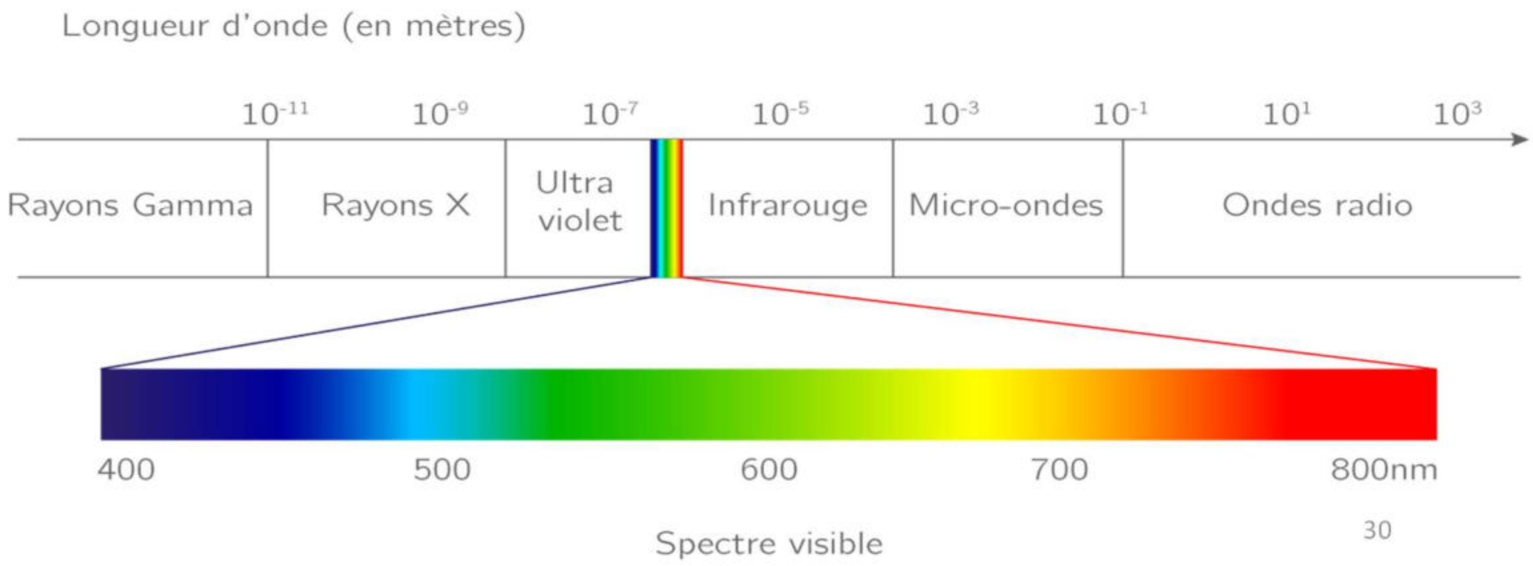
1. Initiation à la spectroscopie atomique

Rayonnement électromagnétique est un flux de photons caractérisé par :

-Une vitesse de propagation c (c = 3 10^8 m/s)
-Une fréquence ν (nombre de vibration par seconde)
-Une longueur d'onde λ (distance parcourue pendant une vibration)

Ces grandeurs sont liés par la relation : $\nu = \frac{c}{\lambda}$

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



Théorie quantique:

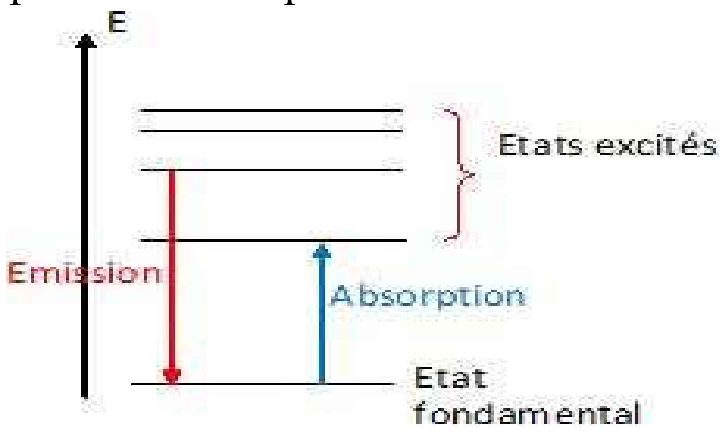
Planck (1900), puis Einstein (1905) attribuèrent à la lumière une autre nature discontinue sous forme de grains de lumière: **Photons.** Ces photons correspondent à des paquets d'énergies appelés quanta (unité quantum). L'énergie d'un quantum est donnée par la relation :

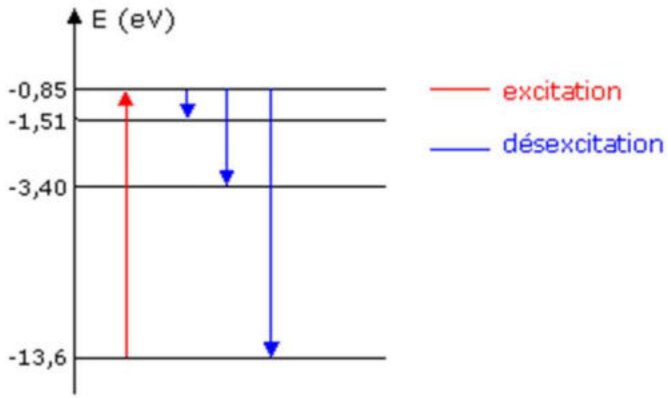
$$E = h\nu = h \times \frac{C}{\lambda}$$

L'échange d'énergie avec la matière se fait par absorption ou émission :

Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau m (m>n) supérieur (orbite de rayon r_m), il absorbe une radiation de fréquence ν_{n-m}.

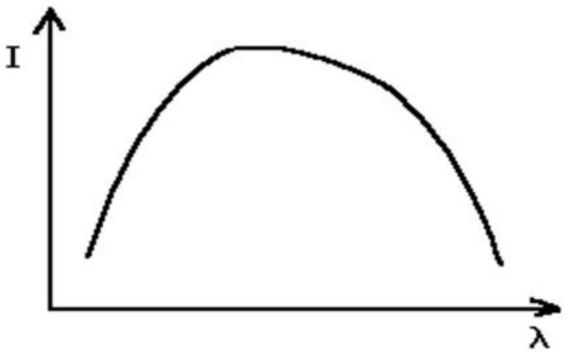
Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau m à un niveau n (m > n), il émet une radiation de fréquence ν_{m-n}.



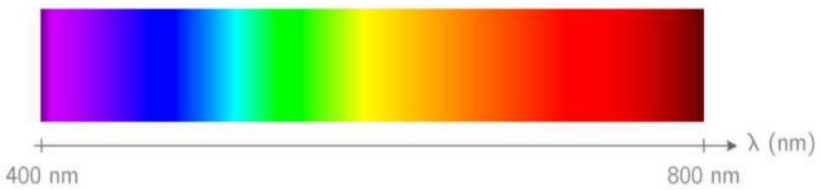


2. Analyse spectrale :

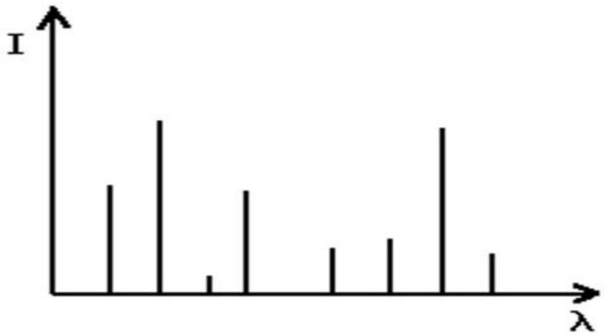
Spectre continu:
Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences dans un intervalle donné.
On dit qu'il présente un spectre continu (lumière solaire : arc-en-ciel)



Spectre continu



Spectre discontinu:
D'autres sources émettent des rayonnements comportant des fréquences bien précises. On dit que le rayonnement possède un spectres discontinu est appelé spectre de raies.



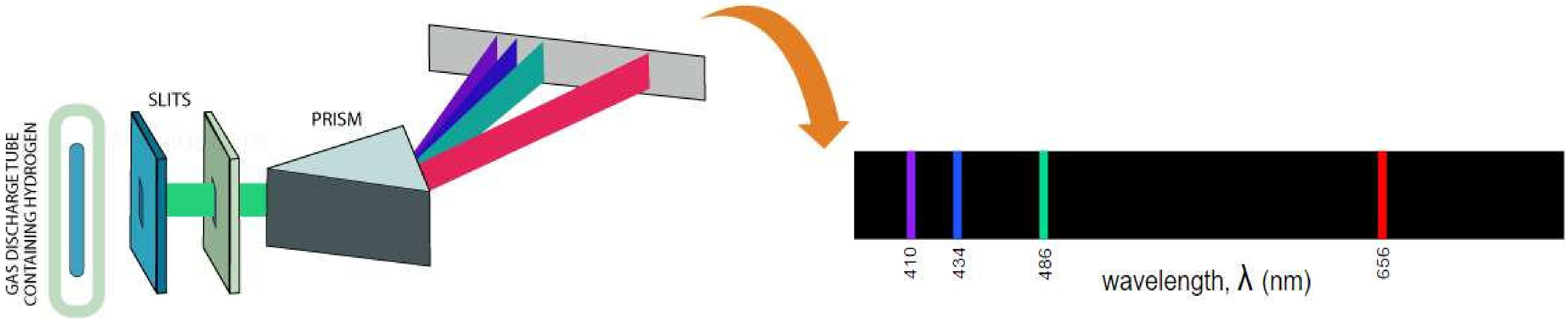
Spectre de raies

Spectre de raies (spectre d'émission) de mercure Hg

3. Spectre d'émission de l'hydrogène :

a. Etude expérimentale:

Pour observer le spectre d'émission d'hydrogène, on produit une décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène gazeux. Les atomes excités émettent une lumière. Si on fait passer cette lumière à travers un prisme, on obtient sa décomposition en une série de raies.



En 1885, J.J. Balmer montre que les quatre raies visibles dans le spectre de l'hydrogène peuvent être calculer par la formule de Balmer:

$$\boxed{\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)}$$

b. Relation empirique de Ritz:

L'énergie de transition est la différence d'énergie entre l'état excité E_m et l'état fondamental E_n

On a la relation de Planck : $\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_m - \mathbf{E}_n = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$

En outre la relation : $E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}$

$$E_m = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{m^2}$$

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_m - \mathbf{E}_n = h\nu = hc \times \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

On pose : $R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = \frac{|E_1|}{hc}$

On aura : $$\boxed{\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)}$$

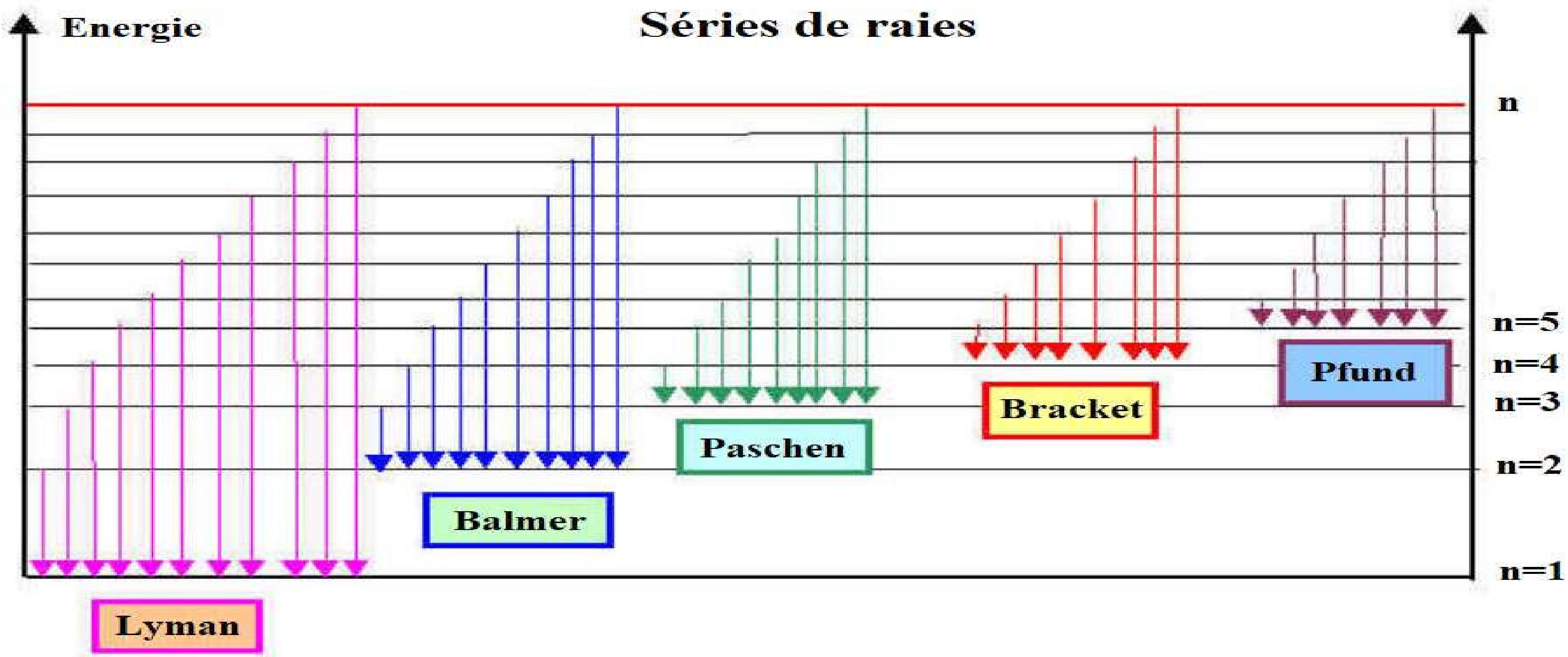
Formule de Ritz

Avec :
σ nombre d'onde
R_H est la constante de Rydberg $R_H = 1{,}0972\ 10^7\ m^{-1}$
N et m: entiers naturels positifs tel que m>n

c. Notion de séries de raies:

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné.

Série (n)	1	2	3	4	5
Nom	Série de Lyman	Série de Balmer	Série de Paschen	Série de Brackett	Série de Pfund
Domaine	UV	Visible	IR	IR	IR
λ(nm)	97 ; 102 ; 121	410 ; 434 486 ; 656	1094 ; 1282 1875	2630 4050	7400
m	2, 3, …	3, 4, …	4, 5, …	5, 6, …	6, 7, …

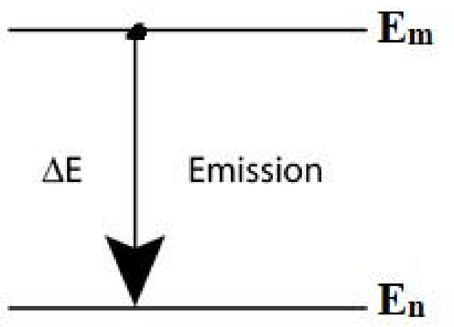


4. Cas de l'hydrogénoïde:

Un ion hydrogénoïde est un ion avec Z protons (+Ze) et un seul électron (-e). Il suffit de remplacer dans toutes les relations précédentes le terme $\mathbf{e^2}$ par $\mathbf{Ze^2}$.

L'énergie du niveau n : $E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{\boldsymbol{Z^2}}{n^2}$

L'énergie du niveau m : $E_m = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{\boldsymbol{Z^2}}{n^2}$



$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_m - \mathbf{E}_n = h\nu = hc \times \frac{1}{\lambda} = -\frac{me^4 \boldsymbol{Z^2}}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Donc: $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \boldsymbol{Z^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$

5. Energie d'ionisation:

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

$$H \longrightarrow H^+ + 1e^-$$

$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_\infty - \mathbf{E}_n = h\nu_L$ avec $\mathbf{E}_\infty = 0$

et ν_L: fréquence limite

6. Insuffisance du modèle de Bohr

- Bien qu'il décrit les spectres d'émission de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, le modèle de Bohr est inapplicable aux atomes polyélectroniques (dédoublement des raies).

- En plus les concepts de la mécanique classique (vitesse et position) ne sont pas applicables à l'échelle microscopique d'où la nécessité de trouver une nouvelle mécanique :

Naissance de la mécanique Quantique (ondulatoire)

Application

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation : $En = -\frac{A}{n^2}$ où n est un nombre entier naturel non nul et $A = 13{,}6$ eV

1. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène en eV ?

2. Un atome d'hydrogène passe de l'un quelconque des états excités tels que $n > 2$,

à l'état $n = 2$. Au cours de chaque transition possible, une radiation est émise, l'ensemble des radiations émises constituant la série de Balmer.

Montrez que la longueur d'onde λ (en mètres) de l'une quelconque des radiations de cette série peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$$

Explicitez R_H en fonction de A, h et c. Calculez R_H dans le système international.

3. Déterminez à quelle transition correspond la radiation ($H\alpha$) de la série de Balmer de longueur d'onde $\lambda_1 = 656$ nm.