

Chapitre 6

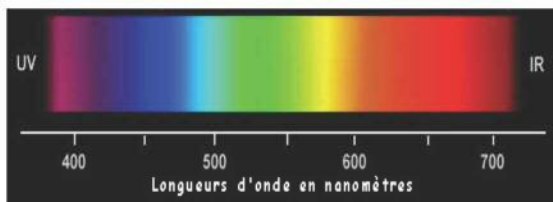
Atome de Bohr

6.1 Étude expérimentale du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

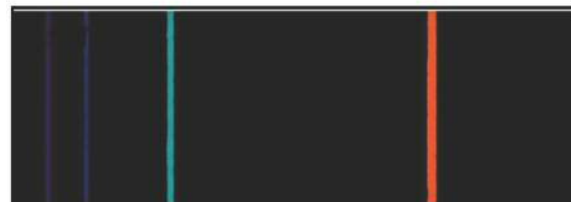
6.1.1 Spectre continu et spectre discontinu

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

- Le spectre du rayonnement thermique (figure 6.1a) est *continu* ce qui veut dire que toutes les couleurs, c.-à-d. les longueurs d'ondes correspondantes, y sont représentées.



(a) émis par un corps dense



(b) émis par l'atome d'hydrogène

FIGURE 6.1 – Spectres de rayonnements électromagnétiques

- Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (figure 6.1b) 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 1885, 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 d'hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (6.1)$$

où n est un nombre entier avec $n > 2$. C'est la *formule de Balmer-Rydberg*.

Le terme $1/\lambda$ est souvent employé en spectroscopie. On l'appelle *nombre d'onde* (« Wellenzahl »). Sa valeur, en unités SI, est égale au nombre de longueurs d'onde comprises dans un mètre.

R_H est une constante appelée *constante de Rydberg*. Sa valeur expérimentale vaut :

$$R_H = 1,096\,776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Exercice 6.1

1. Pour les quatre raies bien visibles H_α ($n = 3$) ; H_β ($n = 4$) ; H_γ ($n = 5$) et H_δ ($n = 6$) du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, calculer λ .
2. Quelles sont les couleurs de ces raies ?
3. Montrer, en calculant sa longueur d'onde, qu'il est possible de prédire l'existence d'une 5^e raie dans le spectre visible ($390 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$) de l'atome H.
À cause de sa faible intensité, cette raie est difficilement observable à l'aide de spectroscopes ordinaires.

6.1.2 Spectre d'émission et spectre d'absorption

Un spectre d'émission (figure 6.2) s'obtient en faisant traverser la lumière émise par une source à travers un spectroscopie. On obtient un spectre continu ou des raies colorées sur un fond noir.



FIGURE 6.2 – Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Un spectre d'absorption (figure 6.3) s'obtient en interposant sur la trajectoire de la lumière blanche l'élément absorbant. On obtient des raies (ou des bandes) noires sur fond arc-en-ciel.

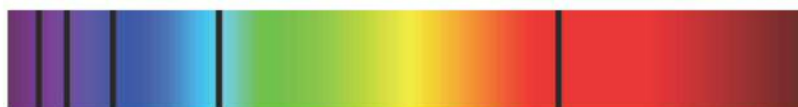


FIGURE 6.3 – Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène

6.2 Étude théorique semi-classique de l'atome d'hydrogène

6.2.1 Postulats de Bohr

En 1913, Niels Bohr propose son modèle atomique basé sur des principes classiques (2^e principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles : les photons). Son modèle remplaçait celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans la mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques.

D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement et perd ainsi de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau-électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

Postulat des orbites (1^{er} postulat) *Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification suivante :*

$$m v_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (6.2)$$

avec : n nombre quantique principal, $n \in \mathbb{N}^*$
 m masse de l'électron
 r_n rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau
 v_n vitesse linéaire de l'électron sur son orbite
 h constante de Planck

Postulat des émissions et absorptions d'énergie (2^e postulat) *À chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (« Quantensprünge ») et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie E :*

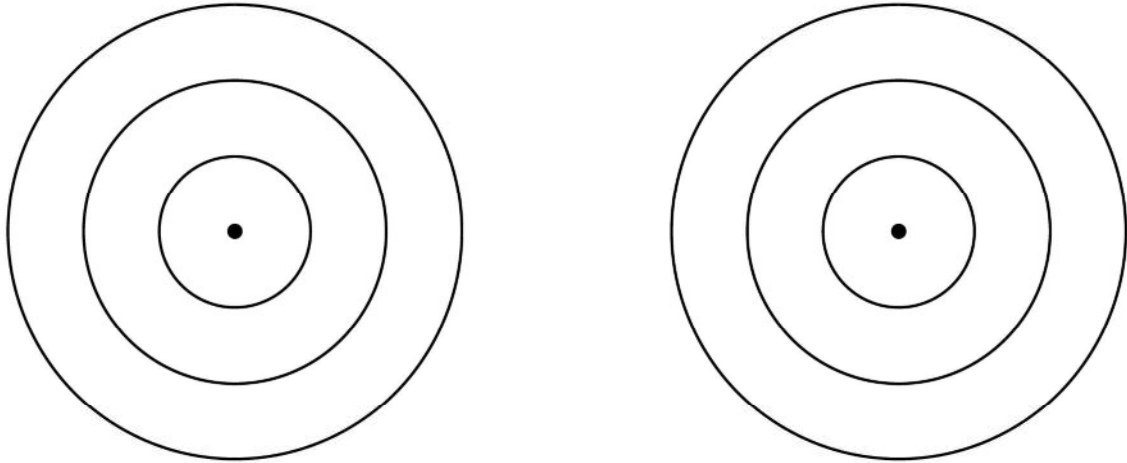
$$E = |E_f - E_i| = h \nu \quad (6.3)$$

avec : E_i énergie correspondant à l'orbite de départ
 E_f énergie correspondant à l'orbite d'arrivée
 ν fréquence du rayonnement émis ou absorbé

Exercice 6.2 Sur le schéma de gauche, représenter une transition électronique de l'orbite extérieure vers une orbite plus proche du noyau. Le photon correspondant est-il émis ou

absorbé ? Dessiner le train d'onde représentant ce photon et indiquer avec une flèche son sens de propagation.

Sur l'autre figure représenter une transition d'une orbite interne vers l'orbite externe.



(Attention ! Vos schémas ne traduisent pas la réalité physique. En effet, d'après la mécanique ondulatoire un électron ne peut pas être localisé sur une orbite. Soyez en conscients.)

6.2.2 Étude des orbites

Modèle classique de Rutherford

Considérons un atome d'hydrogène et admettons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge $q_e = -e$ et de masse m tourne avec une vitesse linéaire v autour du proton de charge $q_p = e$ et de masse $m_p \gg m$.

L'électron est soumis à la force de Coulomb d'intensité :

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2}.$$

La relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$\vec{F}_C = m \vec{a}.$$

Les vecteurs, exprimés dans la base de Frenet, ont des coordonnées tangentielles nulles. Selon la normale :

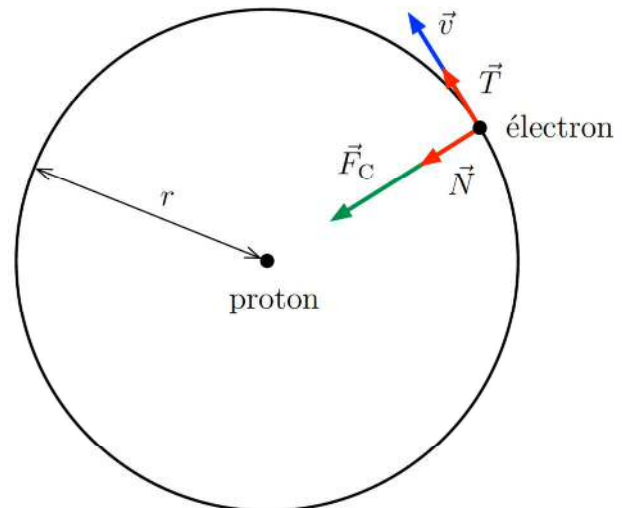
$$F_C = m a_N$$

ce qui devient, en remplaçant :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2} = m \frac{v^2}{r}.$$

Après simplification :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = m v^2 \tag{6.4}$$



et finalement :

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2}.$$

Conclusion :

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

Modèle de Bohr

D'après le premier postulat de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définis par l'expression (6.2) permettent à l'électron de graviter sans émission de rayonnement autour du proton. Les vitesses possibles sont ainsi données par :

$$v_n = \frac{n h}{2\pi m r_n}$$

En remplaçant v_n dans l'expression obtenue à l'aide du modèle classique on trouve :

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2. \quad (6.5)$$

Conclusions :

- En tenant compte du premier postulat de Bohr, on constate que r_n ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Les orbites permises sont situées sur des couches sphériques et concentriques (« Schalen ») de rayons discrets r_1 ; r_2 ; r_3 ; etc. autour du noyau. Pour cette raison, le modèle de Bohr est encore appelé « modèle des couches » (« Schalenmodell »).

$n = 1$	couche K
$n = 2$	couche L
$n = 3$	couche M
\vdots	\vdots

TABLE 6.1 – Les différentes couches de l'atome d'hydrogène

- Les rayons des différentes couches K, L, M, ... sont proportionnels au carré du nombre quantique principal n : $r_n \sim n^2$.

L'orbite la plus proche du proton est celle correspondant à la couche K ($n = 1$). Le rayon de cette orbite vaut :

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

On l'appelle *rayon de Bohr*. D'où :

$$\boxed{r_n = r_1 n^2} \quad (6.6)$$

Exercice 6.3 En choisissant $r_1 \mapsto 0,5 \text{ cm}$, dessiner à l'échelle les quatre premières couches d'un atome d'hydrogène. Marquer sur la figure la lettre de chaque couche, son nombre quantique principal et son rayon exprimé à l'aide de r_1 .

6.2.3 Étude énergétique de l'atome d'hydrogène

Énergie potentielle du système proton-électron

Considérons un système conservatif évoluant à énergie cinétique constante et soumis à une force extérieure. Rappelons-nous que la variation de l'énergie potentielle du système est alors égale au travail de la force extérieure :

$$\Delta E_p = W(\vec{F}_{\text{ext}}).$$

Appliquons cette relation à l'atome d'hydrogène. Soit \vec{F}_{ext} la force à exercer pour sortir ($r \rightarrow \infty$), à vitesse constante, l'électron de l'atome. Soit r_0 le rayon de l'orbite de laquelle l'électron est retiré. La relation précédente s'écrit :

$$E_p(\infty) - E_p(r_0) = W_{r_0 \rightarrow \infty}(\vec{F}_{\text{ext}}).$$

Attribuons arbitrairement l'état de référence des énergies potentielles à l'électron libre, c.-à-d. à l'électron sorti entièrement de l'atome ($r \rightarrow \infty$). Vu que dans ce cas $E_p(\infty) = 0$ on obtient :

$$-E_p(r_0) = W_{r_0 \rightarrow \infty}(\vec{F}_{\text{ext}}). \quad (6.7)$$

La force extérieure doit être à chaque instant opposée à la force de Coulomb :

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -\vec{F}_C \Rightarrow F_{\text{ext}} = F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}.$$

Comme celle-ci n'est pas constante au cours du déplacement, il faut déterminer le travail élémentaire $dW(\vec{F}_{\text{ext}})$ et utiliser le calcul intégral pour obtenir le travail total.

La force effectue un travail élémentaire pour un éloignement infinitésimal $d\vec{r}$ de l'électron du proton :

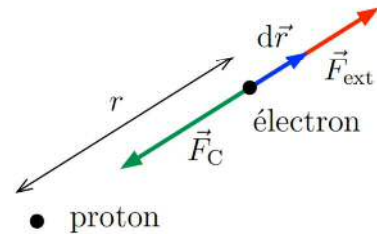
$$dW(\vec{F}_{\text{ext}}) = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r} = F_{\text{ext}} dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr.$$

En remplaçant dans l'expression (6.7) on obtient :

$$\begin{aligned} -E_p(r_0) &= W_{r_0 \rightarrow \infty}(\vec{F}_{\text{ext}}) = \int_{r_0}^{\infty} dW(\vec{F}_{\text{ext}}) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} \right]_{r_0}^{\infty} \\ -E_p(r_0) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(0 + \frac{1}{r_0} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0}. \end{aligned}$$

L'énergie potentielle du système proton-électron correspondant au rayon orbital r vaut donc :

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}.$$



Énergie cinétique du système

La masse du proton est si grande, comparée à celle de l'électron, qu'en première approximation on peut considérer le proton comme restant immobile. Toute l'énergie cinétique est ainsi attribuée au mouvement de l'électron autour du proton. La relation (6.4) permet de l'exprimer en fonction du rayon r de l'orbite :

$$E_c(r) = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} E_p(r).$$

Énergie de l'atome d'hydrogène

L'énergie d'un atome d'hydrogène est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$E(r) = E_c(r) + E_p(r) = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Vu que les rayons sont quantifiés, l'énergie l'est certainement aussi :

$$E(r_n) = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n}. \quad (6.8)$$

Conclusions :

- L'énergie de l'atome d'hydrogène est négative. Cela est dû à notre choix arbitraire du niveau de référence de l'énergie potentielle, à savoir : $E_p(\infty) = 0$. Ce choix est judicieux car le bon sens nous suggère d'attribuer à un électron libre au repos une énergie nulle.
- L'énergie de l'atome d'hydrogène ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Seules les énergies remplissant la condition (6.8) sont permises. À chaque couche correspond une énergie bien déterminée.
- Il faut fournir à l'atome d'hydrogène au moins le travail $W = |E(r_n)|$ positif pour libérer l'électron circulant sur l'orbite n .
Si $n = 1$, ce travail porte le nom de *travail de sortie* ou *travail d'extraction*. On l'a déjà rencontré lors de l'étude de l'effet photoélectrique. Il est numériquement égal à l'énergie de liaison de l'électron à l'atome.

6.3 Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

En remplaçant l'expression (6.5) du rayon de l'orbite dans l'expression (6.8) de l'énergie totale, cette dernière s'écrit en fonction du nombre quantique principal :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (6.9)$$

Si $n = 1$, l'énergie de l'atome d'hydrogène vaut : $E_1 = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$. C'est l'énergie d'un atome d'hydrogène dans lequel l'électron se trouve sur la couche K.

La relation (6.9) devient :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{|E_1|}{n^2} \quad (6.10)$$

Le tableau 6.2 donne les énergies des premiers états énergétiques de l'atome d'hydrogène.

Couche	n	r (nm)	E_n (eV)
K	1	0,0529	-13,6
L	2	0,2116	-3,40
M	3	0,4761	-1,51
N	4	0,8467	-0,85

TABLE 6.2 – Énergies des premiers états de l'atome d'hydrogène

Exercice 6.4 Sur un axe vertical représentant l'énergie de l'atome d'hydrogène, représenter à l'échelle $1 \text{ eV} \mapsto 0,5 \text{ cm}$ les niveaux d'énergie des quatre premières couches de l'atome d'hydrogène par des traits horizontaux.

Annoter le schéma en marquant à côté de chaque couche son énergie, son nombre quantique principal et la lettre qui la détermine.

Remarque :

À chaque couche permise correspond un niveau d'énergie déterminé. Cependant, de larges intervalles d'énergie sont défendus pour l'atome. Voilà ce qui distingue le modèle de Bohr du modèle planétaire de Rutherford.

Conclusions :

- L'expression (6.10) montre que les couches correspondant à un nombre quantique n élevé sont les couches les plus énergétiques.
- Plus n augmente, plus r_n augmente et moins l'électron est lié au noyau. À la limite quand $n \rightarrow \infty$, l'électron est sorti de l'atome. Ce dernier est alors ionisé.
- Si n augmente, les niveaux énergétiques se rapprochent de plus en plus.
- Le niveau d'énergie le plus bas correspond à $n = 1$ (couche K). C'est l'état *fondamental* de l'atome. Si $n > 1$, l'atome se trouve dans un *état excité*.
- L'énergie d'ionisation E_{ion} de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour arracher l'électron à partir de l'état fondamental. On voit que $E_{\text{ion}} = |E_1| = 13,6 \text{ eV}$.

6.4 Transitions électroniques

6.4.1 Émission et absorption

D'après le 2^e postulat de Bohr, si un électron passe d'un état initial n_i vers un état final n_f , un photon est émis ou absorbé. Ce photon emporte (s'il est émis) ou apporte (s'il est

absorbé) la différence d'énergie entre les deux états de l'atome.

Si $n_i > n_f$: émission d'un photon d'énergie $h\nu$. L'atome se désexcite, il perd de l'énergie. On obtient un spectre d'émission formé par des raies colorées sur fond noir.

Si $n_i < n_f$: absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. L'atome est excité, il gagne de l'énergie. On obtient un spectre d'absorption formé par des raies noires sur fond arc-en-ciel.

6.4.2 Énergie du photon émise ou absorbée

D'après le principe de la conservation de l'énergie, il faut que, en valeur absolue, la variation d'énergie entre les deux états atomiques i et f soit égale à l'énergie du photon émis ou absorbé.

D'après l'expression (6.3) :

$$E = |\Delta_{i \rightarrow f} E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = |E_1| \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu.$$

6.5 Les limites du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr permet de prédire correctement les niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène et d'autres systèmes à un seul électron.

La représentation d'un électron sur des orbites bien définies d'un « système solaire miniature » n'est pas compatible avec le caractère ondulatoire de l'électron. Or, le fait que l'électron soit confiné dans un espace dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de sa longueur d'onde fait apparaître son caractère ondulatoire. C'est la nature ondulatoire de la matière qui conduit aux orbitales atomiques et qui permet d'expliquer la structure géométrique de l'atome.