1 Les premiers modèles de l'atome

1.1 Le modèle de Rutherford (1911)

La conception de la structure des atomes qui émerge au début du vingtième siècle emprunte pour l'essentiel à un modèle classique de type planétaire. A la suite des travaux d'Ernest Rutherford (1911), il est admis que l'atome peut s'apparenter à un noyau de charge positive autour duquel orbitent des particules chargées négativement : les électrons. La cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

Soit un atome hydrogénoïde constitué d'un noyau (de charge $q_N = +Ze$) considéré comme fixe et d'un électron (de charge $q_e = -e$) tous deux étant considérés comme des masses ponctuelles. La position de l'électron sur l'orbite est déterminée par le vecteur $\vec{r}$ dirigé du noyau vers l'électron.

1. **Ecrire la force de Coulomb F_c qui s'exerce entre ces deux charges lorsqu'elles sont à une distance r l'une de l'autre, sous forme vectorielle puis sous forme scalaire.**

   L'atome d'hydrogène tel que décrit par le modèle planétaire est représenté Figure 1.

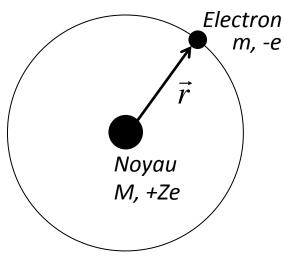

Figure 1: Modèle planétaire de l'atome d'hydrogène

La force d'attraction entre un électron de charge $-e$ et un noyau de charge $+Ze$ s'exprime sous forme vectorielle de la manière suivante :

$$\vec{F_c} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^3}\vec{r} \tag{1}$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position de l'électron par rapport au noyau ($\|\vec{r}\| = r$) et ϵ_0 la *permittivité du vide*. Sous forme scalaire, la force de Coulomb s'exprime comme suit :

$$F_c = \|\vec{F_c}\| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \tag{2}$$

2. **Réaliser une analyse dimensionnelle de cette relation et montrer que F_c est homogène à une masse accélérée.**

   Le produit d'une masse par une accélération s'exprime en kg.m.s^{-2}. Son équation aux dimensions s'écrit donc :

$$\mathrm{m} \times \mathrm{a} \equiv [\mathrm{M}][\mathrm{L}][\mathrm{T}]^{-2}$$

La force de Coulomb s'exprime en Newton (N). Considérons les grandeurs intervenant dans l'équation 2 :

- La permittivité du vide ϵ_0 s'exprime en F.m^{-1}, ou encore en kg^{-1}.m^{-3}.A^2.s^4.
- Comme 1 C = 1 s.A, on peut également exprimer ϵ_0 en C^2.kg^{-1}.m^{-3}.s^2.

- la charge Ze s'exprime en C.
- la distance r s'exprime en m.

On obtient donc la relation :

$$1 \text{ N} = 1 \text{ C}^{-2}.\text{kg.m}^3.\text{s}^{-2} \times \text{C}^2 \times \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg.m.s}^{-2}$$

L'équation aux dimensions de la force de Coulomb est donc celle d'une masse accélérée :

$$\text{F}_c \equiv [\text{M}][\text{L}][\text{T}]^{-2}$$

3. **Dans l'hypothèse d'un noyau fixe autour duquel l'électron décrit une orbite circulaire avec une vitesse constante v, utiliser le principe fondamental de la dynamique pour exprimer F_c en fonction de l'accélération.**

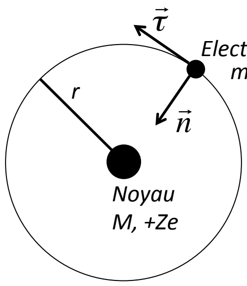

Figure 2: Repère de Frenet.

Pour décrire le mouvement circulaire de l'électron autour du noyau, on se place dans le repère de Frenet (Figure 3). Dans ce repère, le vecteur accélération $\vec{a}$ peut se décomposer en une composante tangentielle et une composante normale, selon l'expression suivante :

$$\vec{a} = \frac{dv}{dt}\vec{\tau} + \frac{v^2}{r}\vec{n} \tag{3}$$

où $\vec{\tau}$ et $\vec{n}$ sont respectivement les vecteurs unitaires le long des axes tangentiel et normal. L'électron se déplaçant à vitesse constante $\frac{dv}{dt} = 0$, l'expression de l'accélération se simplifie :

$$\vec{a} = \frac{v^2}{r}\vec{n} \tag{4}$$

D'après le principe fondamental de la dynamique, la force de Coulomb est égale à la masse de l'électron multipliée par son accélération :

$$\vec{F_c} = m\vec{a} \tag{5}$$

Par ailleurs, avec $\vec{r} = -\|\vec{r}\|.\vec{n} = -r.\vec{n}$, l'équation 1 devient :

$$\vec{F_c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2}\vec{n} \tag{6}$$

En reportant les équations 4 and 6 dans l'équation 5, on obtient :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2}\vec{n} = m\frac{v^2}{r}\vec{n}$$

soit en simplifiant :

$$mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \tag{7}$$

4. **En déduire l'expression de son énergie cinétique $E_c = f(r)$.**

L'expression de l'énergie cinétique est déduite de l'équation 7 :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \tag{8}$$

On note que l'énergie cinétique est inversement proportionnelle à la distance électron-noyau. *Plus l'électron est proche du noyau, plus il tourne vite.*

5. **Exprimer l'énergie potentielle E_p de l'électron sachant que la force électrostatique de Coulomb dérive de cette énergie, soit:**

$$\vec{F_c} = -\frac{dE_p}{dr}\frac{\vec{r}}{\|\vec{r}\|}$$

On prendra l'énergie potentielle de référence $E_p = 0$ lorsque $r = +\infty$.

La force électrostatique de Coulomb dérive de l'énergie potentielle à laquelle est soumis l'électron, soit :

$$\vec{F_c} = -\frac{dE_p}{dr}\frac{\vec{r}}{\|\vec{r}\|} = \frac{dE_p}{dr}\vec{n} \tag{9}$$

En reportant l'expression de $\vec{F_c}$ (eq. 1) dans l'équation précédente :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\vec{n} = \frac{dE_p}{dr}\vec{n} \tag{10}$$

d'où :

$$\frac{dE_p}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \tag{11}$$

soit :

$$dE_p = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{dr}{r^2} \tag{12}$$

En intégrant de part et d'autre :

$$\int_{E_p(r)}^{E_p(\infty)} dE_p = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\int_r^{\infty}\frac{dr}{r^2} \tag{13}$$

$$E_p(\infty) - E_p(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\int_r^{\infty}\frac{dr}{r^2} \tag{14}$$

En prenant l'énergie potentielle de référence $E_p = 0$ lorsque $r = +\infty$, on peut donc écrire :

$$-E_p(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\int_r^{\infty}\frac{dr}{r^2} \tag{15}$$

d'où :

$$E_p(r) = E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \times \int_r^{\infty}\frac{dr}{r^2} \tag{16}$$

En calculant l'intégrale on obtient :

$$E_p = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Ze^2}{r}\right]_r^{\infty} \tag{17}$$

et l'expression finale de l'énergie potentielle :

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Ze^2}{r} \tag{18}$$

6. **Quel est le rapport entre E_p et E_c ?**

   D'après les équations 8 et 18, on constate que :

$$2 \times E_c + E_p = 0 \tag{19}$$

   Cette relation, appelée *théorème du viriel* et établie par Clausius en 1870, est générale pour tout système en équilibre dynamique : l'énergie cinétique est égale à l'opposé de la moitié de l'énergie potentielle.

7. **Quelle est l'expression de l'énergie totale du système $E = f(r)$?**

   L'expression de l'énergie totale peut être déduite des équations 8 et 18 :

$$E = E_c + E_p = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{Ze^2}{r} \tag{20}$$

8. **Pourquoi ce modèle est-il inadapté à la description de l'atome ?**

   La théorie de l'électromagnétisme prévoit qu'un système constitué qu'une charge négative tournant autour d'une charge positive doit émettre un rayonnement. Comme les atomes n'émettent aucun rayonnement, il y a une contradiction entre la théorie existante et la représentation de l'atome à partir d'un modèle planétaire. On constate en outre que, d'après l'équation 20, l'énergie minimale correspondant à l'état fondamental du système est obtenue pour $r = 0$, soit lorsque l'électron se trouve au cœur du noyau.

1.2 Le modèle de Bohr (1913)

En 1913, Niels Bohr publie un article intitulé *De la constitution des atomes et des molécules* dans lequel il tente de concilier un modèle atomique planétaire pour l'atome d'hydrogène et la quantification observée sur son spectre d'émission. Son hypothèse de base repose sur les 3 postulats suivants :

1. *L'électron circule à vitesse et énergie constante sur des orbites circulaires particulières sur lesquelles il y a exacte compensation entre l'attraction coulombienne du noyau et la force centrifuge.*
2. *Ces orbites particulières se limitent à celles pour lesquelles l'action, produit de la quantité de mouvement et de la longueur de l'orbite, est un multiple de la constante de Planck.*
3. *Le changement d'orbite se produit par absorption ou émission d'un photon. L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence d'énergie des deux orbites.*

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène est un modèle construit avant tout pour rendre compte de l'existence des spectres de raies atomiques. Il conjugue le modèle planétaire classique de Rutherford et une condition de quantification des orbites permises. Son mérite principal tient à sa capacité à reproduire théoriquement les spectres de raies observés.

Les travaux de Bohr furent une avancée considérable dans l'établissement de la théorie quantique, bien qu'ils ne présentent qu'une juxtaposition d'une condition de quantification sur un modèle classique. En suggérant de distinguer, dans la notion de grandeur physique, le concept et les valeurs permises, il ouvrait la voie à une théorie formellement plus aboutie qui allait apparaître plus tard avec les travaux de Heisenberg et Schrödinger.

1. **Ecrire la condition de quantification énoncée par le postulat 2.**

   D'après le postulat 2, *les orbites particulières sur lesquelles circule l'électron se limitent à celles pour lesquelles l'action, produit de la quantité de mouvement et de la longueur de l'orbite, est un multiple de la constante de Planck*, soit :

$$mv \times 2\pi r = nh \tag{21}$$

2. **Montrer que le rayon des orbites stationnaires peut s'écrire sous la forme $r = a_0 n^2/Z$, où a_0 est le rayon de Bohr.**

D'après l'équation 21,

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \tag{22}$$

On peut donc en déduire une nouvelle expression de l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{h^2n^2}{8\pi^2mr^2} \tag{23}$$

En égalisant les équations 8 et 23, on obtient :

$$\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{h^2n^2}{8\pi^2mr^2} \tag{24}$$

ce qui permet de déduire l'expression des rayons des orbites en fonction du nombre quantique n :

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{me^2\pi} \times \frac{n^2}{Z} = a_0 \times \frac{n^2}{Z} \tag{25}$$

où l'on a introduit le rayon de la première orbite de Bohr ($n = 1$) pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) :

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{me^2\pi} \tag{26}$$

3. **À partir d'une analyse dimensionnelle, montrer que a_0 est homogène à une distance. Calculer sa valeur.**

$a_0 = 0{,}529$ Å

4. **Exprimer l'énergie totale $E = f(n)$, et calculer les constantes intervenant dans cette expression dans les unités couramment utilisées : J, eV, cm^{-1}.**

En utilisant les équations 20 et 25, on en déduit :

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \tag{27}$$

Calcul de la constante :

$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^2} = 2{,}180.10^{-18}$ J $= 13{,}606$ eV

En exprimant l'énergie en eV, l'équation 27 devient donc :

$$E = E_n \approx -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \tag{28}$$

La conversion en m^{-1} du facteur $\frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^2}$ se fait en divisant par hc :

$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^2} \times \frac{1}{hc} = 1{,}097.10^7$ m^{-1} $= 1{,}097.10^5$ cm^{-1}

5. **Calculer les rayons des trois premières orbites stationnaires possibles pour l'atome d'hydrogène.**

   D'après l'équation 25,

   $r_1 = a_0$
   $r_2 = 4 \times a_0$
   $r_3 = 9 \times a_0$

1.3 Spectroscopie de l'atome d'hydrogène

1. **Quelle est l'expression de la différence d'énergie entre les deux niveaux les plus bas de l'atome d'hydrogène ? Calculer sa valeur.**

   Le niveau d'énergie minimale (niveau fondamental) est le niveau $n = 1$. Le premier niveau excité est le niveau $n = 2$. D'après l'équation 28 avec $Z = 1$, l'écart énergétique entre ces deux niveaux est :

$$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = -13,6\frac{1}{2^2} + 13,6\frac{1}{1^2} = 13,6\left(1 - \frac{1}{4}\right) = 13,6 \times \frac{3}{4} = 10,2$$

   $\Rightarrow \Delta E_{12} = 10{,}2$ eV

2. **En appliquant la relation de Planck, calculer la fréquence, la longueur d'onde et le nombre d'ondes de la transition lumineuse associée à la différence d'énergie précédemment calculée.**

   D'après la relation de Planck-Einstein,

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\overline{\nu} \tag{29}$$

   où ν ($s^{-1} \equiv$ Hz), λ (m) et $\overline{\nu}$ (m^{-1}) désignent respectivement la fréquence, la longueur d'onde et le nombre d'ondes de la transition lumineuse.

   $\Delta E_{12} = 10{,}2$ eV $= 1{,}63.10^{-18}$ J

   $\Rightarrow \nu = 2{,}47.10^{15}$ s^{-1}
   $\Rightarrow \lambda = 1{,}22.10^{-7}$ m $= 122$ nm
   $\Rightarrow \overline{\nu} = 8{,}23.10^{6}$ m^{-1} $= 82300$ cm^{-1}

3. **Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ?**

   L'énergie d'ionisation (EI) correspond à l'énergie nécessaire à l'extraction de l'électron du champ d'attraction du noyau. Elle est définie comme la différence d'énergie entre l'atome chargé et l'atome neutre (dans son état fondamental) :

$$EI = E(H^{(+)}) - E(H^{(0)})$$

   L'énergie $E(H^{(+)})$ correspond à la situation dans laquelle l'électron se trouverait à une distance infinie du noyau, soit sur un niveau $n \to \infty$. D'après l'équation 28, $E(H^{(+)}) = 0$, soit :

$$EI = -E(H^{(0)})$$

   Par définition, l'énergie d'ionisation est toujours positive. Pour l'hydrogène, EI $= 13{,}6$ eV.

4. **Montrer que les longueurs d'onde absorbées ou émises par des ions hydrogénoïdes peuvent se calculer à partir de l'expression :**

$$\lambda^{-1} = R_H Z^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right|$$

D'après le 3e postulat de Bohr, l'absorption ou l'émission d'un photon, entrainant le changement d'orbite de l'électron, se produit lorsque l'énergie du photon correspond à la différence d'énergie des deux orbites, soit :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E = |E_{n_f} - E_{n_i}|$$

où n_i et n_f sont deux niveaux différents ($n_f > n_i$ pour un phénomène d'absorption, $n_f < n_i$ pour un phénomène d'émission). D'après l'équation 27,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} Z^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right|$$

soit :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} Z^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right|$$

En posant :

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \tag{30}$$

On obtient :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right| \tag{31}$$

5. **Déterminer la valeur de la constante de Rydberg R_H.**

D'après l'équation 30, $R_H = 1{,}097.10^7$ m^{-1} $= 1{,}097.10^5$ cm^{-1}.