

CHAPITRE III LES MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

Cas de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

III.1 Modèles atomiques

Pour déterminer les propriétés atomiques il est nécessaire d'avoir une représentation graphique (ou théorique) des propriétés de l'atome déterminées à partir d'expériences. Cette représentation théorique est dit modèle atomique. A partir de résultats expérimentaux, le modèle peut être validé, amélioré ou rejeté. Il n'existe pas de modèle capable d'expliquer toutes les propriétés de l'atome. Chaque modèle a des limites et le meilleur des modèles est celui dont on connaît les limites.

III.1.1 Modèle planétaire de Rutherford

Des expériences ont montré la nature lacunaire de la matière. Pour interpréter le fait que l'atome est essentiellement constitué de vide, Rutherford et Perrin proposent un modèle dans lequel les électrons tournent autour du noyau de la même manière que les planètes autour du soleil. Ce modèle est ainsi dit planétaire, par référence au système solaire.

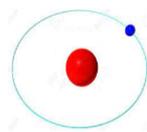


Figure II.1 Modèle planétaire de Rutherford (1911)

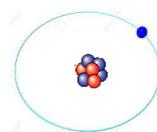
Ce modèle ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique

III.1.2 Cas de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

a) *Hydrogène* : l'hydrogène est l'atome le plus simple. Son noyau ($Z=1$) est constitué d'un seul proton autour duquel gravite un électron.



b) *Hydrogénoïde* : Un hydrogénoïde est un ion monoatomique ne possédant qu'un seul électron tournant autour d'un noyau de charge Z .



C'est, en fait, un atome *polyélectronique* auquel on a arraché tous les électrons sauf un. La caractéristique essentielle de ces ions est d'avoir un spectre électromagnétique semblable à celui de l'hydrogène. **Exemple** : ${}^2\text{He}^+$, ${}^3\text{Li}^{2+}$, ${}^{10}\text{Ne}^{9+}$

De façon générale, un hydrogénoïde a pour représentation symbolique : ${}^Z\text{X}^{(Z-1)+}$

Application 1 : Donner les hydrogénoïdes associés aux éléments suivants : ${}^2_1\text{H}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{23}_{11}\text{Na}$; ${}^{24}_{19}\text{K}$.

c) Études mécaniques du modèle de Rutherford

Dans le modèle de Rutherford, l'électron de masse m_e tourne autour du noyau (supposé immobile) de masse M et de charge Z sur des trajectoires ou orbites circulaires de rayon r .

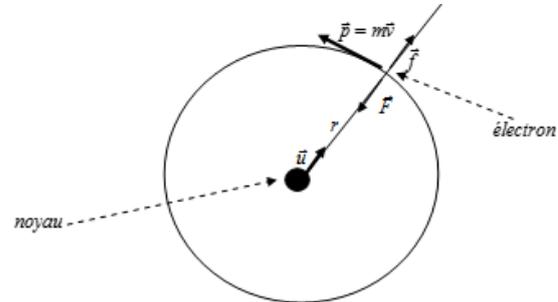
L'électron est soumis à la force d'attraction

coulombienne \vec{F}_a exercée par le noyau.

$$\vec{F}_a = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} \vec{u}$$

L'énergie totale de liaison de l'électron au noyau est :

$E = \text{énergie cinétique} + \text{énergie potentielle}$



Mouvement de l'électron :
Cas de l'hydrogène ou d'un hydrogénoïde

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions \vec{F}_a par les forces centrifuges \vec{f} dues à la rotation de l'électron autour du noyau.

$$\vec{f} = \frac{m \cdot v^2}{r} \cdot \vec{u}$$

L'énergie totale de liaison de l'électron au noyau est égale à l'énergie mécanique E c'est-à-dire :

$$E = T + U \text{ avec } \begin{cases} T = \frac{1}{2} m_e v^2 & \text{énergie cinétique de l'électron} \\ U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} & \text{énergie potentielle} \end{cases}$$

NB: $\epsilon_0 = 8,854 \cdot \frac{10^{-12} \text{ A.s}}{\text{V.m}}$ (SI) : permittivité du vide

Application 2 : L'intensité de la force entre 2 charges q_1 et q_2 , séparées d'une distance r , est donnée par $F = k \times \frac{q_1 q_2}{r^2}$. Calculer la constante k , $e = 1,610^{-19} \text{ C}$, $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1} \text{ m}^{-1}$

d) Énergie totale de liaison de l'électron

i) Énergie potentielle U

L'énergie potentielle dérive d'une force. Dans le cas de l'atome, elle correspond au travail de l'électron pour un déplacement de r à l'infini.

L'énergie potentielle mécanique est une énergie qui est échangée par un corps lorsqu'il se déplace tout en étant soumis à une force conservative.

Une force est dite **conservative** lorsque le travail produit par cette force est indépendant du chemin suivi par son point d'action.

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} U \Rightarrow F(r) = -\frac{dU}{dr} \Leftrightarrow F(r)dr = -dU \Rightarrow U = -\int_r^\infty \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{dr}{r^2}$$

$$U = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left| \frac{1}{r} \right|_r^\infty \Rightarrow U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

L'énergie potentielle ne dépend que de r .

ii) Énergie cinétique T

En appliquant le théorème du centre d'inertie(TCI), on a :

$$\vec{F} = m_e \cdot \vec{a} \Rightarrow -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} \vec{u} = m_e \cdot \vec{a}$$

Comme le mouvement est circulaire, on peut dire :

$$\vec{a} = \vec{a}_n = \frac{m_e v^2}{r} \cdot \vec{u}_n$$

D'où

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$T = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

iii) Énergie totale

L'énergie totale de liaison de l'électron au noyau est :

$$E(r) = T(r) + U(r) \Rightarrow E(r) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

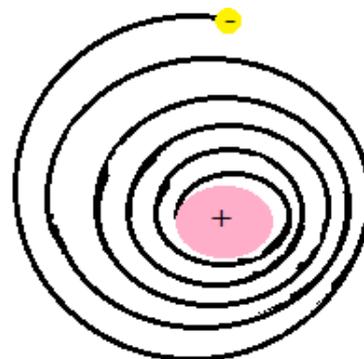
$$E(r) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{1}{r}$$

D'après ce modèle, l'énergie totale ne dépend que de r et que comme aucune condition ne pèse sur r, l'énergie de l'atome peut prendre, selon ce résultat, de façon continue, toutes les valeurs allant de 0 à l'infini. Ce qui n'est conforme pas avec la réalité.

Application 2 : Calculer l'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'hydrogénoïde associé à ${}^2\text{He}$ (J et eV) dans le cas du modèle de Rutherford ($r = 0,265 \text{ \AA}$).

d) Inconvénients du modèle de Rutherford :

i) Un corps en mouvement dépense de l'énergie donc l'électron, en mouvement, devrait perdre de l'énergie. Cette perte d'énergie doit entraîner soit un ralentissement du mouvement, soit une diminution du rayon. Et dans les deux cas, l'électron devrait finir par tomber sur le noyau. – Ce qui n'est jamais le cas.



ii) D'après ce modèle, l'énergie de l'atome varie de façon continue, l'expérience montre que l'énergie varie de façon discontinue (spectre de raies)

III.1.3 Modèle de Niels Bohr (1913)

Le modèle de Bohr repose principalement sur celui de Rutherford. C'est une combinaison des lois de la mécanique classique (TCI) et des principes de la physique moderne (théorie des quantas de Planck). Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, lever les contradictions dans le modèle de Rutherford. Bohr émet deux hypothèses connus sous le nom de *Postulats de Bohr*

a) Orbites permises.

1^{er} postulat : « Les électrons se déplacent sur des orbites circulaires stables, dites orbites stationnaires ou privilégiées ou permises, sur lesquelles ils ne rayonnent aucune énergie » Ils peuvent rester indéfiniment sur cette orbite.

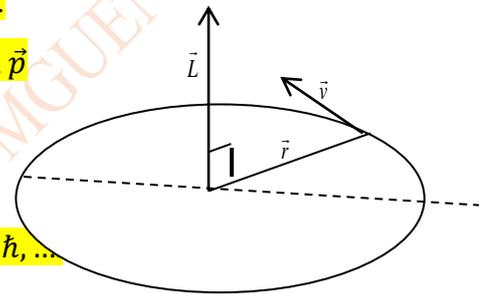
Ces orbites sont déterminées par la condition de quantification de Bohr.

Condition de quantification « La norme du moment cinétique $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$

(ou moment de la quantité de mouvement) est quantifiée c'est-à-dire :

$$|\vec{L}| = L = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

L ne peut prendre que des valeurs bien déterminées c'est-à-dire $\hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$



On a :

$$\begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \\ L = mvr \end{cases}$$

On obtient :

$$\begin{cases} \frac{1}{r} = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)mv^2r^2} = \frac{mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)m^2v^2r^2} = \frac{mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)L^2} \\ \frac{1}{r} = \frac{mZe^2}{(4\pi\epsilon_0)n^2\hbar^2} \Rightarrow r_n = \frac{(4\pi\epsilon_0) \cdot \hbar^2}{m \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \end{cases}$$

Les rayons des orbites sont *quantifiés*.

Pour l'atome d'hydrogène $Z = 1$ et $r_n = \frac{(4\pi\epsilon_0) \cdot \hbar^2}{m \cdot e^2} \cdot n^2$

Si $n = 1$ alors $r_1 = a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0) \cdot \hbar^2}{m \cdot e^2}$ rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène

A. N: $a_0 = \frac{(4\pi \times 8,854 \cdot 10^{-12}) \times (6,62607 \cdot 10^{-34})^2}{4\pi^2 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} m \approx 0,529 \text{ \AA}$

D'où

$$r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$$

Application 3 : Calculer le rayon de la 1^{ère} orbite de l'électron de l'hydrogénoïde associé à $^{16}_8\text{O}$.

b) Énergies permises

À chaque orbite permise (valeur de n) correspond un niveau énergétique déterminé. En effet, on a :

$$E(r) = -\frac{Ze^2}{2(4\pi\epsilon_0) \cdot r}$$

En remplaçant r par son expression ci-dessus, on obtient :

$$E_n = -\frac{m e^4}{2 \cdot (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Pour l'atome d'hydrogène $Z = 1$ et $E_n = -\frac{m e^4}{2 \cdot (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$

Pour $n=1$, l'énergie de l'énergie de liaison de l'électron au noyau dans le cas de l'hydrogène est :

$$E_1 = -E_0 = -\frac{4\pi^2 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times (1,602 \cdot 10^{-19})^4 \times 1^2}{2 \times (4\pi \times 8,854 \cdot 10^{-12})^2 \times (6,62607 \cdot 10^{-34})^2 \times 1^2} = 2,1789 \cdot 10^{-18} J$$
$$\Rightarrow E_0 = 13,60 \text{ eV}$$

Et

$$E_n = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

En résumé, pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes, on a :

$$\begin{cases} r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \\ E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2} \\ E_n(X) = Z^2 \cdot E_n(H) \end{cases}$$

Le rayon et l'énergie dépendent de l'entier n , ces deux grandeurs sont quantifiées, n est le nombre quantique principal

Application 4 : Calculer l'énergie de la 1^{ère} orbite de l'hydrogénoïde associé à $^{17}_8\text{O}$.

2^e postulat : «L'électron passe d'une orbite stationnaire à une autre, c'est-à-dire d'un niveau d'énergie à un autre en absorbant ou en émettant un quantum d'énergie $h\nu$ (photon). »

Pour 2 orbites n et p telles que $p > n$, l'énergie nécessaire pour passer de $n \rightarrow p$ est :

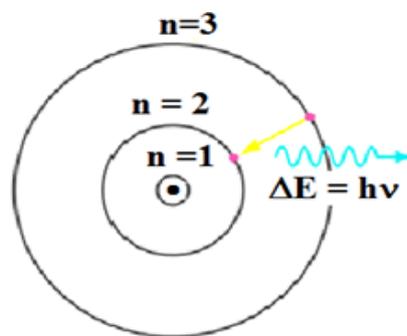
$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu \Leftrightarrow \Delta E = E_p - E_n = -\frac{Z^2 E_0}{p^2} + \frac{Z^2 E_0}{n^2}$$

ΔE est la variation d'énergie accompagnant le déplacement de l'électron d'une orbite à une autre et on a :

$$\Delta E = Z^2 E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Application 5 : a) Calculer la variation d'énergie qui accompagne le saut d'l'électron de l'atome de H quand il passe de la 4^{ème} à la 1^{ère} orbite.

b) Faire de même pour l'électron de l'hydrogénoïde associé à l'oxygène.



III.2 Spectres de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

Lorsqu'un atome est soumis à une excitation (chauffage par une flamme, action d'un arc électrique....), il émet une lumière d'une couleur caractéristique. Lors d'une excitation, aucun électron de l'atome n'est arraché mais elle se traduit par l'émission de lumière.

Lorsque cette lumière est décomposée par un prisme, on obtient un spectre composé de traits lumineux appelés "raies spectrales". Chaque raie correspond à l'émission d'une lumière d'une certaine longueur d'onde.

III.2.1 Spectres d'émission de l'atome d'hydrogène

Lorsque l'atome d'hydrogène est soumis à une excitation, on observe un spectre discontinu ou spectre de raies qui, dans le visible présente 4 radiations et un nombre de raies plus important dans l'UV et l'IR.

Chacune de ces raies est caractérisée par une longueur d'onde λ .

λ/nm	410,17	434,05	486,13	656,27
Couleur	Violet	Indigo	Bleu	rouge

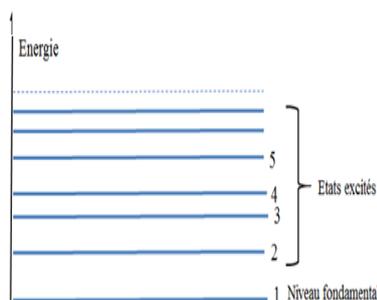
Ces longueurs d'onde λ ne sont pas quelconques et la formule *empirique* de BALMER (en 1885) a permis de les calculer.

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{formule valable dans le domaine du visible}$$

- R_H = constante de Rydberg relative à l'hydrogène = $1,096775 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
- p : nombre entier = 3, 4, 5
- λ longueur d'onde et $\sigma = 1/\lambda$ nombre d'onde

En étudiant le spectre complet de l'atome d'hydrogène dans tous les domaines (visible, UV et IR), Ritz généralise la formule de Balmer et montre l'existence de plusieurs séries de raies convergeant chacune vers une valeur commune et dont les nombres d'onde sont reliés par la relation.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad p \text{ et } n \in \mathbb{N} \text{ avec } p > n$$



Ces radiations proviennent du passage de l'électron du niveau d'énergie p au niveau n . En fait, dans l'atome il existe plusieurs niveaux d'énergie : un niveau fondamental et des niveaux excités. L'énergie d'un niveau pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes est alors :

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

Application 6 : Calculer les énergies des niveaux 5, 10 et 20 de l'atome d'hydrogène et de l'hydrogénoïde associé au bore ($Z=5$).

III.2.2 Spectres électroniques

L'atome, dans son état normal (état fondamental) possède une énergie E_f . Si on lui fournit de l'énergie, l'atome passe de son état fondamental à un état excité (E_{ex}) d'énergie supérieure. En

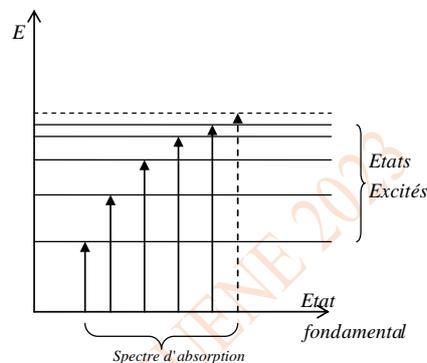
fait, c'est l'électron qui passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie plus grande (état excité). La durée de vie d'un état excité est très faible (entre 10^{-7} et 10^{-9} s).

Donc un atome va revenir rapidement à l'état fondamental en émettant un photon dont l'énergie $h\nu$ correspond à la différence entre les niveaux.

Cependant ce retour à l'état fondamental peut se dérouler en une ou en plusieurs étapes avec une émission d'un quantum d'énergie $h\nu$ à chaque étape.

Définition : Le spectre d'absorption est l'ensemble des longueurs d'ondes correspondant aux différents états excités

Application 7 : On considère l'atome d'hydrogène ou un Hydrogénoïde dans le niveau d'énergie $n = 4$. Combien de raies peut-on observer lorsque l'atome revient à l'état fondamental ?



III.2.3 Transitions électroniques et séries

a) Transitions électroniques

Une transition électronique dans un atome correspond au passage de l'électron d'un niveau n d'énergie E_n à un niveau p d'énergie E_p (quelque soient les niveaux n et p). Et dans ce cas l'atome aura absorbé ou émis un photon d'énergie $h\nu$. On observe alors une raie spectrale correspondant à la transition électronique $n \rightarrow p$.

$$\text{Ainsi on a pour } p > n \quad \Delta E = E_p - E_n = h\nu_{p \rightarrow n} \Rightarrow$$

$$h\nu_{p \rightarrow n} = -\frac{Z^2 E_0}{p^2} + \frac{Z^2 E_0}{n^2} = Z^2 E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{or} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

D'où

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 E_0}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad p > n$$

$$\text{avec } R_H = \frac{m \cdot e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 \cdot hc} = \frac{E_0}{hc}$$

R_H est la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène :

La valeur théorique calculée en utilisant le modèle de Bohr donne : $R_{H(\text{cal.})} = 1,0973776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

La valeur réelle déterminée expérimentalement est égale $R_{H(\text{exp.})} = 1,0967776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Dans ce raisonnement, le noyau est supposé fixe alors qu'en réalité, le noyau est mobile ceci entraîne une différence entre la valeur théorique (calculée) et la valeur réelle (expérimentale).

$R_X = R_H Z^2$ est la constante de Rydberg associée à l'hydrogénoïde ${}_Z X^{(Z-1)+}$

Application 8 : Calculer la constante de Rydberg de l'hydrogénoïde associé à l'azote ($Z=7$) et la longueur d'onde du photon émis lors de la transition correspondant au passage du 5^{ème} excité au 2^{ème} état excité de l'électron. Déduire sa fréquence.

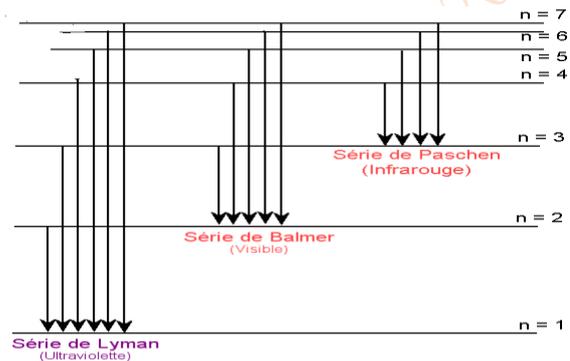
b) Séries

Une série est l'ensemble des raies correspondant à un retour de l'électron sur un même niveau n . À chaque élément correspond donc une série bien définie.

Pour l'atome d'hydrogène, les 1^{ères} séries portent le nom de leur découvreur. Ainsi, nous avons les séries de Lyman ($n = 1$), Balmer ($n = 2$), Paschen ($n = 3$), Brackett ($n_1 = 4$), Pfund ($n = 5$), Humphreys ($n = 6$)

Pour l'hydrogénoïde associé à l'hélium, la série arrivant au niveau $n = 3$ s'appelle série de Rydberg, celle du niveau $n = 4$ série de Pickering.

Dans chaque série, il existe deux raies caractéristiques : la 1^{ère} raie et la raie limite (dernière). Ces deux raies déterminent le domaine spectral.



➤ **Premières raies :** Pour toutes les séries la 1^{ère} raie est la transition correspondant au passage de l'électron de $n+1 \rightarrow n$, donc :

$$\frac{1}{\lambda_p} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = R_H Z^2 \left(\frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2(n+1)^2} \right) = R_H Z^2 \left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \right)$$

$$\lambda_p = \frac{1}{R_H Z^2} \cdot \frac{n^2(n+1)^2}{2n+1} \quad \text{Expression générale des 1ères raies.}$$

Application 9 : Calculer la longueur d'onde de la 1^{ère} raie de Lyman $n+1=2 \rightarrow n=1$.

$$\lambda_p = \frac{1 \times 2}{(2 \times 1 + 1) \cdot R_H} = \frac{2}{3 \times 1,0967776 \cdot 10^7} = 121,6 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 121,6 \text{ nm}$$

➤ **Raies limites :** La raie limite correspond au passage des niveaux $p = \infty \rightarrow n$

$$\frac{1}{\lambda_{lim}} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R_H \frac{Z^2}{n^2} \Rightarrow \lambda_{lim} = \frac{n^2}{R_H Z^2}$$

Expression générale d'une raie limite pour l'hydrogène et les hydrogénoïde

Application 10 : Calculer la longueur d'onde de la raie limite de de Balmer

Remarque : Les deux raies limites de chaque série déterminent un domaine spectral. Dans le cas de l'atome d'hydrogène on a :

Série	n	λ_l (nm)	λ_p (nm)	Domaine spectral
Lyman	1	91,2	121,6	Ultraviolet (UV)
Balmer	2	364,7	656,3	Visible (Vis.)
Paschen	3	820,6	1875,1	Proche infrarouge (PIR)
Brackett	4	1458,8	4052,0	Infra rouge (IR)
Pfund	5	2279,4	7457,8	Micro-onde
Humphreys	6	3281,4	12368,0	Onde radio

Application 10: L'électron de l'hydrogénoïde associé au fluor ($Z=9$) au 6^{ème} état excité émet un photon de longueur d'onde $\lambda = nm$. Déterminer le niveau d'arriver.

III.3 Entraînement du noyau

III.4.1 Masse réduite noyau électron

En fait, le noyau de l'atome de masse M n'est pas immobile, il se déplace en même temps que l'électron de masse m_e , on parle d'effet d'entraînement du noyau.

Si on considère le système « électron-noyau », le centre de masse G est tel que :

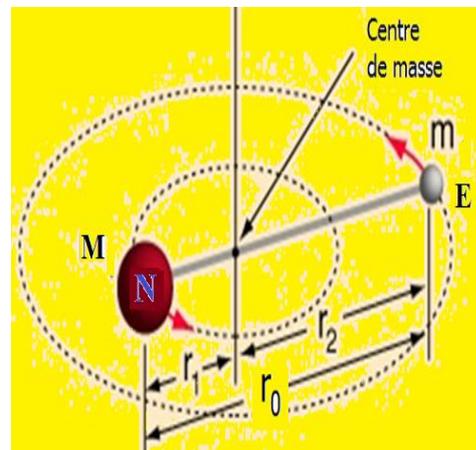
$$m_e \cdot \overrightarrow{GE} + M \cdot \overrightarrow{GN} = \vec{0}$$

c'est à dire $m \cdot \vec{r}_1 + M \cdot \vec{r}_2 = \vec{0}$

La masse du système μ (électron-noyau) est dite masse réduite du système et est donnée

par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M} \Rightarrow \mu = \frac{M \cdot m_e}{M + m_e}$$



Soient r_0 ; r_1 et r_2 les distances respectives noyau-électron, noyau – centre de masse et électron centre de masse, on a :

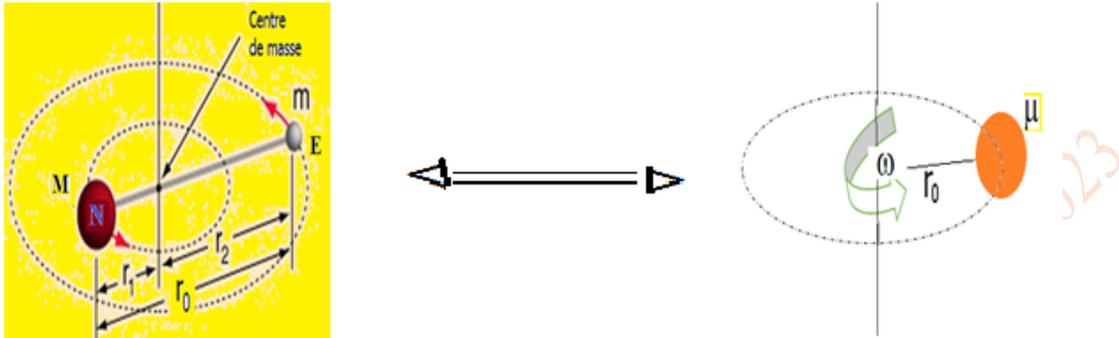
$$\begin{cases} Mr_1 = m_e r_2 \\ r_0 = r_1 + r_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r_1 = \frac{m_e}{M + m_e} r_0 \\ r_2 = \frac{M}{M + m_e} r_0 \end{cases}$$

Le seul moment d'inertie d'un tel système est alors : $I = Mr_1^2 + mr_2^2$

$$\Rightarrow I = M \times \left(\frac{m_e}{M + m_e} r_0 \right)^2 + m_e \times \left(\frac{M}{M + m_e} r_0 \right)^2 = \frac{M \cdot m_e}{M + m_e} \left(\frac{m_e}{M + m_e} + \frac{M}{M + m_e} \right) r_0^2$$

$$\Rightarrow I = \frac{M \cdot m_e}{M + m_e} \cdot r_0^2$$

Du point de vue atomique le système électron-noyau peut être étudié comme un système unique de masse μ tournant autour d'un point situé à une distance fixe r (distance noyau – électron)



- Par rapport au noyau, l'électron décrit un cercle de rayon $r_0 = r_1 + r_2$ avec une vitesse angulaire ω .
- Le noyau décrit une orbite circulaire de rayon r_1 autour de G / $r_1 = \frac{\mu}{M}$
- L'électron décrit une orbite circulaire de rayon r_2 autour de G / $r_2 = \frac{\mu}{m}$

III.4.2 Grandeurs corrigées

Pour tenir compte du mouvement du noyau, on remplace m (la masse de l'électron) par μ (masse du système), on a alors :

$$\begin{cases} r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \\ E_n = -\frac{\mu \cdot e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \end{cases} \quad \text{et} \quad R_H = \frac{\mu \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Avec

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{mM}{M\left(1+\frac{m}{M}\right)} = \frac{m}{1+\frac{m}{M}} \approx m\left(1-\frac{m}{M}\right) \quad \text{comme } m \ll M$$

En effet si $\epsilon \ll 1$ on a : $(1 + \epsilon)^n \approx 1 + n\epsilon$

On obtient finalement :

$$E_n(Z, M) = \frac{m \cdot e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{m}{M}\right) \Rightarrow E_n(Z, M) = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{m}{M}\right)$$

$\left(1 - \frac{m}{M}\right)$ est le terme correctif. Négliger l'entraînement (c'est à dire le mouvement) du noyau (c'est à dire supposer le noyau immobile) revient à considérer que la masse du noyau est « ∞ » (infinie).

$$\text{On a alors} \quad E_n(Z, M) = E_n(Z, \infty) \times \left(1 - \frac{m}{M}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_n(Z, M) : \text{énergie corrigée} \\ E_n(Z, \infty) : \text{énergie non corrigée} \\ \left(1 - \frac{m}{M}\right) : \text{terme correctif} \end{cases}$$

De même on a :

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \left(1 + \frac{m}{M}\right)$$

Application 11 : Calculer les constantes de Rydberg non corrigée et corrigée de l'hydrogénoïde associé à l'hélium

III.5 Énergie d'excitation, Énergie d'ionisation

a) On appelle **excitation** tout phénomène qui sort un système de son état de repos pour l'amener à un état d'énergie supérieure.

L'énergie d'excitation d'un atome est la quantité d'énergie absorbée par l'atome à l'état **fondamental** lorsque l'électron passe d'une orbite de rang n à une orbite de rang p ($p > n$).

$$E_{ex} = E_p - E_n = -\frac{E_0}{p^2} Z^2 + \frac{E_0}{n^2} Z^2 \Rightarrow E_{ex} = E_0 Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Remarque : Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes n est toujours égal à 1.

Application 12 : Calculer l'énergie de 1^{ère} excitation de l'hydrogène et de 2^{ème} excitation de He^+

b) **Ioniser** un atome consiste à lui enlever un ou plusieurs électrons

L'énergie d'ionisation de l'hydrogène ou d'un hydrogénoïde est l'énergie qu'il faut fournir à ces entités dans leur état fondamental pour lui extraire l'électron.

$$E_i = E_\infty - E_{n_1} = 0 - E_{n_1} = E_0 \frac{Z^2}{n_1^2} \quad E_i = E_0 \frac{Z^2}{n_1^2} \quad \text{Pour l'hydrogène } E_i = + 13,6 \text{ eV}$$

Application VII Calculer l'énergie d'ionisation de l'hydrogénoïde associé à $^{16}_8O$.

III.6 Extension du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques

La théorie simplifiée de Bohr peut être appliquée avec une certaine approximation à un atome polyélectronique. Dans ce cas, l'électron responsable de l'émission du spectre optique (électron optique) est séparé du noyau par des électrons des couches interne, il existe un effet d'écran de la part de ces électrons vis-à-vis de l'électron optique.

La force d'attraction du noyau sur cet électron est plus faible et vaut :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot (Z - \sigma)^2 e^2$$

σ : constante d'écran, fonction du nombre d'électron entre le noyau et l'électron optique.

On a alors :

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

Moseley avait établi expérimentalement, en 1913, une formule analogue qui donne le nombre d'onde $1/\lambda$ des raies X pour une anticathode formée d'un métal de nombre de charge Z

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a \cdot (Z - \sigma) \quad a \text{ et } \sigma \text{ étant des constantes}$$

III.2.9 Insuffisances du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr avec ses orbites circulaires caractérisées par un nombre quantique principal n permet de retrouver les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène mais ne permet pas de décrire avec succès les spectres des atomes polyélectroniques.

En outre lorsque l'atome d'hydrogène est placé dans un champ magnétique ou électrique, on observe de nouvelles raies non prévisibles par la théorie de Bohr.

Pour interpréter ce nouveau phénomène, Sommerfeld propose de remplacer les orbites circulaires par des orbites elliptiques et l'introduction de 2 nouveaux nombres quantiques (l et m). Cependant, cette modification ne permet toujours pas d'interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire).