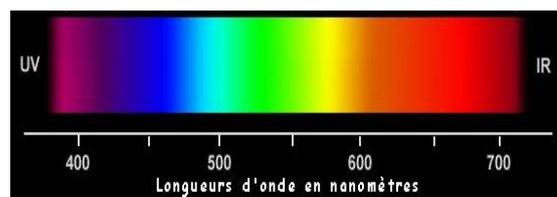


## C3: Atome de Bohr

### 1. Etude expérimentale du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

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 :

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



- b) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène 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 H :

<b>Formule de Balmer – Rydberg:</b>	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$
-------------------------------------	--

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

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

Link : <http://www.jf-noblet.fr/spectre2/index2.htm>

## 2. Modèle de Bohr : étude des orbites de l'atome H

### 2.1) postulats de Bohr

Dans le modèle de Bohr semi-classique, l'électron tourne autour du noyau dans une orbite circulaire, comme une planète autour du Soleil (modèle classique de Rutherford). D'après les lois de l'électromagnétisme, un électron en orbite autour du noyau devrait rayonner et par là perdre son énergie et tomber sur le noyau. Or ceci ne se produit pas, puisque les atomes sont stables.

Bohr supposa alors qu'il existe certaines orbites où l'électron n'émet pas de rayonnement.

Une explication correcte nécessite la théorie quantique complexe. Nous pouvons cependant justifier les postulats de Bohr par un modèle simpliste.

#### *a) Condition d'après de Broglie*

On doit concevoir l'électron non seulement comme particule mais également en tant qu'onde matérielle (onde de De-Broglie). Pour que cette onde associée à l'électron en mouvement circulaire ne conduise pas à une interférence destructive, il faut que la circonférence de l'orbite de l'électron soit un multiple entier de la longueur d'onde. On obtient alors un état stationnaire. Cette condition est remplie par une série de rayon  $r_n$  où  $n=1,2,3,..$  est le numéro de l'orbite appelé **nombre quantique principal**.

La longueur d'onde de l'électron  $\lambda_n = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv_n}$  dépend de la vitesse de l'électron sur son orbite.

Remplaçons dans la condition pour un état stationnaire :

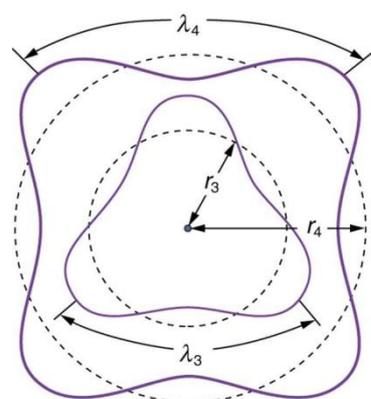
$$n \cdot \lambda_n = 2\pi \cdot r_n \quad (\text{=périmètre de l'orbite } n)$$

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

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

Le produit  $p \cdot r = m \cdot v \cdot r$  s'appelle moment de la quantité de mouvement

$$\Rightarrow r_n = n \cdot \frac{h}{2\pi m \cdot v_n} \quad (1)$$



Noter que le rayon, la vitesse, la longueur d'onde associée à l'électron et l'énergie de l'électron sur l'orbitale augmente avec le nombre quantique  $n$ .

LINK : <http://www.walter-fendt.de/ph14d/bohr.htm>

**Postulat no. 1 : postulat des orbites**

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 :

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

avec :  $n =$  nombre quantique principal,  $n \in \{1 ; 2 ; 3 ; \dots\}$

$m =$  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

*Attention : Il ne faut surtout pas prendre au mot la représentation planétaire de l'électron gravitant autour du noyau. Dans le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr, il ne s'agissait que d'une étape intermédiaire dans l'élaboration de la mécanique et électrodynamique quantique.*

**b) Condition d'après Einstein et Planck**

D'autre part Bohr reprend l'hypothèse de Planck et Einstein qui disait que tout échange d'énergie lumineuse ne pouvait se faire que sous forme de quanta d'énergie  $h \cdot \nu$ . Il supposa donc que l'énergie des photons émis devait correspondre à la différence des niveaux d'énergies des orbites permises. (2<sup>e</sup> postulat)

**Postulat no. 2 : postulat des émissions et absorptions d'énergie**

**A 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 :**

$$E_{ph} = |E_{final} - E_{init}| \quad (2)$$

avec :  $E_i =$  énergie correspondant à l'orbite de départ

$E_f =$  énergie correspondant à l'orbite d'arrivée

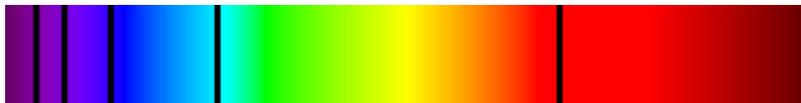
$\nu =$  fréquence du rayonnement émis ou absorbé ( $\nu$ )

## Hypothèses confirmées par le spectre d'émission et spectre d'absorption de H

- Le spectre d'émission d'une source lumineuse s'obtient en analysant la lumière émise par la source à l'aide d'un spectroscopie. On obtient soit un **spectre continu** ou soit des **raies colorées** sur un fond noir.



- Le spectre d'absorption d'un gaz s'obtient en illuminant le gaz par de la lumière blanche. Le gaz absorbe les photons de certaines fréquences discrètes, ou de certaines bandes de fréquence. La lumière transmise par le gaz est analysée à l'aide d'un spectroscopie. On obtient des raies ou des bandes noires sur fond arc-en-ciel.



### 2.2 Etude 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  $m_p \gg m$ .

Système : électron soumis à la force de Coulomb d'intensité  $F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2}$

D'après le 2<sup>e</sup> principe de Newton :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a}$$

Selon la normale :  $F_C = ma_n$

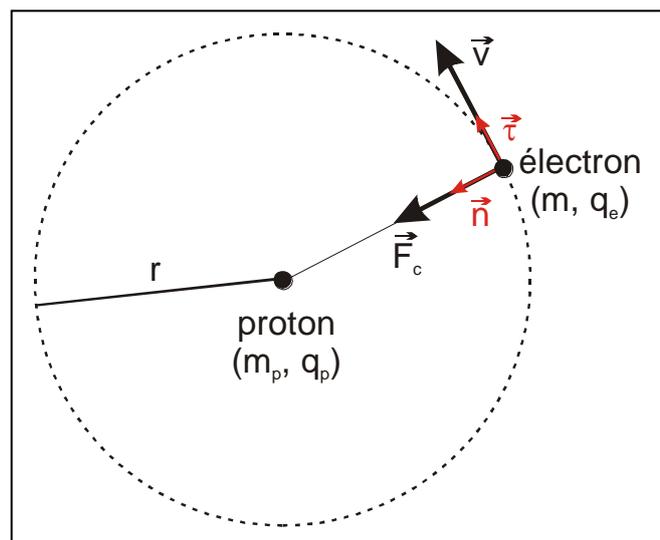
En remplaçant:

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

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

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

(3)



**Conclusion :** D'après cette première étape classique, tous les rayons, vitesses et énergies seraient possibles. La lumière émise présenterait un spectre continu ce qui est contredit par l'expérience.

### **2.3) Etude des orbites : Modèle de Bohr**

D'après le 1<sup>er</sup> postulat de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définis par

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

permettent à l'électron de graviter sans émission de rayonnement autour du proton. Les vitesses possibles sont ainsi données par :

$$v_n = \frac{nh}{2\pi m r_n}$$

En remplaçant dans l'expression (3) on trouve :

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (4)$$

$$r_n = 5,292 \cdot 10^{-11} \cdot n^2$$

Représenter à l'échelle avec un agrandissement de  $10^8$  pour  $n=1,2,3,4,5$

**Conclusions :**

- En tenant compte du 1<sup>er</sup> 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
etc.	

- 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 :

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

On l'appelle « **rayon de Bohr** ». Il en résulte que le diamètre atomique est de l'ordre de l'angström  $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

L'expression (4) s'écrit :  $\rightarrow$   $r_n = r_1 n^2$

**3. Energie des orbites de l'atome H****3.1) Energie cinétique en fonction de r**

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.

Elle vaut, en fonction du rayon  $r$  de l'orbite d'après l'expression (3) :

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

$$E_c(r) = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$E_c(r) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Les vitesses et énergies sont bien en dessous des limites relativistes !!

### 3.2) Energie potentielle électrique en fonction de r

Considérons le système formé par l'atome d'H (proton et électron) qui s'attirent. On fixe le zéro de l'énergie potentielle électrostatique lorsque l'électron se trouve très loin à l'infini.

On sait cf. IIe que la **diminution de l'énergie potentielle** lors d'un déplacement correspond **au travail de la force d'attraction électrostatique**  $F_c$  dirigé vers le centre.

Ainsi l'énergie potentielle diminue si l'électron se rapproche du noyau comme  $W_{\infty \rightarrow r}(F_c) > 0$ .

$$E_p(\infty) = 0 \quad \Rightarrow \quad E_p(r) < 0$$

A une distance x du proton la force électrique sur l'électron vaut :

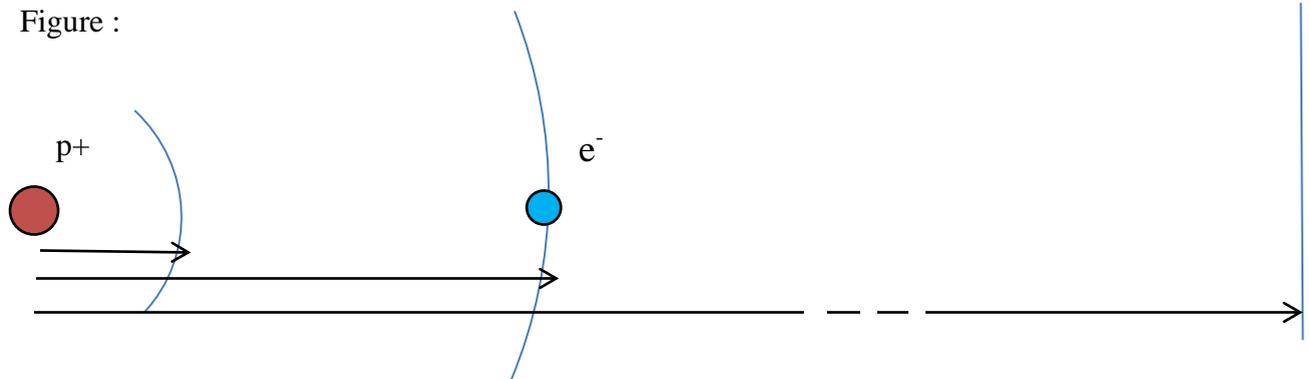
$$F_c(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{x^2}$$

On calcule alors la

diminution de  $E_p = -\Delta E_p = E_{p\text{initial}} - E_{p\text{final}}$

par une intégrale du travail élémentaire  $dW(\vec{F}_c)$  entre  $x_{\text{init}}=r$  et  $x_{\text{fin}}=\infty$ .

Figure :



$$E_p(r) - E_p(\infty) = W_{r \rightarrow \infty}(\vec{F}_c)$$

$$E_p(r) = \int_r^{\infty} -F_c(x) dx \quad \text{signe - car } F_c \text{ et } dx \text{ ont sens opposés}$$

$$= \int_r^{\infty} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{x^2} dx = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{1}{x^2} dx$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ -\frac{1}{x} \right]_r^{\infty} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( -\frac{1}{\infty} + \frac{1}{r} \right)$$

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} < 0$$

Noter : L'énergie potentielle électrique correspond au double de l'énergie cinétique

$$|E_p| = 2 \cdot E_{\text{cin}}$$

### 3.3) Energie de l'atome H en fonction du nombre quantique n

L'énergie totale (cinétique et potentielle) s'écrit :

$$E(r) = E_p(r) + E_c(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

$$E(r) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

Vu que les rayons sont quantifiés ( $r_n = r_1 n^2$ ), l'énergie l'est aussi !

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_n} \quad \text{avec } r_n = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi e^2 m} \cdot n^2$$

$$E_n = -\frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

$$E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2}$$

Energie du niveau fondamental :  $E_1 = -\frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{J} = -13,6 \text{eV}$

Couche	n	r <sub>n</sub> (nm)	E <sub>n</sub> (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

### Conclusions

- L'énergie de l'atome H est négative. Cela est dû à notre choix arbitraire du niveau de référence de l'énergie potentielle à savoir :  $E_p(r \rightarrow \infty) = 0$ .
- L'énergie de l'atome H ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Seules les énergies remplissant la condition (5) sont permises. **A chaque couche correspond une énergie bien déterminée.**
- Si n augmente, le rayon augmente  $\sim n^2$  et les orbites sont de plus en plus éloignées.
- Si n augmente, l'énergie augmente  $\sim -\frac{1}{n^2}$  et les niveaux sont de plus en plus rapprochés.
- Il faut fournir à l'atome H 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 ou d'ionisation. (cf. effet photoélectrique). Il est égale à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbite.

## 4. Transition électronique du niveau $n_i$ vers le niveau $n_f$

### 4.1) Emission et absorption

D'après le 2<sup>e</sup> 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.

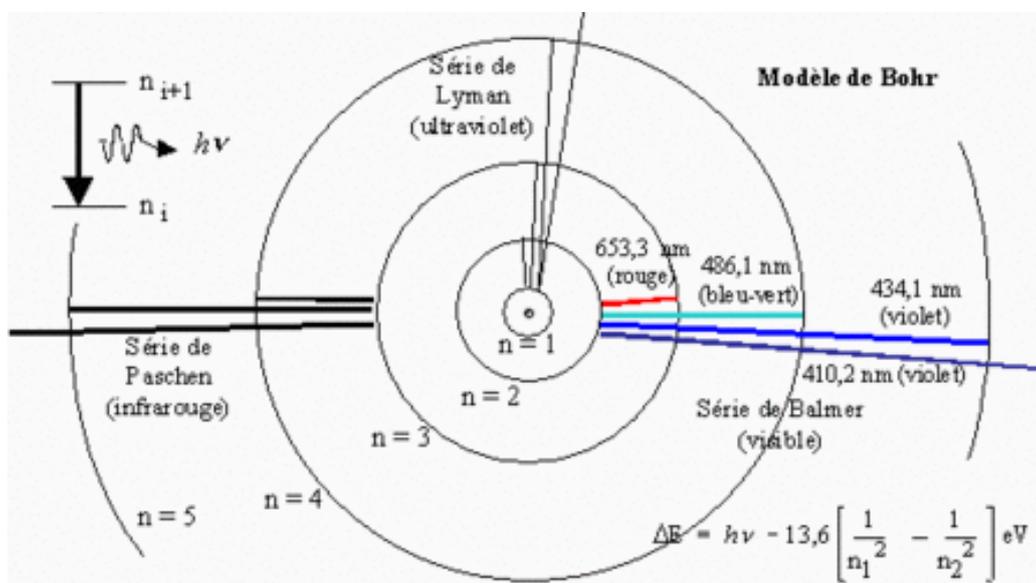
Si  $n_i < n_f$  : absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ . L'atome est excité. Il gagne de l'énergie. On obtient un spectre d'absorption formé par des raies noires sur fond arc-en-ciel. (cf. spectres p. 24)

### 4.2) Energie E du photon émis ou absorbé

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.

$$D'où : \quad E_{ph} = |\Delta E_{i \rightarrow f}| = |E_{nf} - E_{ni}| = |E_1| \cdot \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h \cdot \nu \quad (6)$$

avec  $|E_1| = 13,6 \text{ eV}$  ;  $n_f$  et  $n_i$  : entiers naturels  $> 0$  et  $\nu$  = fréquence du photon émis



On prenant  $n_f=2$  on trouve le spectre d'émission de Balmer pour des atomes qui se désexcitent à partir d'une orbite  $n_i=n$  par l'émission d'un photon. En transformant la formule (6) pour exprimer l'inverse de la longueur d'onde de la lumière émise on a :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{|E_1|}{h \cdot c} \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

ce qui permet de calculer la constante de Rydberg :

$$R_H = \frac{|E_1|}{h \cdot c} = 1,096 \cdot 10^7 \frac{1}{m}$$