TITRE DE LA LEÇON : Le spectre de l'atome d'hydrogène

Discipline : Sciences physiques
Sous-discipline : Chimie
Cycle : Lycée - Niveaux : Terminale C

I. Relation entre le nombre quantique principal et l'énergie d'un électron dans l'atome d'hydrogène

I.1. Les modèles atomiques

Les débats sur l'existence de l'atome et sur le fait que ce serait la "brique" à partir de laquelle la matière est construite ont commencé dès l'antiquité avec les philosophes grecs. Ce n'est qu'à partir du 19è siècle que les preuves probantes sur son existence furent apportées, ce qui permit de clore les débats. Dès lors, les physiciens commencèrent à en faire une description. Et du fait de sa petite taille et de ce qu'aucun instrument ne pouvait permettre de l'observer, les scientifiques pour décrire l'atome proposèrent des modèles, chacune tenant compte des connaissances du moment sur le sujet. Parmi ces modèles, il y a ceux de Rutherford et Bohr.

I.1.1. Le modèle de Rutherford (1911)

I.1.1.1. Description

D'après ce modèle, l'atome serait constitué d'un noyau chargé positivement et concentrant l'essentiel de la masse, dans un volume 100.000 fois plus petit que l'atome lui-même, et des électrons chargés négativement et tournant en orbite autour du noyau. Les électrons se déplacent sous l'action du champ électrostatique du noyau, à l'image du système planétaire.

I.1.1.2 Insuffisances du modèle

- L'électron qui est une particule chargée a un mouvement circulaire, et donc accéléré, autour du noyau. Or une particule chargée accélérée perd de l'énergie en émettant des ondes électromagnétiques. Ainsi, pour l'atome d'hydrogène qui ne compte qu'un seul électron, au bout d'un temps de l'ordre de 10^{-10}s, toute l'énergie serait perdue et l'électron s'écrasera sur le noyau ; l'atome cesserait alors d'exister.
- Le spectre de l'atome serait continu, alors que selon les expériences, il est constitué des raies dont on peut déterminer les longueurs d'onde.

I.1.2. Le modèle de Bohr (1913)

I.1.2.1. Description

Bohr reprend le modèle planétaire de Rutherford en y ajoutant les postulats ci-après :

- Les électrons ne peuvent tourner que sur certaines orbites autorisées dites stables, encore appelées "orbites stationnaires". Sur ces orbites, l'électron n'émet pas de rayonnement, et donc ne perd pas son énergie.
- Les orbites stables sont telles que le produit de la quantité de mouvement $\mathbf{p = m_e v}$ de l'électron avec la circonférence $\mathbf{2\pi r}$ de l'orbite est un multiple entier de la constante de Planck $\mathbf{h}$:

  $\mathbf{m_e v \times 2\pi r = nh}$ **;** avec **n** un entier naturel non nul (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 …), **appelé nombre quantique principal**

- Lorsqu'un électron de l'atome passe d'une orbite stable de rayon élevé $\mathbf{r_n}$ à une autre orbite stable de rayon plus petit $\mathbf{r_p}$, l'atome émet un rayonnement électromagnétique de fréquence $\boldsymbol{\nu_{n,p}}$ dont l'énergie $\mathbf{h}\boldsymbol{\nu_{n,p}}$ est égale à la différence entre les énergies $\mathbf{E_n}$ et $\mathbf{E_p}$ correspondant à ces deux orbites. Et pour que l'inverse se produise, il faut que l'atome absorbe une énergie égale à la différence entre $\mathbf{E_n}$ et $\mathbf{E_p}$.

Ainsi, d'après les postulats de Bohr, le rayon de l'orbite d'un électron ne peut prendre que certaines valeurs autorisées ; on dit que le rayon est "quantifié". Comme à chaque valeur du rayon de l'orbite correspond une valeur de l'énergie, l'énergie de l'atome est aussi quantifiée.

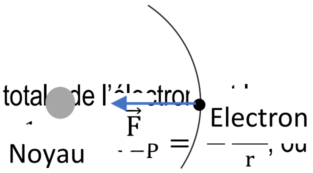
I.1.2.2. Insuffisances du modèle

- Utilisation des lois de la mécanique classique, alors qu'elles sont inadaptées à l'échelle subatomique.
- La notion de trajectoire pour l'électron n'a pas de sens car son mouvement est incessant et désordonné.

II. Energie de l'électron

II.2. Détermination de l'expression de l'énergie de l'électron en fonction du nombre quantique principal.

L'atome d'hydrogène est constitué d'un seul électron. La charge du noyau est +e, et celle de l'électron – e.



L'énergie totale de l'électron [illegible] e de son énergie cinétique et son énergie potentielle : $E = E_C + E_P$; avec E_C [illegible] $E_P = -\frac{ke^2}{r}$, où k = 9.10⁹ USI et **r** le rayon de l'orbite de l'électron. Ce qui donne $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{ke^2}{r}\ (1).$

En appliquant le théorème du centre d'inertie à l'électron, on trouve $\frac{ke^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r}$; ce qui conduit à la relation $\frac{ke^2}{r} = mv^2$ (2) ; de laquelle on peut trouver : $v^2 = \frac{ke^2}{m_e r}$ (3).

En utilisant les relations (1) et (2), on trouve l'expression : $E = -\frac{ke^2}{2r}$ (4).

La condition de quantification des rayons des orbitales, $m_e v \times 2\pi r = nh$, permet de trouver une autre expression de la vitesse : $v = \frac{nh}{2\pi r m_e}$ (5).

A partir des relation (3) et (5), on trouve : $\frac{ke^2}{m_e r} = (\frac{nh}{2\pi r m_e})^2$. Et après simplification des termes **r** et $\mathbf{m_e}$**,** il vient que $\frac{1}{r} = \frac{4\pi^2 k e^2 m_e}{n^2 h^2}$ (6).

Les relations (4) et (6) conduisent à une autre expression de l'énergie de l'atome : $E = -\frac{2\pi^2 k^2 e^4 m_e}{n^2 h^2}$. On peut encore l'écrire sous la forme : $E = -\frac{\frac{2\pi^2 k^2 e^4 m_e}{h^2}}{n^2}$; avec $\frac{2\pi^2 k^2 e^4 m_e}{h^2} = 2{,}18.10^{-18}J = 13{,}6\ eV$. **On remarque que les valeurs de E ne dépendent que du nombre quantique principal n**. Si on pose $\mathbf{E_0} = \frac{\mathbf{2\pi^2 k^2 e^4 m_e}}{\mathbf{h^2}} = 2{,}18.10^{-18}J = 13{,}6\ eV$, on obtient l'expression :

$\mathbf{E_n = -\frac{E_0}{n^2}}$ (7)

II.3. Les différentes valeurs de l'énergie de l'électron

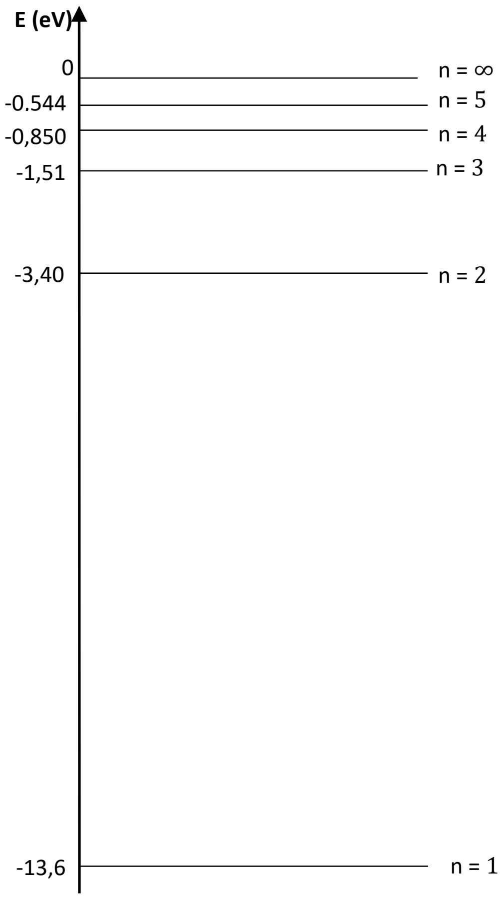
Les valeurs permises de l'énergie de l'atome d'hydrogène sont :

- Pour n = 1, $E_1 = -13{,}6\ eV$;
- Pour n = 2, $E_2 = -3{,}40\ eV$;
- Pour n = 3, $E_3 = -1{,}51\ eV$;
- Pour n = 4, $E_4 = -0{,}850\ eV$;
- Pour n = 5, $E_5 = -0{,}544\ eV$;
- Pour n = 6, $E_6 = -0{,}378\ eV$;
- Pour n = 7, $E_7 = -0{,}278\ eV, \dots$

- A chacune de ses valeurs correspond un niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène.
- L'énergie de plus faible valeur, $E_1 = -13{,}6\ eV$, correspond à l'état fondamental.
- Les autres énergies correspondent aux états excités ; ce sont des états instables. L'atome ne reste qu'une fraction de seconde dans un état excité.

II.4. Le diagramme d'énergie

On représente les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en se servant du diagramme représenté ci-après :



II.5. L'énergie d'ionisation

Pour n → ∞, E = 0 ; l'atome perd son électron et devient un ion.

On appelle énergie d'ionisation $(\mathbf{E_i})$, la valeur de l'énergie qu'un atome d'hydrogène pris à l'état fondamental doit absorber pour s'ioniser.
On a donc : $E_i + E_1 = 0$; ce qui conduit à $\mathbf{E_i = -E_1 = -13,6\ eV}$.

III. Les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie

Il se produit une transition électronique lorsque l'atome passe d'un niveau d'énergie à un autre. On distingue deux types de transitions : les transitions d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau supérieur et les transitions inverses.

III.1. Les transitions d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur

Pour qu'une telle transition se produise, il faut que l'atome absorbe de l'énergie. Cette énergie doit être égale à la différence entre les valeurs finale et initiale de l'énergie de l'atome.
Si **E** est l'énergie absorbée, $\mathbf{E_p}$ et $\mathbf{E_n}$ les niveaux d'énergie initial et final, on a : $\mathbf{E = E_n - E_p}$.

III.2. Les transitions d'un niveau d'énergie supérieur vers un niveau d'énergie inférieur

Un atome se trouvant dans un état excité revient spontanément à l'état fondamental. Si l'état excité correspond à **n>2**, l'atome revient à l'état fondamental soit directement, soit par des transitions intermédiaires. A chaque transition correspondant l'émission d'une radiation ou rayonnement électromagnétique (c'est- à-dire d'un photon) dont l'énergie est égale à la différence entre la valeur du niveau d'énergie supérieur et celle du niveau inférieur.
Soit **n** le nombre quantique principal du niveau d'énergie supérieur et **p** celui du niveau inférieur, et soit $\boldsymbol{\nu_{n,p}}$ la fréquence du photon émis ; la relation suivante est vérifiée : $\mathbf{h\nu_{n,p} = E_n - E_p}$ (8).

- **Expression de la longueur d'onde de la radiation émise lors d'une transition en fonction des nombres quantiques n et p des niveaux d'énergie initial et final**

Si on désigne par $\boldsymbol{\lambda_{n,p}}$ la longueur d'onde de la radiation émise lors de la transition du niveau **n** vers le niveau **p,** on a **:** $\nu_{n,p} = \frac{C}{\lambda_{n,p}}$, avec C la célérité de la lumière dans le vide. La relation (8) devient : $\frac{hC}{\lambda_{n,p}} = E_n - E_p$. En tenant compte de la relation (7), il vient que : $\frac{hC}{\lambda_{n,p}} = E_0(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2})$; avec E_0 exprimé en Joule. On en déduit l'expression de l'inverse de la longueur d'onde : $\frac{1}{\lambda_{n,p}} = \frac{E_0}{hC}(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2})$.
Le terme $\frac{\mathbf{E_0}}{\mathbf{hC}}$ est la constante de Rydberg, noté $\mathbf{R_H}$; sa valeur est **1,09737316.10^{7}m^{-1}.** D'où la relation :

$$\boldsymbol{\frac{1}{\lambda_{n,p}} = R_H(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2})}$$

- **Notion de série**

On appelle série, l'ensemble des radiations émises lors des transitions qui aboutissent à un même niveau. Les transitions qui aboutissent au 5 premiers niveaux portent respectivement les noms de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett et Pfund.

(1) La série de Lyman
Elle correspond aux transitions qui aboutissent au niveau p = 1. **Il s'agit de quelques raies du domaine des ultra-violets.** La radiation de plus grande longueur d'onde est celle de la transition qui part du niveau n= 2 : $\lambda_{2,1}$= 122 nm. La limite inférieure des longueurs d'onde se calcule en partant de n = ∞ : $\lambda_{\infty,1}$= 91.2 nm.

(2) La série de Balmer
Elle correspond aux transitions qui aboutissent au niveau p = 2. **Il s'agit de quelques raies dans le domaine du visible.** La radiation de plus grande longueur d'onde est émise lors de la transition qui part de n =3 : sa longueur d'onde est $\lambda_{3,2}$= 656,272 nm. La limite inférieure des longueurs d'onde est $\lambda_{\infty,2}$= 365 nm.

(3) La série de Paschen

Elle correspond aux transitions qui aboutissent au niveau p = 3. **Les raies émises sont dans le domaine des infrarouges**. La plus grande longueur d'onde correspond à la transition qui part de n = 4 : $\lambda_{4,3}$= 1875 nm. La limite inférieure des longueurs d'onde est $\lambda_{\infty,3}$= 820 nm.

(4) La série de Brackett

Elle correspond aux transitions qui aboutissent au niveau p = 4. **Les raies émises sont dans le domaine des infrarouges, tout comme pour la série de Paschen**. La radiation de plus grande longueur d'onde est émise lors de la transition qui part de n = 5 ; sa longueur d'onde est $\lambda_{5,4}$= 4050 nm. La limite inférieure des longueurs d'onde est $\lambda_{\infty,4}$= 1458 nm.

(5) La série de Pfund

C'est la série des transitions qui aboutissent au niveau p = 5. **Les raies émises sont dans le domaine des infrarouges,** à l'instar des séries de Brackett et Paschen. La radiation de plus grande longueur d'onde est émise lors de la transition qui part de n = 6 ; sa longueur d'onde est $\lambda_{6,5}$= 7460 nm. La limite inférieure des longueurs d'onde est $\lambda_{\infty,5}$ = 2280 nm.

IV. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène comprend les raies correspondant à toutes les transitions d'un niveau d'énergie supérieur vers un niveau d'énergie inférieur. Il s'agit des raies des différentes séries de l'atome d'hydrogène. Les différents domaines de ce spectre sont :

- le domaine des **ultra-violets**, avec quelques raies dont les longueurs d'onde sont comprises entre **91,2** et **122nm** ;
- le domaine du visible, avec quelques raies dont les longueurs d'onde sont inférieures ou égales à **656,272 nm** ;
- le domaine des infrarouges, avec les raies dont les longueurs d'onde sont inférieures ou égales à :
  - **1875 nm** pour la série de Paschen ;
  - **4050 nm** pour la série de Brackett ;
  - **7460 nm** pour la série de Pfund.

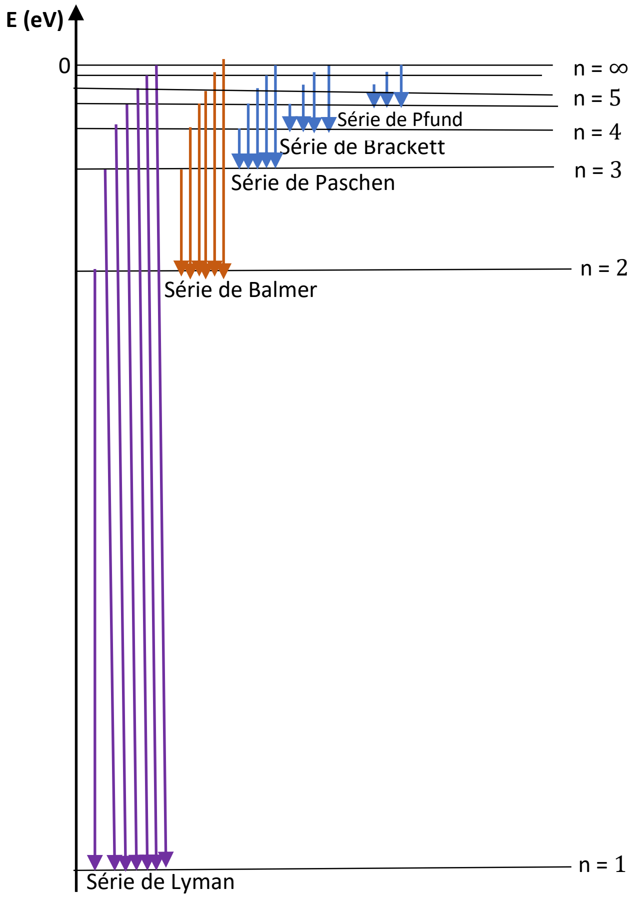


Diagramme représentant les séries de l'atome d'hydrogène

Évaluation

Vérification des présences

Réponds par vrai ou faux à chacune des affirmations suivantes :

a) l'atome d'hydrogène peut émettre toutes les radiations visibles ;
b) la série de Balmer correspond aux radiations émises lors des transitions qui aboutissent au niveau n = 2 ;
c) l'énergie de l'atome d'hydrogène peut prendre toutes les valeurs comprises entre -13,6 et 0 eV ;
d) La transition du niveau fondamental au niveau n = 2 peut se faire sans que l'atome n'absorbe de l'énergie.

Applications des connaissances

I. On considère un atome d'hydrogène se trouvant au niveau excité n = 4.

1) Détermine le nombre de transitions possibles que cet atome peut effectuer pour revenir à l'état fondamental (pour chaque transition, tu préciseras le niveau initial et le niveau final).
2) On rappelle que l'énergie de l'atome d'hydrogène dans un niveau caractérisé par le nombre quantique principal **n** est donnée par la relation : $\mathbf{E_n = -\frac{E_0}{n^2}}$, avec $E_0 = 13{,}6\ eV$, et n un entier naturel non nul.
   a) Montre que la longueur d'onde émise lors d'une transition d'un niveau **n** vers un niveau **p** (n>p) peut se calculer par la formule : $\frac{1}{\lambda_{n,p}} = \mathbf{R_H}(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2})$.
   b) Calcule les longueurs d'onde des différentes transitions possibles de l'atome d'hydrogène qui part du niveau excité n = 4 pour revenir au niveau fondamental.
   c) Précise la série à laquelle appartient chaque transition.
   d) Représente ces transitions sur un diagramme d'énergie.

II. L'énergie de l'atome d'hydrogène peut prendre les valeurs données par la formule :
$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2}$ eV ; avec n un entier naturel non nul.

1) Calcule les énergies des 5 premiers niveaux (de n = 1 à n = 5).
2) Détermine la longueur d'onde du photon capable de provoquer la transition de l'atome d'hydrogène du niveau fondamental au niveau n = 4.
3) On considère l'atome à l'état fondamental. Dis dans chacun des cas ci-après si l'atome va absorber ou non le photon et précise son état final :
   a) L'atome reçoit un photon d'énergie 12 eV ;
   b) L'atome reçoit un photon d'énergie 10,2 eV.