

Chapitre 2: SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGENE

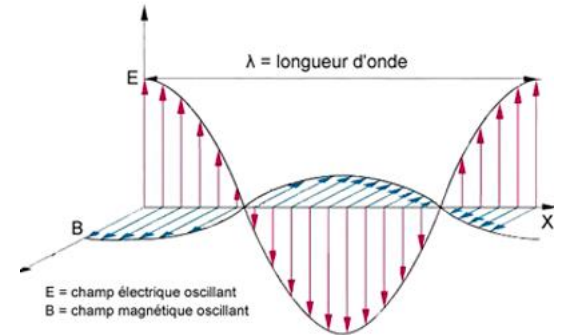
- **Connaissances indispensables :**
- Obtention des spectres atomiques
- Analyse du spectre de l'hydrogène (discontinuité, séries...), relation de Rydberg
- $E(H) = -13,6/n^2$ eV, énergie d'ionisation
- Hydrogénoïde
- **Savoir faire :**
- Être capable de situer une radiation dans le domaine électromagnétique (UV, IR,...)
- Maîtriser la relation $E = h\nu = hc/\lambda$ pour un photon
- Applications de la relation de Rydberg, passage des longueurs d'ondes aux énergies

introduction

- Rutherford a proposé un modèle planétaire de l'atome. Les électrons tournent en orbite autour du noyau. Le problème de ce modèle est que les électrons devraient « s'écraser » sur le noyau car comme ils sont chargés et qu'ils tournent, ils devraient rayonner de l'énergie due à l'accélération centripète. L'énergie de l'électron diminuant, il devrait « tomber » sur le noyau.
- De plus, ce modèle ne peut pas rendre compte de phénomènes expérimentaux obtenus grâce à la spectroscopie au début du 20^{ème} siècle.
- La **spectroscopie** est la science de l'analyse de la lumière émise et absorbée par la matière. C'est donc l'étude de l'interaction matière rayonnement.
- Le nouveau modèle utilisé est celui de la mécanique quantique.
- Nous nous intéressons à l'étude de l'atome le plus simple: l'hydrogène

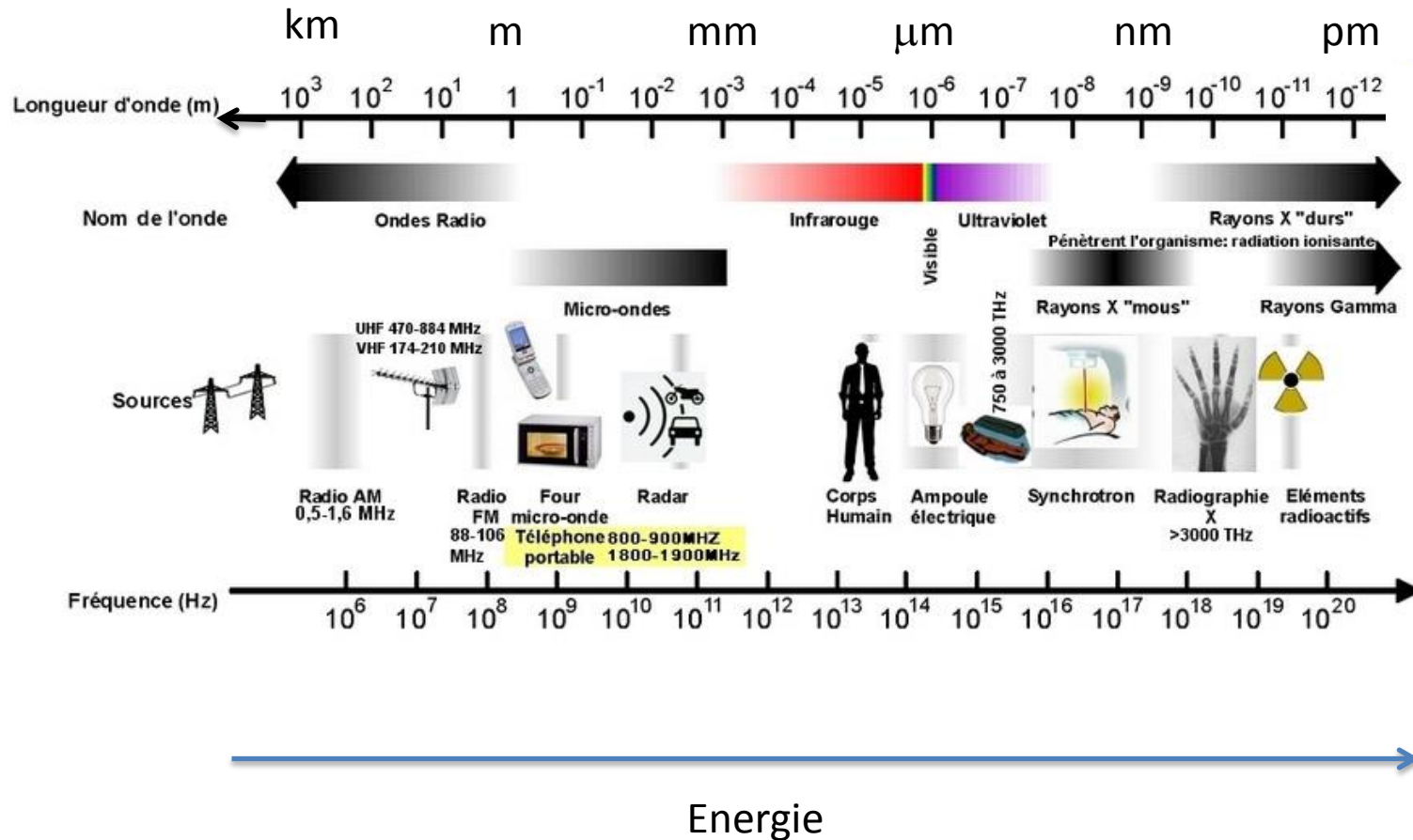
1. Qu'est-ce que la lumière ?

- La lumière est un rayonnement électromagnétique (emg) qui est l'une des formes prises par l'énergie. Il s'agit d'une onde propageant un champ électrique **E** et un champ magnétique **B**, oscillants caractérisés par:
- Une **vitesse** de propagation ou célérité c ; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ dans le vide
Rm: $c' = c/n$ avec n l'indice de réfraction du milieu (à ne pas confondre avec n , nombre quantique utilisé dans ce cours).
- Une **fréquence** ν (« nu » en s^{-1} ou Hz): nombre d'oscillations par seconde (indépendante du milieu)
- Une **longueur d'onde** λ (« lambda » en m): distance parcourue par l'onde pendant une oscillation (dépend du milieu comme la vitesse $\lambda' = \lambda/n$)
- Une intensité I
- Dans le vide: $c = \lambda \nu$
- L'énergie transporté par cette onde avec h la constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$



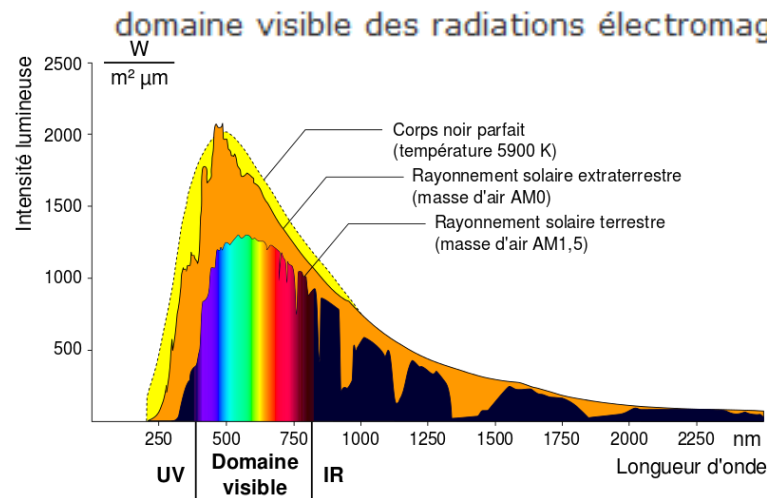
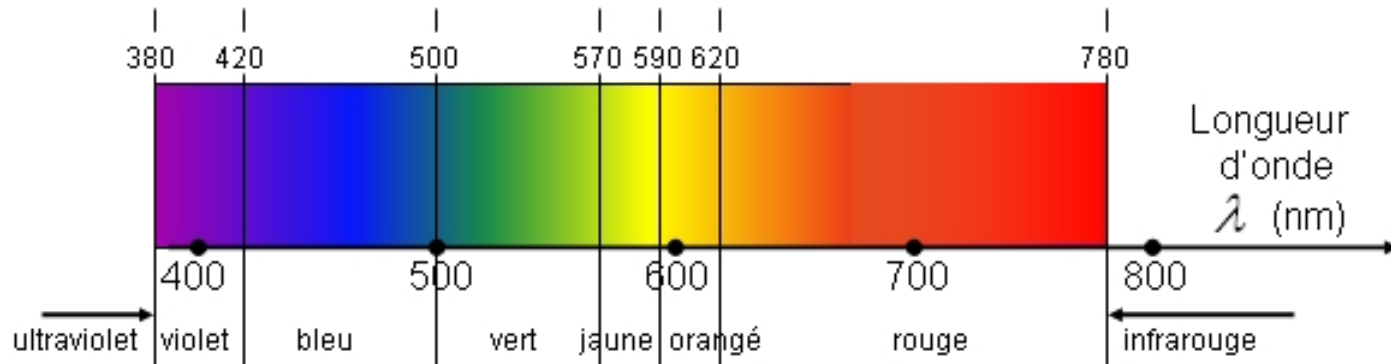
$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$$

LES DOMAINES DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE



Domaine visible

- Notre œil n'est sensible qu'aux rayonnements provenant du domaine visible qui correspond aux couleurs de l'arc-en-ciel: **du rouge (780 nm) au violet (380 nm)**.
- **Au dessus, c'est l'IR (Infrarouge), en dessous c'est l'UV (ultraviolet).**



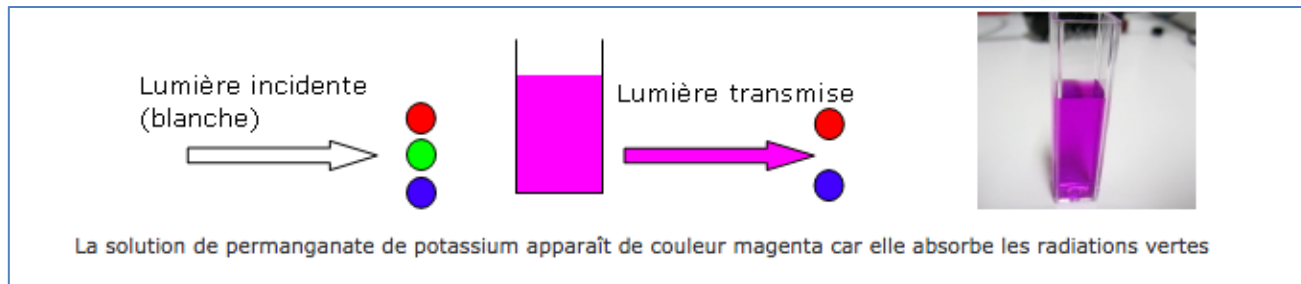
Notre vision s'est adaptée à notre étoile.

2. Interaction rayonnement et matière

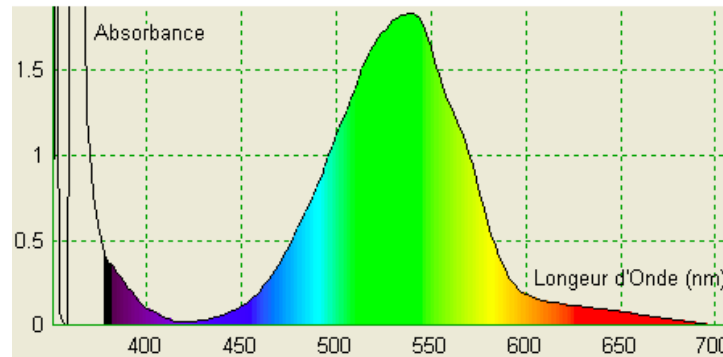
- L'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement électromagnétique peut se faire dans les deux sens:
 - **L'émission** : la matière émet un rayonnement, elle libère de l'énergie sous l'effet d'une excitation antérieure (c'est-à-dire si on lui a fourni de l'énergie).
Ex: lampe, soleil, flamme, four à micro-ondes, antenne radio,...
 - **L'absorption** : la matière absorbe un rayonnement, elle absorbe de l'énergie.
Ex: échauffement d'un corps au soleil, échauffement d'un aliment dans un four à micro-ondes, réactions photochimiques,...

Application: La couleur d'une solution

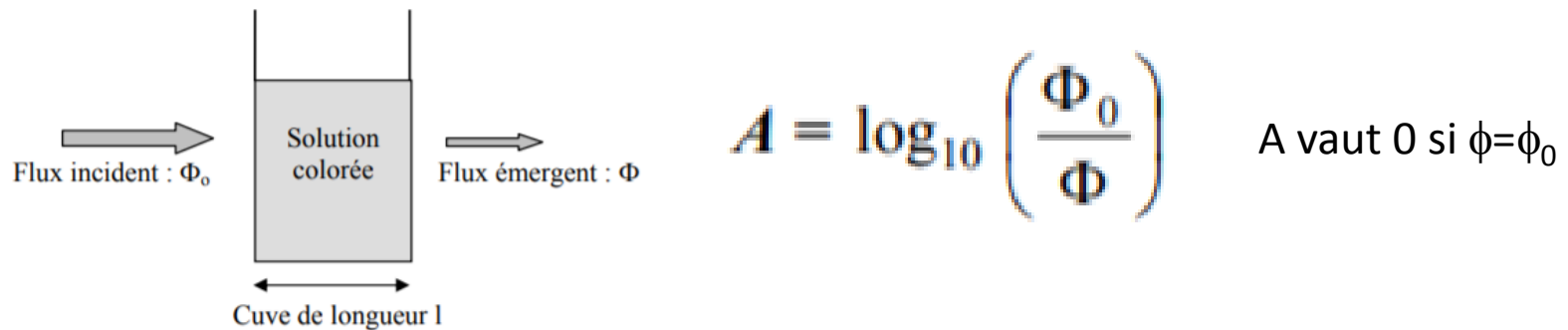
- Une solution qui semble à l'œil d'une couleur est un objet qui absorbe les autres couleurs et qui laisse passer la couleur qu'on observe (ou le mélange de couleurs qui donne la couleur observée une fois traité par notre cerveau).



On peut étudier la quantité de lumière absorbée en fonction de sa longueur d'onde :

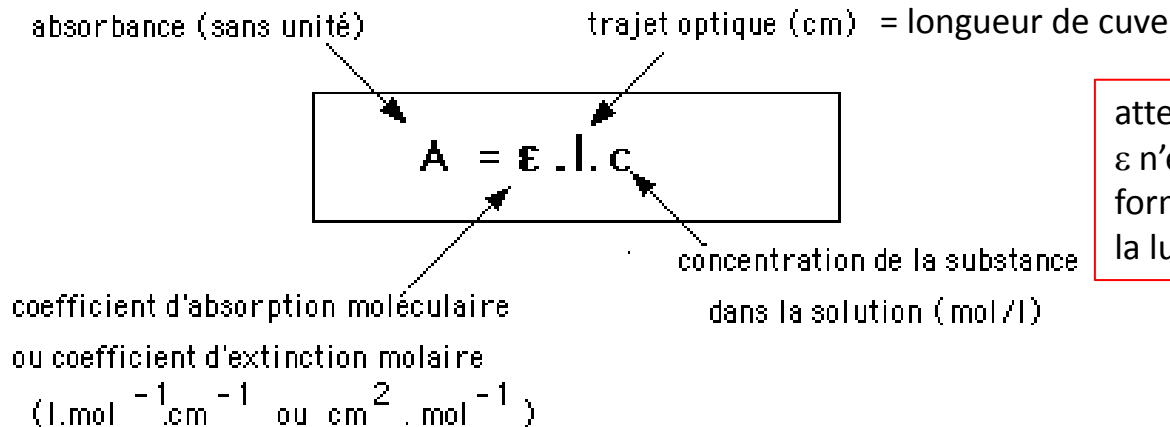


- L'absorbance A d'une solution est une grandeur sans unité: elle caractérise l'aptitude des espèces présentes dans la solution à absorber une radiation lumineuse de fréquence donnée. Elle dépend de la longueur d'onde.



Mais l'absorbance dépend également de la concentration :

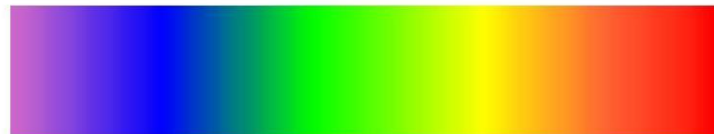
Loi de Beer-Lambert :



attention:
 ϵ n'est pas une énergie dans cette formule ! Et c n'est pas la vitesse de la lumière !

3. Le spectre

- Un rayonnement électromagnétique peut être associé à une fréquence ν unique, mais dans la nature ce sont des superpositions de rayonnements qui existent.
- Def : **le spectre d'une lumière** est l'image que l'on obtient en décomposant cette lumière à l'aide d'un prisme (ou d'un réseau).
- Un **spectre continu d'émission** de lumière se présente sous la forme d'une bande unique contenant une infinité de radiations. Il est la superposition d'une infinité de rayonnements .
- Ex : lumière du soleil, le filament d'une lampe à incandescence
- Spectre continu de la lumière blanche (visible)



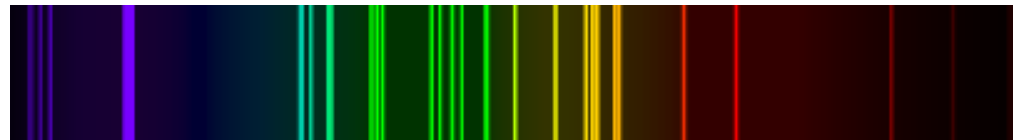
- **Un spectre de raies d'émission:**

Le spectre donné par une lampe à vapeur de sodium ou à vapeur de mercure est **discontinu**. La lumière émise par ces lampes est composée d'un nombre limité de radiations. Leur spectre est un spectre de raies d'émission.

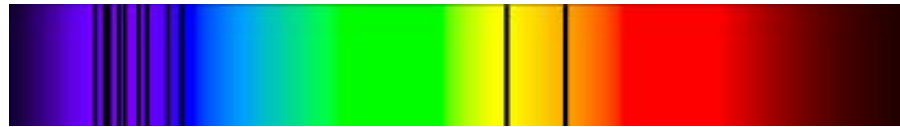
- Spectre d'une lampe à vapeur de sodium



- Spectre d'une lampe à vapeur de mercure



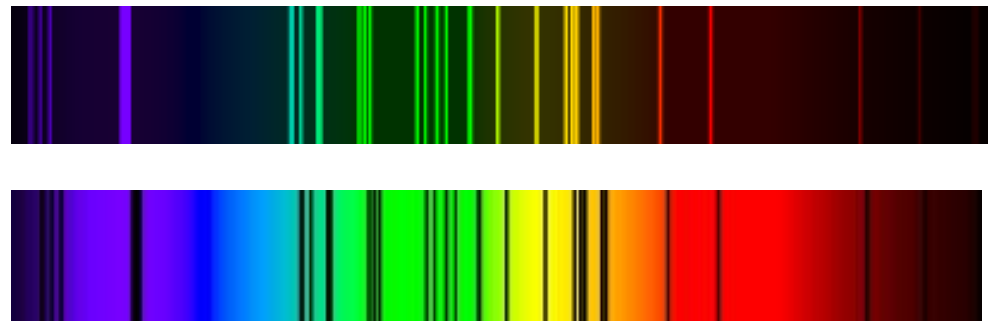
- Def: Le **spectre d'absorption** d'une substance est le spectre de la lumière obtenue après traversée de cette substance par la lumière blanche.
- Spectre de raies d'absorption du sodium



- Spectre de raies d'absorption du mercure

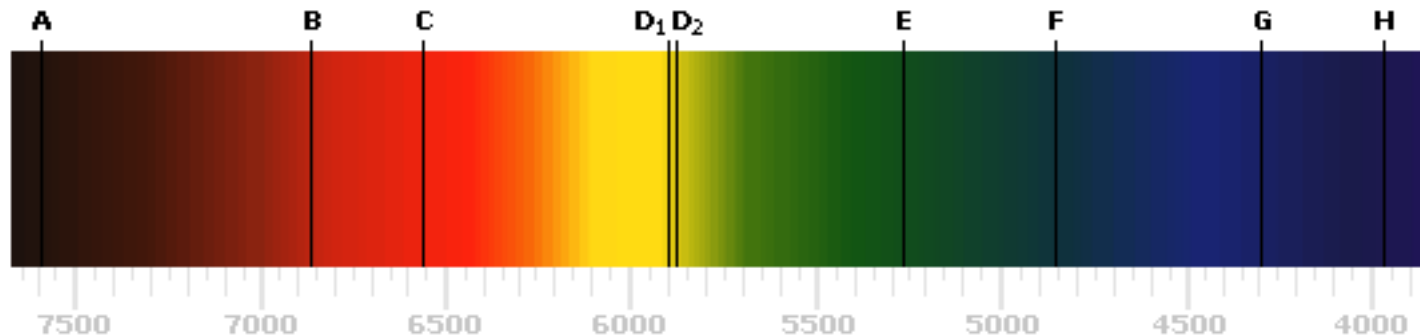


- Pour une même substance (même élément chimique), **les raies d'absorption correspondent aux raies d'émission**. Un élément chimique absorbe les radiations qu'il est capable d'émettre.
- Ex: Mercure



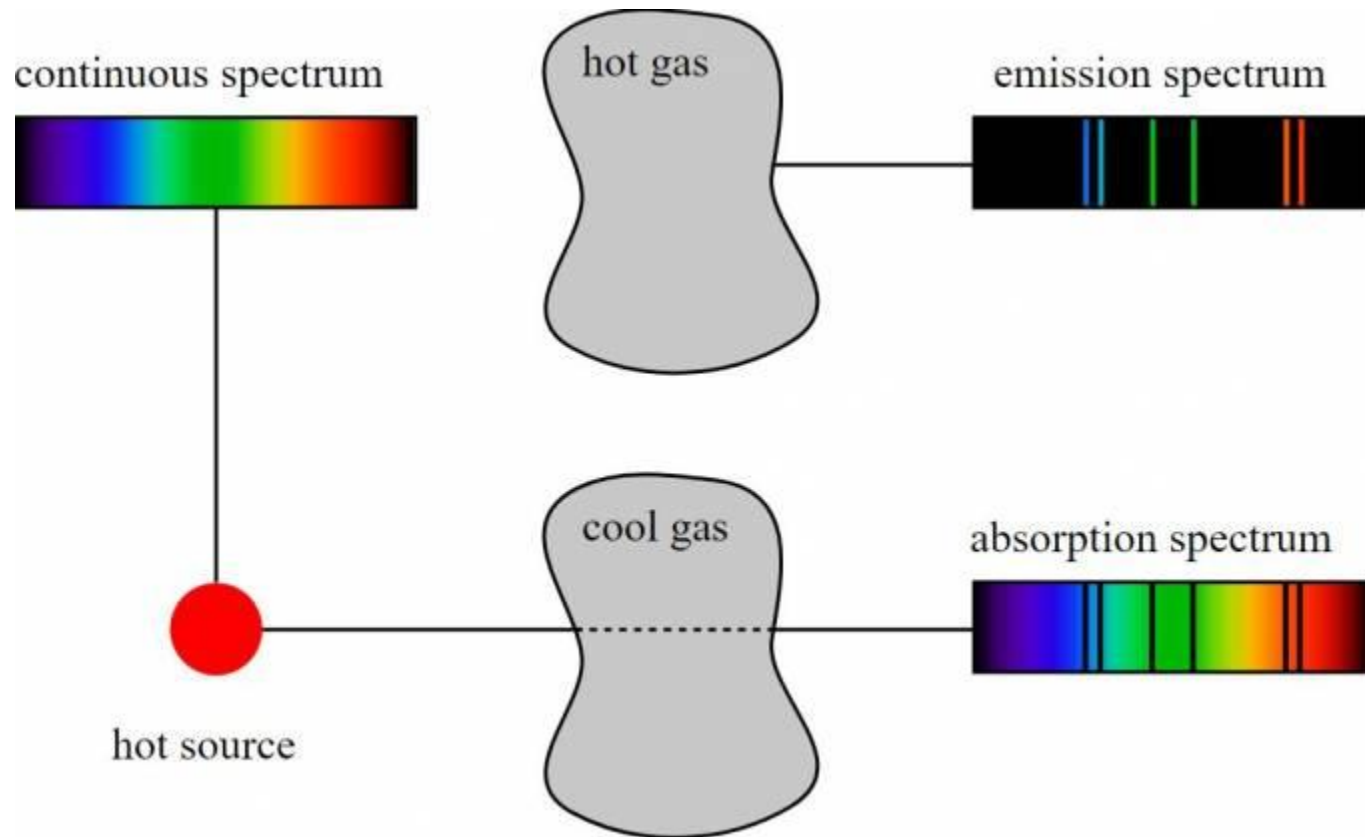
- Pour analyser les spectres, on trace sur un graphe l'intensité du rayonnement en fonction de λ ou ν .

- Rm: le spectre du soleil est en fait un spectre de raie d'absorption car on voit les absorption des éléments de l'atmosphère du soleil et de la terre. Le fond continu provient des parties plus internes (corps noir).



A	rouge lointain	créé par l'oxygène terrestre
B	rouge	créé par l'oxygène terrestre
C	rouge	créé par l'hydrogène solaire
D ₁	jaune	créé par le sodium solaire
D ₂	jaune	créé par le sodium solaire
E	vert	créé par le fer solaire
F	bleu	créé par l'hydrogène solaire
G	violet	créé par le calcium solaire/fer solaire
H	violet lointain	créé par le calcium solaire

En résumé :



Si le "cool gas" absorbe les radiations mais les réémet ensuite, le « trous » dans le spectre d'émission ne devraient ils pas se boucher ?
Oui, mais il réémet dans toutes les directions, pas seulement dans l'axe de la lumière provenant de la "hot source". L'intensité est donc plus faible.

4. Le spectre de l'hydrogène

- Expérimentalement, le spectre d'émission de H peut s'obtenir par:
 - Décharge électronique dans un gaz contenant des atomes de H (gaz de H_2)
 - Analyse de flammes très chaudes
 - Analyse de spectres provenant d'étoiles

- Description du spectre de raies.
 - C'est un spectre de raies: H ne peut émettre ou absorber qu'un nombre limité de rayonnements.
 - Les raies appartiennent à différents groupes appelés « séries »:
 - série de Lyman: uv
 - Série de Balmer: visible
 - Série de Paschen : IR

Hydrogen Absorption Spectrum



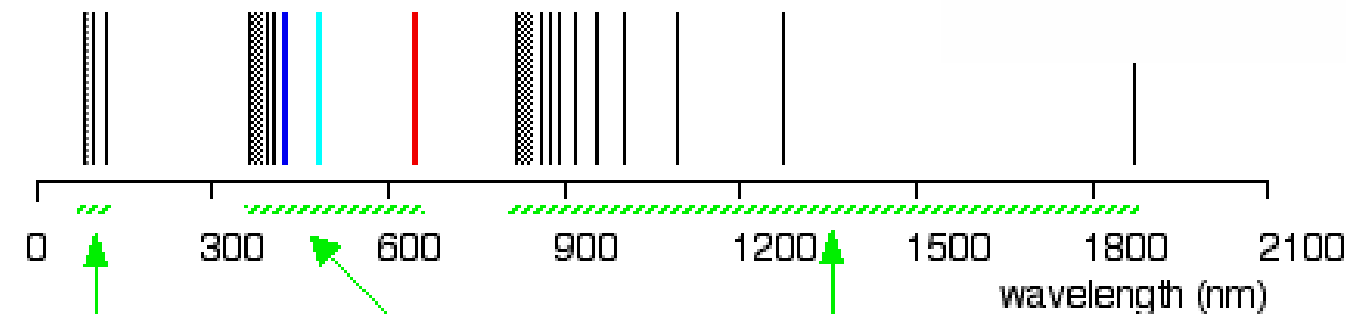
Hydrogen Emission Spectrum



400nm

700nm

H Alpha Line
656nm
Transition N=3 to N=2



Modélisation du spectre

- Balmer, Ritz et Rydberg ont mis en évidence la relation empirique entre les longueurs d'onde émises et des nombre entiers n_1 et n_2 strictement positifs:

$$1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2) > 0$$

Avec $0 < n_1 < n_2$

et R_H est le constante de Rydberg caractéristique de H

$$R_H = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

- Suivant la valeur de n_1 , on parle de séries:
 - Lyman (uv): $n_1=1$, $n_2=2,3,4,\dots$
 - Balmer (uv,visible): $n_1=2$, $n_2=3,4,\dots$
 - Paschen (IR): $n_1=3$, $n_2=4,5,6,\dots$

5. Quantification et dualité onde-corpuscule

- La **dualité onde-corpuscule** est un principe selon lequel tous les objets physiques peuvent présenter des propriétés d'ondes ou de corpuscules. C'est un concept fondamental de la mécanique quantique.
- La lumière est une onde: elle a une longueur d'onde et une fréquence. On peut faire des interférences lumineuses.
- La lumière peut être décrite par des grains ou particules ou corpuscules: les **photons** dont la relation de Planck-Einstein donne l'énergie (quantum d'énergie):

$$\varepsilon = h\nu$$

Avec h la constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

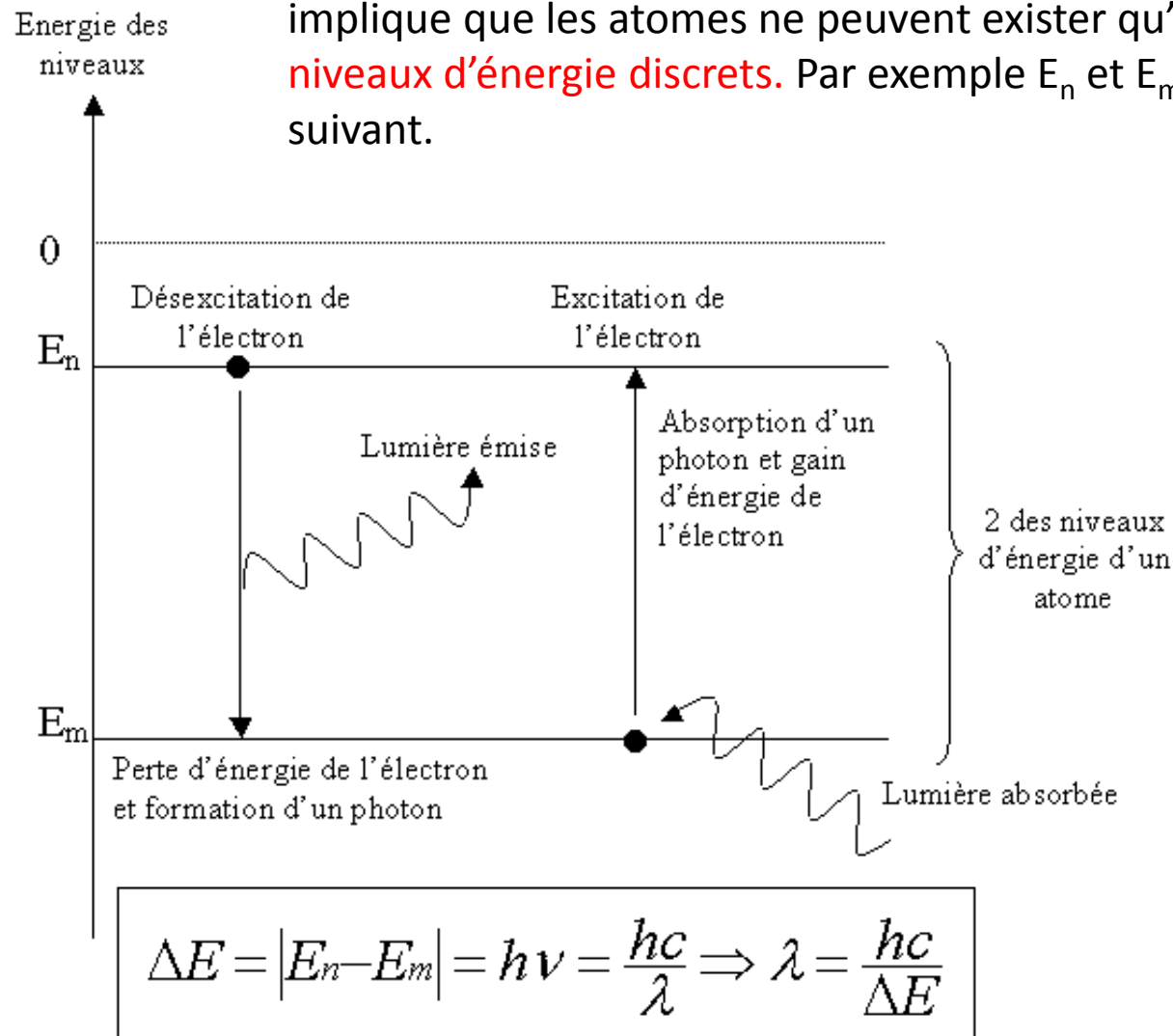
- Cela permet d'expliquer l'effet photoélectrique : l'émission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière. Einstein a eu le prix Nobel en 1921 en expliquant ce phénomène par la collision entre les électrons de la surface et les photons de la lumière.
- Pour aller plus loin voir les animations sur:
https://fr.wikipedia.org/wiki/Dualit%C3%A9_onde-corpuscule

Échange matière-lumière

- L'échange entre matière et lumière se fait dans les deux sens:
- L'atome absorbe un photon associé à rayonnement de fréquence ν , son énergie passe de E_m à $E_n = E_m + h\nu$.
- L'atome émet un photon associé à un rayonnement de fréquence ν . Son énergie passe de E_n à $E_m = E_n - h\nu$.
- Dans les deux cas, l'énergie du photon est :

$$\varepsilon = \Delta E = |E_n - E_m| = h\nu = hc/\lambda$$

Si les spectres d'émission et d'absorption sont discontinus, cela implique que les atomes ne peuvent exister qu'avec certains **niveaux d'énergie discrets**. Par exemple E_n et E_m dans le schéma suivant.



6. Diagramme d'énergie pour H

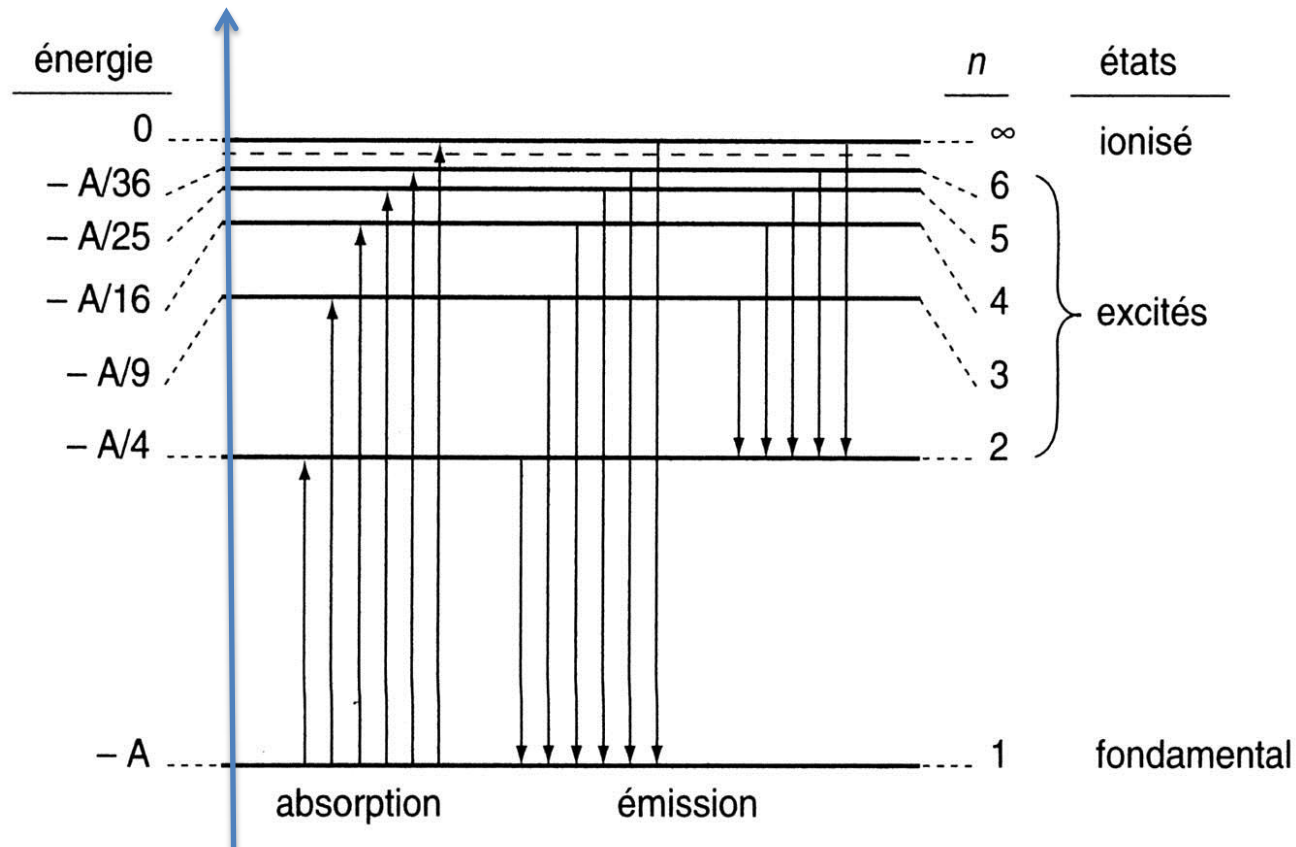
- Modèle de Bohr: L'énergie de l'électron dans le champ du noyau est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs (niveaux d'énergie). Dans le cas de H, ces valeurs sont données par :

$$E_n = -A/n^2 = -13,6 / n^2 \quad \text{en eV}$$

- $E_n < 0$ eV
- n est un entier strictement positif et est appelé **nombre quantique principal**.
- On appelle **état fondamental**, le niveau de plus basse énergie;
 $n=1$ d'énergie $E_1 = -A = -13,6$ eV.
- Les **états excités** sont les niveaux pour lesquels $n > 1$
- Lorsque n tend vers l'infini E_n tend vers 0. C'est **l'état ionisé**. L'électron et le proton sont infiniment séparés et au repos (sans vitesse).

Rem: $A = m_e e^4 / (8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2)$

DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES DE L'ATOME D'HYDROGENE



L'électron possède nécessairement l'une de ces énergies et ne peut en changer que par un saut brusque. L'absorption d'un photon (ou quantum) fait passer l'atome de l'état fondamental à un état excité. Le retour vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon. La fréquence du rayonnement absorbé ou émis est liée à l'écart ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée par la relation $\Delta E = h\nu$.

Remarques :

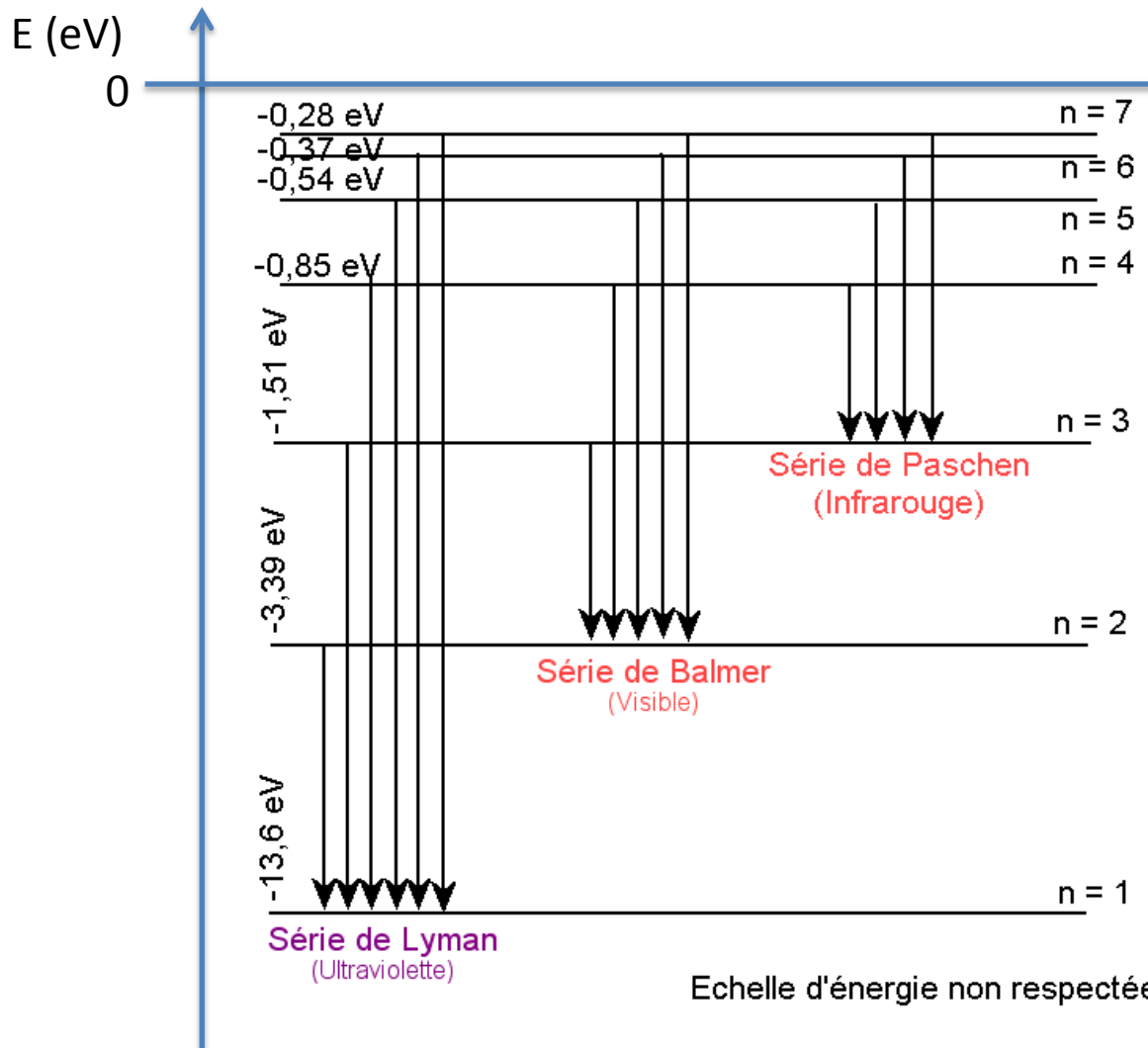
- L'énergie E_n est l'énergie totale. $E_n = E_c(e^-) + E_p(e^-) < 0$ pour l'électron dans le champ du noyau. On l'appelle souvent énergie électronique.
- **Energie d'ionisation**: I ou E_i ou E_i : c'est énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher l'électron lorsque l'atome est dans son état fondamental.

$$H_{(n=1)} \rightarrow H^+ + e^-$$
$$I = E_{n=+\infty} - E_{n=1} = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV.}$$

Donc **la valeur A correspond à l'énergie d'ionisation de l'hydrogène.**

- La région d'énergie au dessus de $E_{n=+\infty}$, est le **continuum** où l'électron se déplace alors librement. L'énergie totale est alors purement une énergie cinétique $E = E_c(e^-)$ qui peut prendre n'importe quelle valeur positive.

Retours sur les séries



- Une transitions du haut vers le bas sur le schéma équivaut à l'émission d'un photon. L'ensemble des transitions du haut vers le bas donne le spectre d'émission de H. Chaque raie correspond à une transition descendante et correspond à l'énergie du photon (pour $n_2 > n_1$):

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda = \Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = A (1/n_1^2 - 1/n_2^2) > 0$$

- Or la relation de Rydberg donne:

$$1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

- Donc $hc/\lambda = hcR_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2) = \varepsilon$

- Donc $A = hcR_H$

- Remarque:

L'énergie d'ionisation de l'hydrogène $E_i = A = 13,6 \text{ eV}$, correspond à une longueur d'onde

$$\lambda = 1/R_H = hc/A \approx 91 \text{ nm}$$

7. Ions hydrogénoïdes

- Le modèle de Bohr n'est valable que pour les espèces ne possédant **qu'un seul** électron.
- Def: **un ion hydrogénoïde** est un ion monoatomique qui ne possède qu'un seul électron.

Ex: He^+ , Li^{2+} ,...

Dans le cas des ions hydrogénoïdes, le niveau d'énergie électronique est donnée par :

$$E_n = - AZ^2/n^2$$

Avec Z le numéro atomique de l'ion hydrogénoïde.

Pour les autres atomes et ions qui ont plusieurs électrons, le modèle de Bohr permet de trouver la description de l'atome en couches K,L,M...mais ce modèle est trop simpliste car il y a en fait des sous-couches du aux interactions entre les électrons.

8. Formules à retenir

- Pour les hydrogénoïdes, les niveaux d'énergie:

$$E_n = -AZ^2/n^2 \text{ avec } n>0 \text{ et } A=13,6 \text{ eV, } Z=1 \text{ pour H}$$

- Pour H uniquement:

$$1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2) > 0$$

avec $n_1 < n_2$

- L'énergie du photon de la lumière émise ou absorbée (pour tous les atomes):

$$\varepsilon = \Delta E = E_n - E_m = h\nu = hc/\lambda \quad \varepsilon \geq 0$$

avec $E_n > E_m$, sinon mettre des valeurs absolues.

- L'énergie d'ionisation $E_i = -E_1 = 13,6 \cdot Z^2$

et la longueur d'onde associée est $\lambda = hc/(AZ^2) \approx 91/Z^2 \text{ nm}$

Exercice 1

On étudie la série de Paschen du spectre d'émission de l'hydrogène. Cette série correspond aux radiations émises lorsque l'atome passe d'un état excité m ($m > 3$) à l'état excité $n=3$.

1. A l'aide d'un diagramme énergétique, représenter 3 transitions possibles de cette série.
2. Donner, pour cette série, la relation entre la longueur d'onde du rayonnement émis, la constante de Rydberg R_H et m , avec $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.
3. Déterminer la plus grande longueur d'onde de cette série.
4. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situe ce rayonnement ?
5. Déterminer l'énergie d'extraction d'un électron d'un atome d'hydrogène excité au niveau $m=3$ (énergie minimale qu'il faut fournir pour ioniser un atome H excité au niveau 3). On la donnera en eV et en J.
6. Déterminer l'énergie totale nécessaire

Exercice 2

Les énergies de l'électron dans l'atome d'hydrogène sont données par $E_n = -\frac{A}{n^2}$

A est une constante dont **vous donnerez la valeur en eV** et n un entier strictement positif.

1. Que veut dire " L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est quantifiée " ? Qu'est ce qui, dans le spectre de l'atome d'hydrogène, justifie cette phrase ?
2. On considère la transition électronique du niveau fondamental vers le niveau d'énergie de nombre quantique n=4.

2.1 Représenter cette transition sur un diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

2.2 En expliquant clairement votre démarche, **établir** l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{4,1}$ du photon absorbé lors de cette transition en fonction de A, h et c. Faire l'application numérique.

3. A partir du niveau excité précédemment atteint, quelles sont les longueurs d'onde des photons que peut émettre l'atome ? (Vous vous limiterez aux désexcitations partant du niveau n=4). Vous représenterez ces transitions sur le diagramme précédent et vous indiquerez à quel domaine du rayonnement électromagnétique elles appartiennent.

4. L'atome est de nouveau dans son état fondamental.

Il absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda = 88,5 \cdot 10^{-9}$ m. Que se passe-t-il ? Justifier clairement.

Exercice 3

Rappeler la définition d'un ion hydrogéoïde.

On rappelle que l'énergie d'un ion hydrogéoïde peut se mettre sous la forme :

avec $E_0 = 13,6 \text{ eV}$ et n un entier naturel non nul.

On crée expérimentalement un ion hydrogéoïde à partir d'un gaz de lithium (${}_3\text{Li}$) soumis à un rayonnement lumineux.

2.1 Quel est l'ion hydrogéoïde obtenu ?

2.2 Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogéoïde.

2.3 On étudie la série de raies qui correspondent à la désexcitation d'un niveau m vers le niveau $n = 5$. Etablir l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{m,5}$ d'une raie de cette série.

2.4 Déterminer, pour cette série de raies, λ_{\max} et λ_{\min} . En prenant comme critère de visibilité $750 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$, donner les transitions de cette série qui correspondent à des raies du visible.