

Chapitre

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

2.1 Structure électronique de l'atome d'hydrogène

2.1.1 Caractéristiques

Hydrogène : 1 proton

Deutérium : 1 proton + 1 neutron

Tritium : 1 proton + 2 neutrons

C'est l'élément le plus abondant de l'univers (92%).

2.1.2 Spectre d'émission

Dispersion de la lumière émise par un prise : on obtient des raies de couleurs : c'est un spectre discret de couleur, non continue. On observe ainsi que l'énergie de l'électron est discontinue. Un électron ne peut pas avoir toutes les énergies mais certaines bien déterminées. Cela s'oppose au modèle de Rhuterford.

La lumière

La lumière est une onde, décrite par leur longueur d'onde. L'infrarouge à moins d'énergie que l'ultraviolet.



Théorème 1.1 : Fréquence

$$\nu_{(Hz=s^{-1})} = \frac{c_{(m \cdot s^{-1})}}{\lambda_{(m)}}$$



Théorème 1.2 : Relation de Planck

$$E = \frac{hc}{\nu} = h_{(J \cdot s)} \nu$$

2.2 Modèle de Bhor

Il existe des orbites stables pour lesquelles l'électron ne rayonne aucune énergie

Ces orbites correspondent à des niveaux d'énergie.

Elles sont caractérisées par leur moment angulaire en orbite, qui s'écrit $L = n \hbar$

Utile pour l'énergie et spectre de H sont assez bons.

Mais mauvaise distance électron-noyau pour niveaux excités

Mauvaise description des autres atomes.

2.2.1 États

État fondamental = État de plus basse énergie ($n=1$) États excités : tous les états avec une énergie supérieure à l'état fondamental. Il y a en a une infinité.



Lampe à Hydrogène

Les électrons sont excités par l'énergie donc ils passent dans un état supérieur. cependant l'état n'est pas stable. Donc il passe à un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon

Pour passer à un niveau d'énergie supérieur, il doit absorber un photon fournissant exactement l'énergie nécessaire. ✗ Réciproquement, pour redescendre, il émet un photon d'un certain niveau d'énergie.

✗ Difficulté

Ce n'est pas l'intensité qui compte mais la longueur d'onde.

Énergie d'un État



Théorème 2.1 : Uniquement pour l'hydrogène

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}$$

avec n le nombre quantique principal, $1 \leq n$ et R_H la constante de Rydberg

Ici, $hcR_H = 2.17 \cdot 10^{-18} = 13.598 \text{ eV}$. Donc

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$



Théorème 2.2 : Uniquement pour les hydrogénoïdes

$$E_n = -\frac{hcR_H Z^2}{n^2} = -\frac{13.6 \times Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Lien avec les raies d'émission

$$\begin{aligned} E_{ph} &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= E'_n - E_n \\ &= hcR_H \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \right) \\ \Rightarrow \frac{1}{\lambda} &= R_H \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \right) \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{1}{R_H \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \right)} \end{aligned}$$

On a $n' > n$ pour l'émission. ✗ Dem pour trouver n et n' .



Séries d'émissions principales

Série de Balmer : Excitations vers $n = 2$.

Dans l'infrarouge : Excitations vers $n=3$ ou supérieur.

✗ Difficulté

n' correspond toujours au niveau le plus et n au niveau le plus. Ainsi, dans le cas :

- d'une émission de photon : n est le niveau de départ et n' celui d'arrivée
- d'une absorption de photon : n est le niveau d'arrivée et n' celui de départ

Lien avec l'énergie

La transition d'un niveau d'énergie plus élevé vers un état fondamental (telle que de la couche 3 à la couche 1) produit un photon d'énergie plus

élevée que la transition d'un état de départ inférieur (de 2 à 1). ✖

À l'inverse la transition de l'état fondamental vers un niveau d'énergie élevé (telle que de la couche 1 à la couche 3) demande un photon d'énergie plus élevée que la transition vers un état d'arrivée inférieur (de 1 à 2). ✖

✖ Difficulté

Cela signifie que la longueur d'onde sera plus petite car $\lambda = \frac{hc}{E}$

✖ Difficulté

Cela signifie que la longueur d'onde sera plus grande car $\lambda = \frac{hc}{E}$

Ionisation



Théorème 2.3 : Définition de l'énergie de ionisation

La valeur minimale de l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pris dans son état fondamental pour lui arracher son électron. $E_i = -E_1$.

2.2.2 Méthodes

Déterminer un niveau de transition

On connaît la longueur d'onde associée à la transition et le niveau le plus bas.

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda} &= R_H \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \right) \\ \frac{1}{\lambda R_H} &= -\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \\ \frac{1}{\lambda R_H} - \frac{1}{n^2} &= -\frac{1}{n'^2} \\ \frac{-1}{\lambda R_H} + \frac{1}{n^2} &= \frac{1}{n'^2} \\ \frac{-n^2}{\lambda R_H n^2} + \frac{\lambda R_H}{n^2 \lambda R_H} &= \frac{1}{n'^2} \\ \frac{\lambda R_H - n^2}{\lambda R_H n^2} &= \frac{1}{n'^2} \\ \sqrt{\frac{\lambda R_H n^2}{\lambda R_H - n^2}} &= n'\end{aligned}$$

On connaît la longueur d'onde associée à la transition et le niveau le plus haut.

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda} &= R_H \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \right) \\ \frac{1}{\lambda R_H} &= -\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n^2} \\ \frac{1}{\lambda R_H} + \frac{1}{n'^2} &= \frac{1}{n^2} \\ \frac{\lambda R_H + n'^2}{\lambda R_H n'^2} &= \frac{1}{n^2} \\ \sqrt{\frac{\lambda R_H n'^2}{\lambda R_H + n'^2}} &= n\end{aligned}$$

Déterminer un niveau d'énergie à partir d'une énergie reçue

On peut transformer l'énergie en longueur d'onde avec $E = h \frac{c}{\lambda}$, puis utiliser les méthodes précédentes.

On peut utiliser la formule de base :

$$\begin{aligned}E_n &= -\frac{hcR_H}{n^2} \\ n &= \sqrt{\frac{-hcR_H}{E_n}}\end{aligned}$$

Déterminer les transition possibles une fois que l'atome est soumis à une certaine énergie

On détermine le niveau d'énergie sur lequel il se trouve avec la méthode précédente.

Ce sont toutes les transitions amenant à un niveau inférieur. Il y en a $\sum_{k=1}^n (n-1)$

Déterminer l'énergie d'ionisation d'un hydrogénoïde

Elle dépend du niveau dans lequel se trouve l'électron. Si ce n'est pas précisé, on le suppose dans l'état fondamental et $n = 1$.

$E_\infty = -E_n = \frac{hcR_H}{n^2} Z^2$ avec Z le nombre de protons et n l'énergie du niveau dans lequel se trouve l'électron.

Déterminer une transition électronique à partir d'une longueur d'onde chez un hydrogénoïde

On suppose qu'il est dans l'état fondamental à l'origine.

On a l'égalité :

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}Z^2 = E_1 + E_{ph} = -\frac{hcR_H}{1}Z^2 + E_{ph}$$

On en tire la valeur de n :

$$n = \frac{-hcR_H Z^2}{-hcR_H + E_{ph}}$$

avec E_{ph} l'énergie d'un photon que l'on retrouve avec $E = h\frac{c}{\lambda}$. ✗

✗ Difficulté

Cette expression met en jeu l'énergie d'un photon que l'on obtient en Joules avec la relation $E = h\frac{c}{\lambda}$. Il faut donc le convertir en eV pour effectuer le calcul.

2.3 Équation de Schrödinger

2.3.1 Intro

Dés qu'on a plusieurs électrons, le modèle de Bhor ne fonctionne plus. Dans le modèle de la mécanique quantique, les électrons sont décrits par des fonctions d'onde. Dans le cas des électrons de l'atome, les fonctions d'ondes sont appelées orbitales atomiques. Les OA sont les solutions des équations de shrodinger indépendantes du temps.

2.3.2 Modèle de Schrödinger

On ne peut pas connaître la position d'un électron : probabilité de présence

L'électron occupe une orbitale atomique définie par son énergie et sa forme.

Nombres quantiques

Pour chaque couche n, il existe n^2 Orbitales atomiques. Chaque OA est caractérisée par 3 nombres quantiques : n, l et ml. Ce sont des entiers.

Une couche est l'ensemble des mêmes OA avec le même n. Il y a n^2 orbitales atomiques pour n = 2.

Nombre	Utilité	valeurs	Nombre de valeurs
n	énergie/taille de l'orbitale	1,2,3	n
l	forme de l'orbitale	0,1,2,...,(n-1)	n
ml	orientation de l'orbitale	l,l-1,...,1,0,-1,...,-(l-1),-l	(2l+1)

Représentations graphiques

Il y a 3 variables donc 4 dimensions. Il faut donc des outils pour les représenter en 3 dimension.



Isosurface

On peut donc faire des isosurfaces : On relie tous les points de l'espace qui ont la même valeur, choisie arbitrairement.

La fonction peut être positive ou négative. Les couleurs représentent le signe de la fonction. ✖

On étudie les probabilités que l'électron soit dans un volume donné

Énergie

Pour les hydrogénoïdes :

- On ne remet pas en cause le modèle de Bohr, qui s'avère juste
- Chaque niveau a plusieurs OA, avec le même n et donc la même énergie E_n car l'énergie ne dépend que de n pour les hydrogénoïdes.

En revanche, avec plusieurs électrons, il y a une levée de dégénérescence : Les sous-couches d'une même couche n'ont plus la même énergie.

Nomenclature des sous-couches

XY avec X = n et Y : Voir tableau pour la correspondance $l \rightarrow$ lettre.

valeur de l	lettre correspondante
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h

Une sous-couche est un ensemble d'OA

✖ Difficulté

L'électron est toujours négatif. Le spin n'est pas non plus influencé par le signe de la fonction. La forme de la fonction ne représente pas non plus un mur dans lequel l'électron se trouve. La fonction OA a des valeurs partout.

2.3.3 Le spin

Expérience de Stern et Gerlach :

Une source d'atome d'argent que l'on fait passer dans un champ magnétique inhomogène (qui a des valeurs différentes dans l'espace). On récupère 2 taches.

Définition

Il y a un moment magnétique dans l'électron et donc un moment cinétique, intrinsèque à l'atome. Il existe un 4^e nombre quantique qui quantifie le moment cinétique intrinsèque, qui existe pour toute particules. quantiques **x** :

- le nombre quantique de spin, noté s pour l'électron. Il vaut $\frac{1}{2}$. (Les fermions ont un nombre demi-entier)
- le nombre quantique magnétique de spin, m_s , qui ne peut prendre que $2s + 1$ valeurs. Il peut prendre 2 valeurs $\pm\frac{1}{2}$

x Difficulté

Il ne faut pas confondre le nombre quantique de spin, le spin (=moment cinétique intrinsèque) et le nombre magnétique de spin.

2.3.4 Règle de Pauli

Selon Pauli, Dans la fonction d'onde, si j'inverse 2 électrons, cela génère un -. **i**



Conséquence

Dans l'atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir leur 4 nombre quantique identique. Une OA ne peut donc décrire que 2 électrons

i Info

Il l'a dit selon ces termes : "La fonction d'onde d'un système fermionique est antisymétrique par permutation"

2.4 Présentation des fonctions

2.4.1 Orbitale atomique

$\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi)$. Les orbitales atomiques sont les solutions de cette équation. On a :

$$\Psi = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

La partie radiale est une exponentielle décroissante mais la partie angulaire est une exponentielle complexe.

2.4.2 Coordonnées sphériques

Voir Outils Maths mais Propriétés importantes :

- $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$
- $\theta : 0 \rightarrow \pi$
- $\varphi : 0 \rightarrow 2\pi$

2.4.3 Sens physique de la fonction d'onde

Expression	Sens	Unité
$\Psi(r, \theta, \varphi)$	Aucun	$\text{m}^{-3/2}$
$ \Psi(r, \theta, \varphi) ^2$	densité de probabilité de présence de l'électron au point r, θ, φ	m^{-3}
$ \Psi(r, \theta, \varphi) ^2 d\tau$	Probabilité infinitésimale	m^{-3}
$\int \int \int \Psi(r, \theta, \varphi) ^2 d\tau$	Probabilité pour un certain volume	m^{-3}

2.4.4 Intégration

On intègre normalement : $\int_r \int_\theta \int_\varphi |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau$

On intègre maintenant sur tout l'espace : $\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = 1$



Toutes les fonctions d'onde sont normalisées car l'intégrale sur tout l'espace fait 1.

On remplace maintenant par l'expression de la fonction : $\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{n,l}(n)Y_{l,ml}(\theta, \varphi)|^2 d\tau = 1$

$$\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{n,l}(n)|^2 |Y_{l,ml}(\theta, \varphi)|^2 d\tau = 1$$

On enlève le module sur R car la fonction est toujours réelle : $\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n,l}(n)^2 |Y_{l,ml}(\theta, \varphi)|^2 d\tau = 1$

On remplace la quantité infinitésimale :

$$\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n,l}(n)^2 |Y_{l,ml}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

On sépare l'intégrale en fonction des variables :

$$\int_0^{+\infty} R_{n,l}(n)^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,ml}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$



Traduction des intégrales

La première est la condition de normalisation radiale et la deuxième est la condition de normalisation angulaire

2.4.5 Raisonnement inverse

1. $\int_0^{+\infty} R_{n,l}(n)^2 r^2 dr$ est une probabilité radiale, c'est à dire la probabilité que l'atome se trouve à une certaine distance.
2. $R_{n,l}(n)^2 r^2 dr$ est une probabilité infinitésimale.
3. $R_{n,l}(n)^2 r^2$ est une densité de probabilité radiale.

2.5 Étude des fonctions

2.5.1 Fonction radiale

$R_{n,l}(n)^2 r^2$ est toujours nulle à l'origine. Les valeurs nulles en dehors de celle à l'origine de la fonction sont appelés noeuds radiaux. Le nombre de noeuds est donné par : $R_{n,l}(r) = n - l - 1$

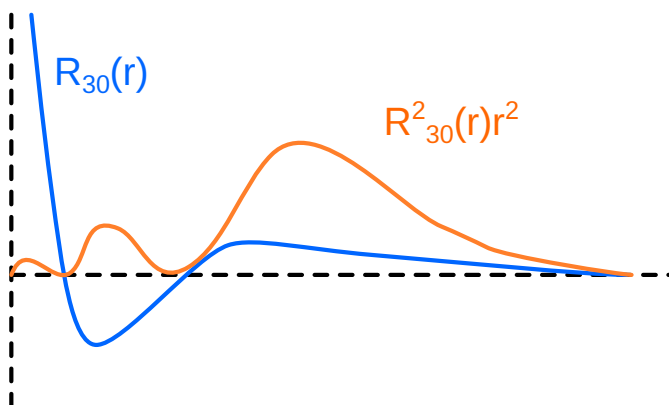


Noeud radial

C'est une distance au noyau pour lequel la densité de probabilité de présence de l'électron est nulle.

Pour décrire où un électron peut se trouver, il faut utiliser $|R_{n,l}(n)|^2 r^2$ dont l'intégrale est normalisée.

En représentant les fonctions, on remarque l'aspect ondulatoire des électrons.



2.5.2 Partie angulaire

Elles sont aussi normalisées

On fait des combinaisons linéaires de $\pm m_l$ pour trouver des fonctions réelles que l'on peut représenter



Zéros de la partie radiale

Comme la fonction angulaire a 2 variable, les zéros sont des plans, appelé surfaces nodales.

On peut déterminer la sous-couche de la représentation en déterminant le nombre de surfaces nodales présentes sur une symétrie. ✗

2.5.3 Assemblage des 2

Quand on change la partie radiale, l'OA change de taille et on rajoute des noeuds radiaux.

✗ Difficulté

Par exemple, sur le membre de droite des représentations des OA de type p , il y a une symétrie pour $n=2$, 2 pour $n=3$ et 3 pour $n=4$. De cette manière, on peut déterminer n . Pour le type p , il y a une symétrie pour $n=3$ et 2 pour $n=3$.



Toutes les orbitales atomiques sont définies au signe près.

2.5.4 Sur les noeuds

Il faut différencier les noeuds sphériques correspondant aux zéros de la fonction radiale et les noeuds plans (donnés par la fonction angulaire).

Le nombre de noeud sphérique est donné par $n - l - 1$ et les noeuds angulaires sont donnés par l .

On a donc :

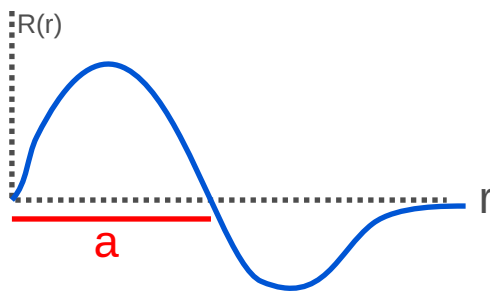
Orbitales	Noeuds plans = angulaire	Noeuds sphériques = radiaux
s	0	$n-1$
p	1	$n-2$
d	2	$n-3$

2.5.5 Multiplication des 2 fonctions

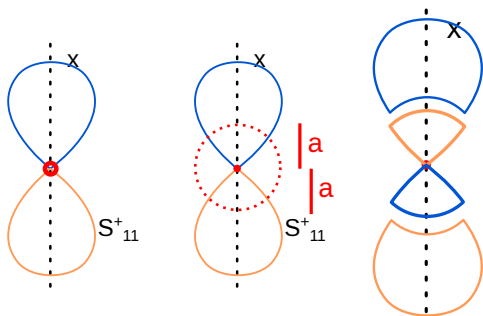
Lorsque l'on multiplie la partie angulaire avec la partie radiale, 2 choses se produisent :

- L'OA s'agrandit
- Elle se sépare selon les points nodaux de R : un nouveau noeud sphérique apparaît

Pour passer de l'OA $2p$ à l'OA $3p$, on regarde la représentation de $R_{3,1}(r)$ et on observe un noeud radial à une distance a .



Ainsi, on aura une nouvelle surface nodale sur la représentation comme le schéma :



2.6 Méthode

2.6.1 Trouver quelle formule utiliser sur la partie radiale

$\int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$ est utilisée pour la condition de normalisation.

Trouver la distance électron-noyau pour laquelle la probabilité de présence est maximale. On dérive $R_{n,l}(r)^2 r^2$.

2.6.2 Trouver la distance électron-noyau pour laquelle la densité de probabilité de présence radiale est maximale

1. On prend la formule $R_{n,l}(r)$ de l'OA étudiée
2. On la met au carré et on multiplie par r^2 : $R_{n,l}(n)^2 r^2$
3. On dérive la fonction
4. On factorise avec des racines évidentes ou d'autres méthodes pour trouver toutes les valeurs de r où la dérivée s'annule
5. Le maximum de probabilité est atteint pour le r le plus éloigné du noyau. On classe donc les racines trouvées par taille et on prend la plus grande

2.6.3 Représenter une fonction angulaire complexe en fonction angulaire réelle

On utilise des formules de linéarisation puis celles d'Euler ⁱ



Théorème 6.1 : Formule de linéarisation de la partie angulaire

$$\cdot S_{l|m}^+ = \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}}$$

$$\cdot S_{l|m}^- = \frac{Y_{l,m} - Y_{l,-m}}{i\sqrt{2}}$$

ⁱ Info

$$\cos(\theta) = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin(\theta) = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

Exemple Pour $Y_{1,\pm 1}$:

$$\begin{aligned} S_{l|m}^+ &= \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{i\varphi} + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (2 \cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi)) \end{aligned}$$

2.6.4 Montrer que la partie radiale est normalisée

Il faut montrer que $\int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$

Exemple avec R de 1 et 0 :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr &= \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times 4 \int_0^{+\infty} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times 4 \times \frac{2!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \\ &= \frac{4 \times 2}{8} = 1 \end{aligned}$$

2.6.5 Montrer que la partie angulaire est normalisée

Il faut montrer que $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$

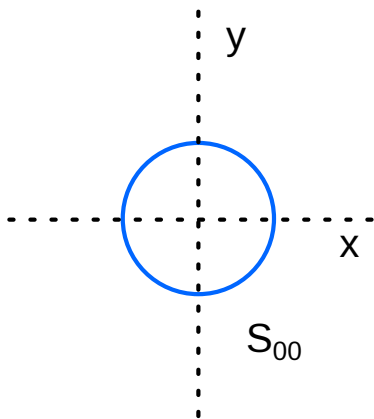
Exemple avec Y de 0 et 0 :

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi &= \\ &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \left[-\frac{1}{3} \cos^3(x)\right]_0^\pi \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \times 2\pi \times \frac{2}{3} = 1 \end{aligned}$$

2.6.6 Représenter des fonctions angulaires

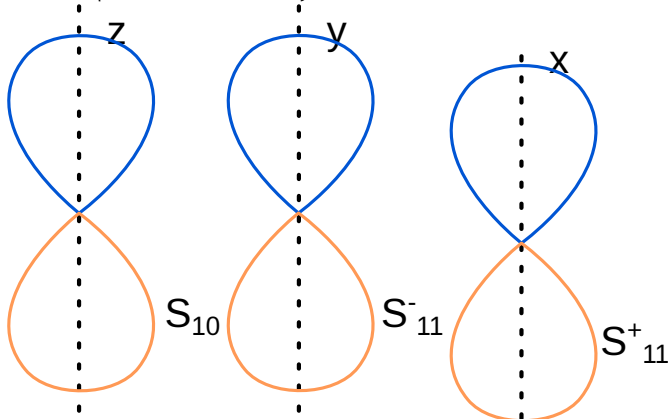
On utilise la fonction S générée dans le cas où la fonction originale est complexe.

Pour $l=0$

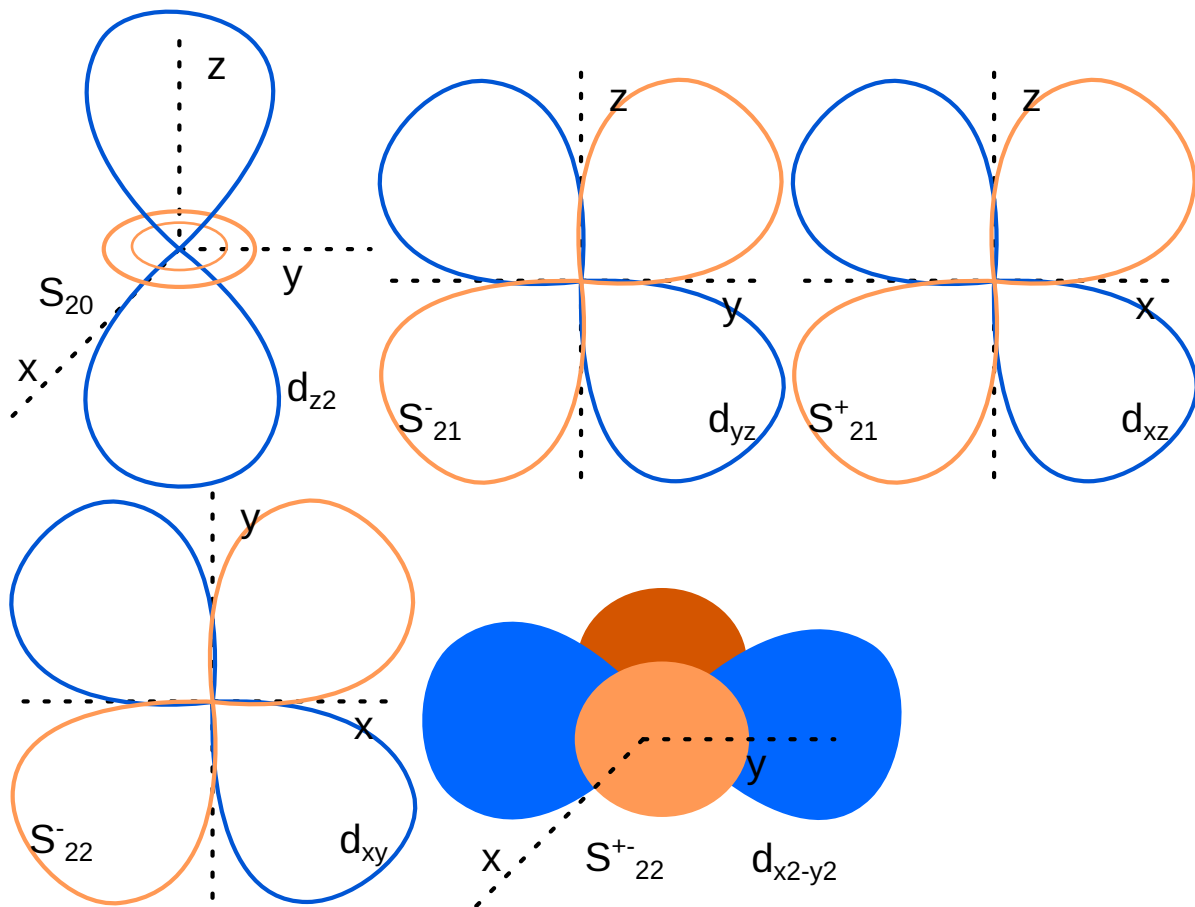


Pour $l=1$

On dit qu'elles ont une symétrie de révolution autour d'un certain axe



Pour $l=2$



2.6.7 Montrer la dégénérescence de l'hydrogène + Représentation des OA



Dégénérescences

2 OA sont dites dégénérées si elles sont la même énergie.