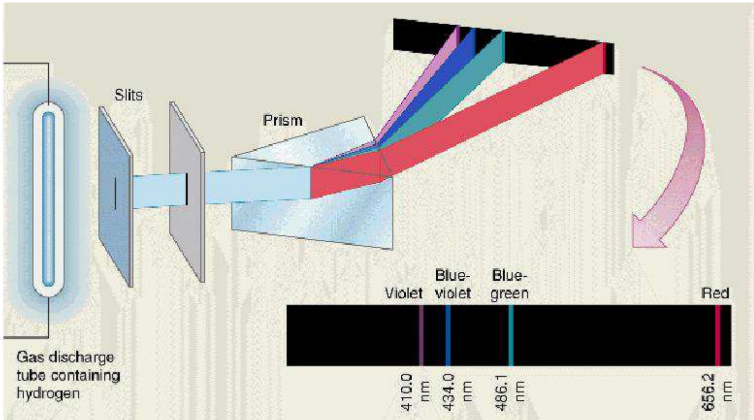
Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

Introduction

Pourquoi le spectre d'émission d'hydrogène se compose t-il de 4 raies visibles à l'œil nu?



Peut-on connaitre l'énergie et la position de l'électron à l'intérieur de l'atome d'hydrogène?

Le mouvement permanent de l'électron autour du proton (noyau) ne peut pas être expliqué par les lois de la mécanique classique. A priori, l'électron en mouvement devrait perdre de l'énergie en émettant un rayonnement continu et finirait par s'écraser contre le noyau.

Pour expliquer la stabilité de l'atome d'hydrogène et l'origine des raies de son spectre, des théories ont été développées. On en retient : la théorie de Niels Bohr (1913) et celle de la mécanique ondulatoire ou quantique (vers 1925)

Théorie de Bohr

En maintenant l'idée du modèle planétaire, établie par Rutherford en 1911, Bohr a postulé que:

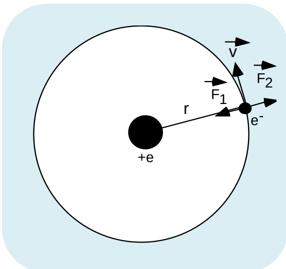
a- L'électron tourne autour du noyau en décrivant une orbite stationnaire et son énergie demeure constante.

b- L'électron occupe des orbites privilégiées. De ce fait, son moment angulaire est discret.

c- Le passage de l'électron d'une orbite à une autre s'accompagne d'absorption ou d'émission de rayonnement. La fréquence ν du rayonnement mis en jeu est donnée par la relation de Planck : $\Delta E = h\,\nu$; ΔE est la différence d'énergie et h la constante de Planck $= 6,626\ 10^{-34}$ J.s.

Détermination de l'énergie totale et du rayon de l'orbite décrite par l'électron.

En s'appuyant sur le postulat a- (figure ci-dessous), l'électron est soumis à une force centripète de type électrostatique (F_1) et une autre centrifuge d'origine dynamique (F_2).



L'état stationnaire exige que: $|F_1| = |F_2|$

Avec,

$$|F_1| = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r^2} \quad \text{et} \quad |F_2| = \frac{mv^2}{r}$$

Par ailleurs, d'après le postulat b- le moment angulaire ($L = mvr$) s'écrit:

$$mv\,r = n\frac{h}{2\pi}$$; n est un entier naturel non nul.

La combinaison des relations précédentes permet de déduire l'expression du rayon de l'orbite décrite par l'électron :

$$r = n^2 \frac{h^2\,\varepsilon_o}{\pi\, m\, e^2}$$

e est la charge de l'électron, m sa masse, et ε_0 la permittivité du vide (ε_o = 8,854 10^{-12} $F.m^{-1}$) .

Autrement, $r = a_o\, n^2$ avec $a_o = \dfrac{h^2\,\varepsilon_o}{\pi\, m\, e^2}$

a_o est une constante, appelée rayon du Bohr (a_o = 0,53 Å). Il correspond au rayon de la première orbite (n = 1).

Il est à noter que l'électron ne peut occuper que les orbites dont le rayon r est égal à :

$$a_o\,,\ 4\,a_o,\ 9\,a_o\ \ldots\ldots\ n^2 a_o$$

Sachant que l'énergie totale, E_T, de l'électron est égale à la somme de ses énergies cinétique E_c et potentielle E_P ; avec $E_c = \frac{1}{2} mv^2$ et $E_P = \dfrac{-\,e^2}{4\,\pi\varepsilon_o r}$, et en tenant compte de la relation de r, l'expression de E_T ($E_c + E_P$) s'écrit :

$$E_T = -\frac{1}{n^2}\,\frac{me^4}{8\,\varepsilon_o^2\,h^2}$$

En posant $E_H = -\dfrac{me^4}{8\,\varepsilon_o^2\,h^2}$, l'expression de E_T devient : $E_T = E_H \dfrac{1}{n^2}$

E_H est l'énergie de l'électron occupant la première orbite (état fondamental).

$$E_H = -13{,}6 \text{ eV} = -21{,}61\ 10^{-19} \text{ J.}$$

Remarques :

- L'expression de E_T montre bien que l'énergie totale de l'électron est quantifiée :

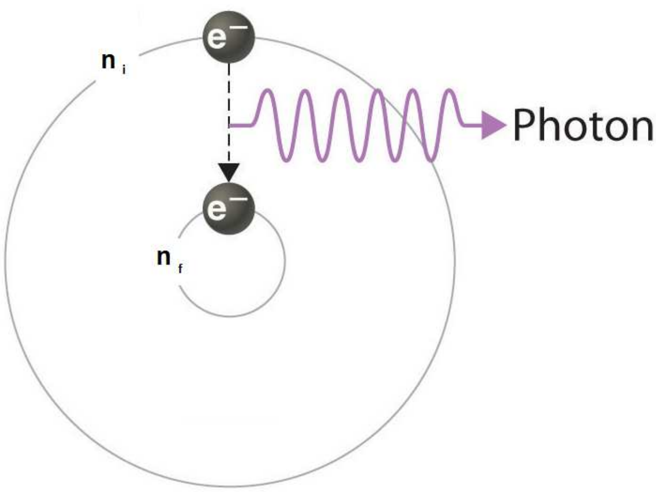
$$E_T = E_H\,,\ \frac{E_H}{2^2}\,,\ \frac{E_H}{3^2}\ \ldots\ldots\ \frac{E_H}{n^2}$$

- La théorie du Bohr peut être étendue aux hydrogènoïdes (cations possédant un seul électron et dont la charge du noyau est + Ze). Dans ce cas, les expressions de r et E_T deviennent :

$$r_n = a_o \frac{n^2}{Z} \quad \text{et} \quad E_T = E_H \frac{Z^2}{n^2}$$

Prévision du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le passage de l'électron d'un niveau supérieur n_i à un niveau inférieur n_f s'accompagne d'émission d'un rayonnement de fréquence ν.



Dans ce cas la variation de l'énergie, ΔE, de l'électron s'écrit :

$$\Delta E = h\nu = E_{T(f)} - E_{T(i)}$$

En tenant compte de l'expression de E_T, on obtient :

$$\Delta E = \frac{me^4}{8\,\varepsilon_o^2\,h^2}\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right] \qquad \Delta E = E_H\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right]$$

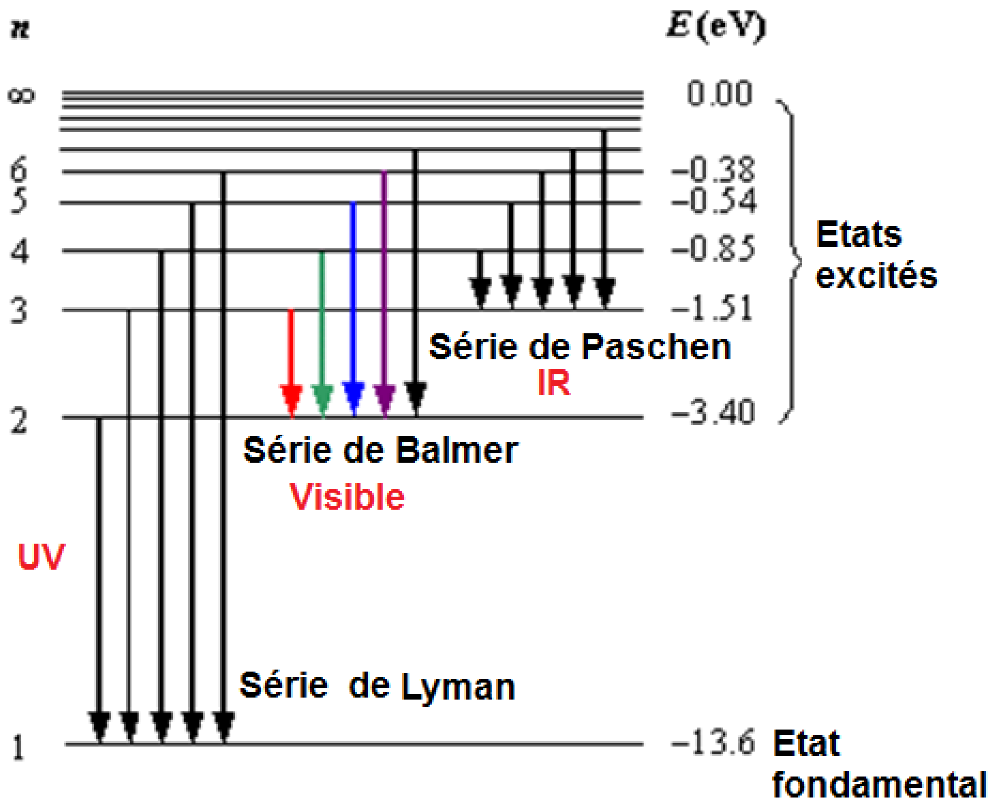
Sachant que $\nu = \frac{C}{\lambda}$ (λ étant la longueur d'onde du rayonnement et C est la célérité de la lumière) l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{me^4}{8\,\varepsilon_o^2\,h^3\,C}\left|\frac{1}{n^2_i} - \frac{1}{n^2_f}\right| = R_H\left|\frac{1}{n^2_i} - \frac{1}{n^2_f}\right|$$

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde et R_H la constante de Rydberg ($R_H = 10967758\ m^{-1}$). Cette relation a été bien établie empiriquement par Balmer et Rydberg vers 1885.

Etablissement du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'expression de $\bar{\nu}$ permet bien de prévoir certaines raies du spectre d'émission de l'atome l'hydrogène. Des transitions électroniques donnant lieu à un certain nombre de raies sont montrées sur le diagramme ci-dessous :



"Chaque flèche représente une transition électronique"

Conclusion

La théorie de Bohr a bien permis de prévoir le spectre d'hydrogène. Mais, elle demeure incapable d'expliquer l'origine des raies des atomes polyélectroniques.