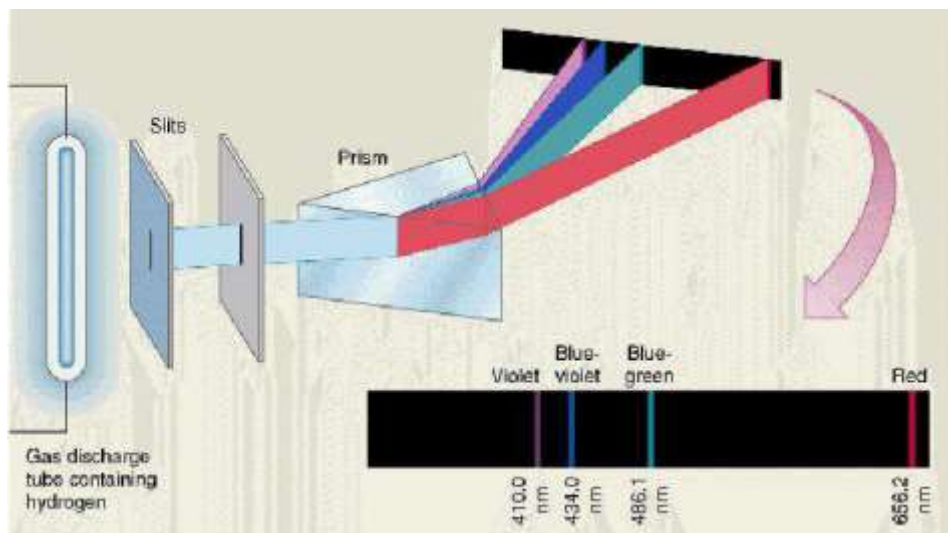


### 3- Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

#### Introduction

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



Peut-on connaître 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.

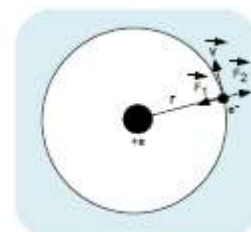
La fréquence  $\nu$  du rayonnement mis en jeu est donnée par la relation de Planck :

$$\Delta E = h \nu ; \Delta E \text{ est la différence d'énergie et } h \text{ la constante de Planck} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

#### 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,

$$|F_1| = e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r^2 \quad \text{et} \quad |F_2| = m v^2 / r$$

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

$$m v r = n h / 2 \pi ; n \text{ est un entier naturel non nul.}$$

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

$$r = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m_e^2$$

$e$  est la charge de l'électron,  $m$  sa masse, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ).

$$\text{Autrement, } r = a_0 n^2 \text{ avec } a_0 = h^2 \epsilon_0 / \pi m_e^2$$

$a_0$  est une constante, appelée rayon du Bohr ( $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ ). 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 :  $a_0, 4 a_0, 9 a_0, \dots, n^2 a_0$

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  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$  et  $E_p = -e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r$ , et en tenant compte de la relation de  $r$ , l'expression de  $E_T$  ( $E_c + E_p$ ) s'écrit :

$$E_T = -1/n^2 \cdot m_e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2$$

En posant  $E_H = -m_e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2$ , l'expression de  $E_T$  devient :  $E_T = E_H / n^2$

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

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

Remarque :

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

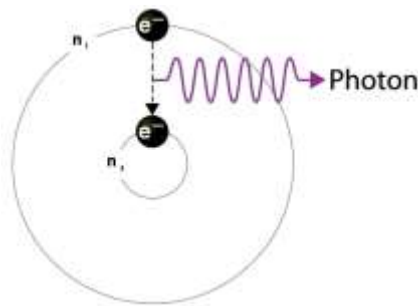
$$E_T = E_H, E_H / 2^2, E_H / 3^2, \dots, E_H / n^2$$

- 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 :

$$r_n = a_0 \cdot n^2 / Z \quad \text{et} \quad E_T = E_H \cdot Z^2 / n^2$$

### ***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  $\nu$ .



Dans ce cas la variation de l'énergie,  $\Delta E$ , 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 :

$$\Delta E = m_e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2 * [1/n_f^2 - 1/n_i^2] \quad \Delta E = E_H [1/n_f^2 - 1/n_i^2]$$

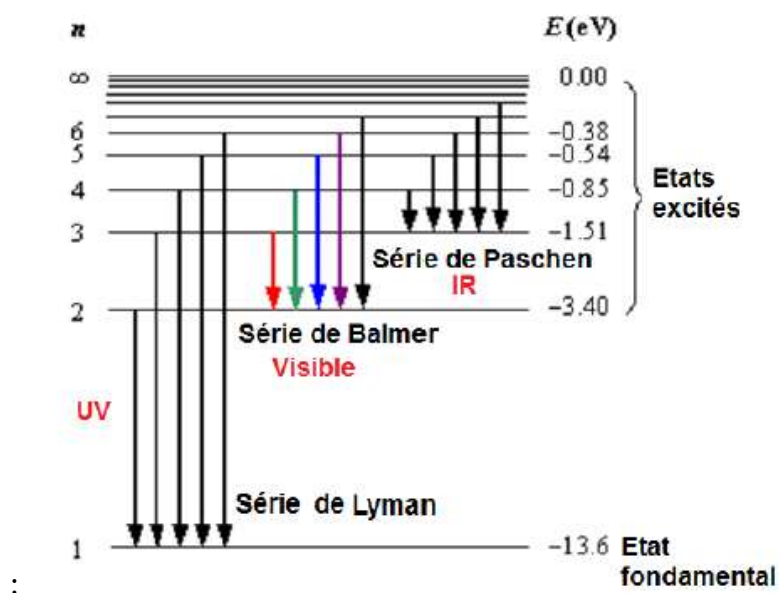
Sachant que  $\nu = C/\lambda$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement et  $C$  est la célérité de la lumière) l'équation précédente donne :

$$1/\lambda = \bar{\nu} = m_e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3 C * [1/n_f^2 - 1/n_i^2] = R_H [1/n_f^2 - 1/n_i^2]$$

$\bar{\nu}$  est le nombre d'onde et  $R_H$  la constante de Rydberg ( $R_H = 10967758 \text{ m}^{-1}$ ). 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 d'hydrogène. Des transitions électroniques donnant lieu à un certain nombre de raies sont montrées sur le diagramme ci-dessous

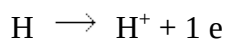


"Chaque flèche représente une transition électronique"

## Calcul de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et d'un hydrogénoïde.

L'énergie d'ionisation  $E_i$  correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron et le porter à l'infini.

Pour l'atome d'hydrogène  $E_{1.}$  correspond à l'énergie qu'il faut apporter à l'atome d'hydrogène lors de la réaction chimique suivante :



En appliquant la relation  $\Delta E = E_H [1/n_f^2 - 1/n_i^2]$  et en remplaçant  $n_f$  par "plus l'infini" on arrive à:  $\Delta E = E_i = + E_1$

Soit, au niveau des unités, par exemple :  $\Delta E = E_i = + 13.6 \text{ eV}$  (31)

On insistera **LOURDEMENT** sur le signe "plus".

Pour l'hydrogénoïde de l'uranium ( $Z = 92$ )  $E_i$  correspondrait à l'énergie à mettre en jeu lors de la réaction chimique, tout hypothétique :



Remarque importante : la méthode de BOHR ne permet pas, pour un atome quelconque, de calculer l'énergie de la  $i$ ème ionisation.

Elle ne marche que lorsqu'on veut passer d'un seul électron périphérique, quelle que soit la charge  $Z$  du noyau, à plus du tout d'électron.

Par exemple, dans le cas de l'atome d'hélium He ( $Z = 2$ ), la méthode de BOHR permet seulement de calculer l'énergie de seconde ionisation de l'atome d'hélium, bref, l'énergie à mettre en jeu pour passer de  $\text{He}^+$  à  $\text{He}^{2+}$ . Pour l'énergie de première ionisation, bref pour passer de He à  $\text{He}^+$ , étant donné qu'il y a deux électrons qui gravitent autour de l'atome d'hélium, la méthode de BOHR n'est pas applicable.

Pour l'atome de lithium ( $Z = 3$ ), la méthode de BOHR permet juste de calculer l'énergie de troisième ionisation, bref l'énergie qu'il faut mettre en œuvre pour passer de  $\text{Li}^{2+}$  à  $\text{Li}^{3+}$ .

## 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 poly électroniques.

### Description d'un état électronique : nombres quantiques (n, l, m, s)

- **Le nombre quantique principale n**

C'est l'entier qui définit en priorité l'énergie. Plus  $n$  est élevé plus l'énergie de l'électron occupant l'orbitale est élevée. C'est le nombre  $n$  du modèle de Bohr.

$$n \geq 1, n \in \mathbb{N}$$

- ✓ **Couche électronique n**

Le nombre quantique principal  $n$  définit une *couche électronique* de l'atome.

- **Le nombre quantique secondaire l**

Le nombre quantique secondaire  $l$  donne le moment cinétique de l'électron et pour partie son énergie.  $l$  est lié à la quantification du moment cinétique orbitale  $L$  de l'électron

$$L = \sqrt{l(l+1)}h \quad \text{avec} \quad 0 \leq l \leq n-1, l \in \mathbb{N}$$

Au niveau d'énergie (ou à la couche)  $n$  correspondent  $n$  sous niveaux d'énergie  $E_{n,l}$  qu'on désigne parfois par une lettre.

| $l$         | 0 | 1 | 2  | 3  |
|-------------|---|---|----|----|
| sous-couche | s | p | d  | f  |
| saturation  | 2 | 6 | 10 | 14 |

Ainsi, par exemple, la couche  $n = 3$  contient trois orbitales de moments cinétiques respectifs  $l = 0, l = 1, l = 2$  qu'on note  $3s, 3p$  et  $3d$ .

Dans le cas général, l'énergie associée à l'orbitale dépend de  $l$ . Ce n'est pas le cas pour l'atome d'hydrogène pour lequel les sous-couches  $2s$  et  $2p$  ont, par exemple, même énergie. On dit que les niveaux d'énergie sont *dégénérés*.  $l$  traduit la forme à l'orbitale.

- ✓ **Sous-couche électronique (n, l)**

Le couple  $(n, l)$  définit une sous-couche électronique.

- **Le nombre quantique tertiaire ou magnétique  $m$**

$m$  peut prendre  $2l+1$  valeurs. C'est un entier relatif qui traduit la quantification de la projection du moment cinétique orbital suivant un axe de référence  $Oz$ .

En l'absence de champ magnétique  $m$  n'intervient pas dans l'énergie de l'électron.  $m$  traduit l'orientation de l'orbitale.

- ✓ **Orbitale électronique  $(n, l, m)$**

Le triplet  $(n, l, m)$  définit une orbitale électronique.

- **Le spin de l'électron**

L'électron possède une propriété intrinsèque, au même titre que sa charge, appelé *spin*  $S$ . Le spin a la dimension d'un moment cinétique.

Pour l'électron,  $s = 1/2$  et des expériences ont montré que la projection  $S_z$  est quantifiée :

L'électron sur une orbite sera caractérisé par  $(n, l, m, s)$