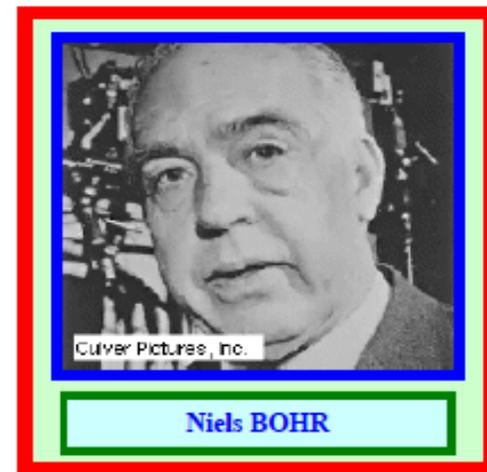
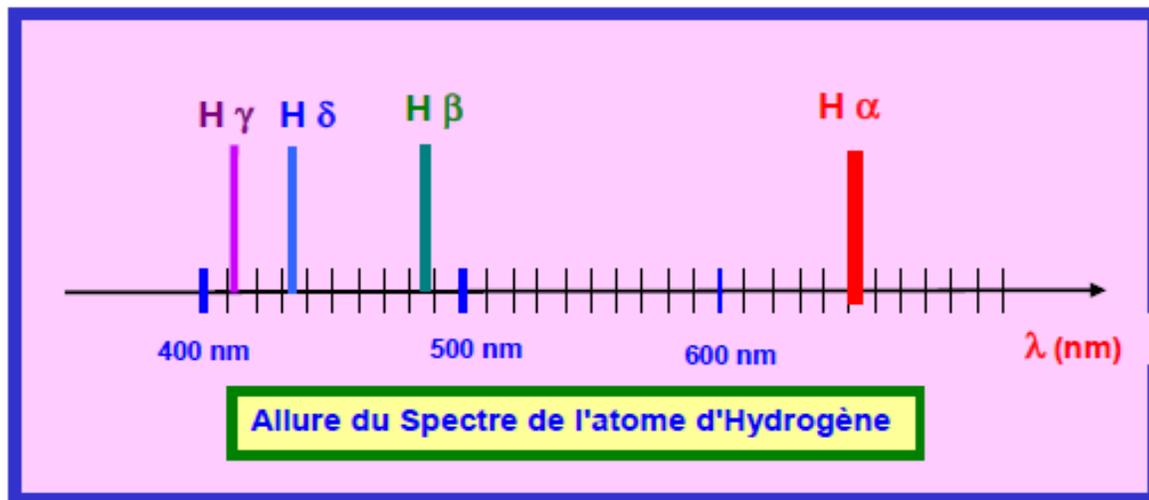


## CHAPITRE 2

### SPECTRE DE L'HYDROGENE ET DES HYDROGENOIDES - MODELE DE BOHR



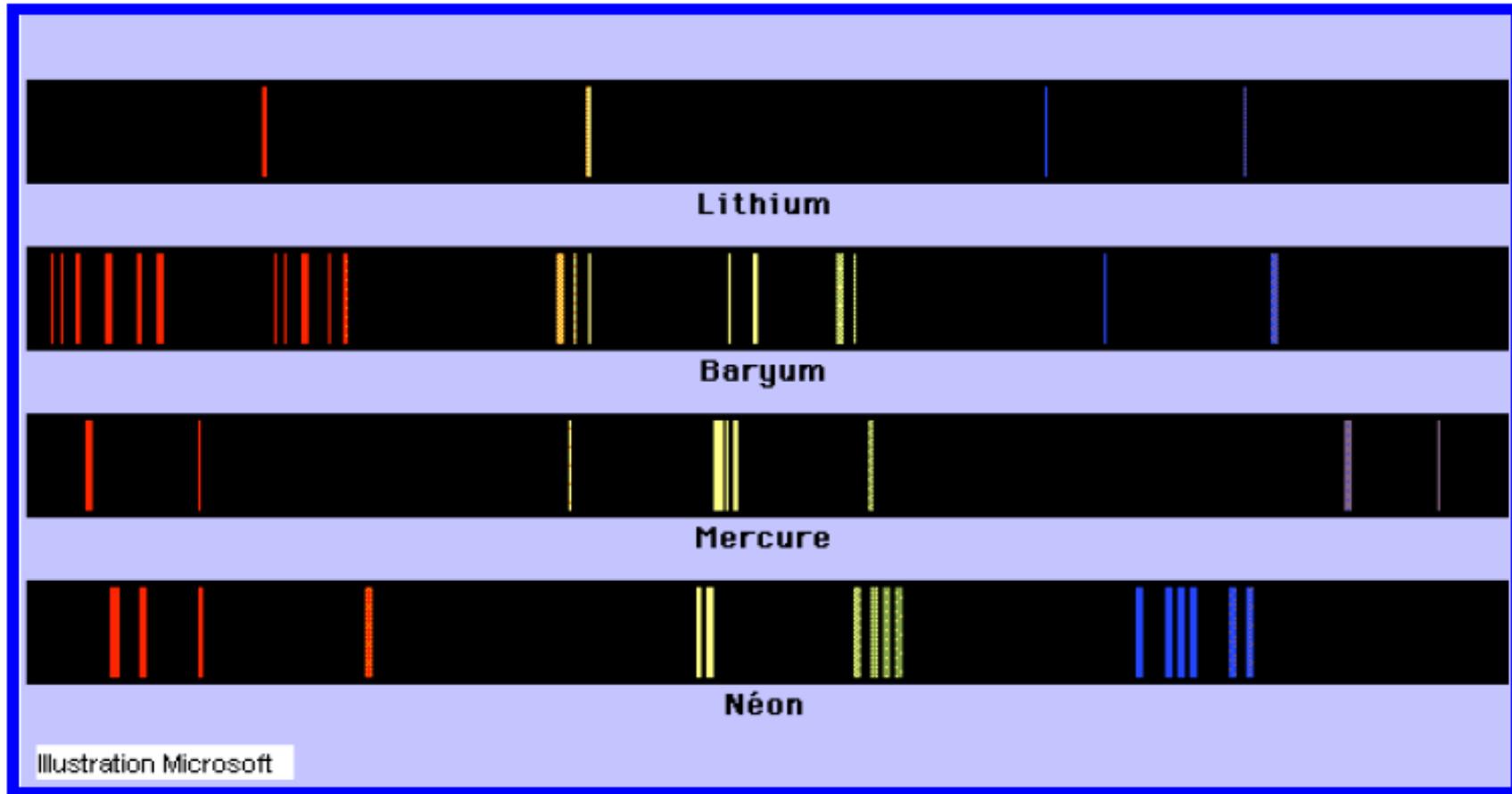
## Les résultats expérimentaux :

L'expérience montre que les atomes émettent un rayonnement lorsqu'ils sont soumis à une excitation.

Si on analyse plus précisément la lumière émise on observe un spectre discontinu ou spectre de raies.

Seules certaines fréquences caractéristiques de l'élément étudié sont émises à l'exclusion de toute autre.

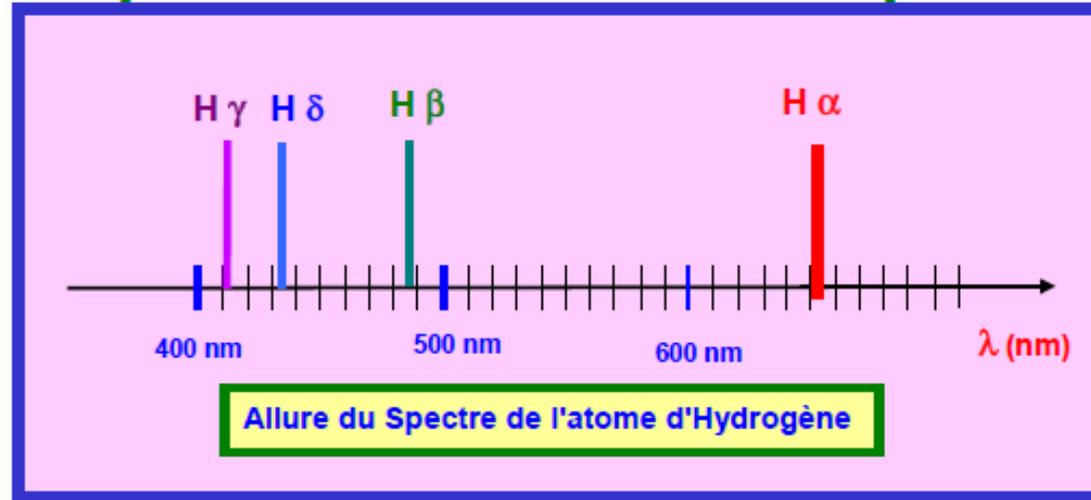
Chaque élément possède ainsi un spectre caractéristique.



**Spectres d'émission de quelques atomes**  
(illustration tirée de l'encyclopédie Microsoft Encarta)

A l'époque, rien ne permettait de justifier simplement l'obtention de ces spectres de raie.

L'élément le plus simple étant l'Hydrogène, on étudia tout particulièrement son spectre.



On constata que les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques et qu'on pouvait les calculer par une formule empirique relativement simple :

## Formule empirique de Balmer-Rydberg

$$\text{Balmer : } \lambda = B n^2 / n^2 - 4$$

où  $n$  est un entier égal à 3, 4, 5 ou 6, et  $B$  une constante.

$$\text{Rydberg : } \sigma = 1 / \lambda = R_H (1/2^2 - 1/n^2)$$

où  $\sigma$  est le nombre d'onde et  $R_H$  la constante de Rydberg associée à l'hydrogène.

$$R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Cette formule empirique fut ensuite généralisée en

$$\sigma = 1 / \lambda = R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

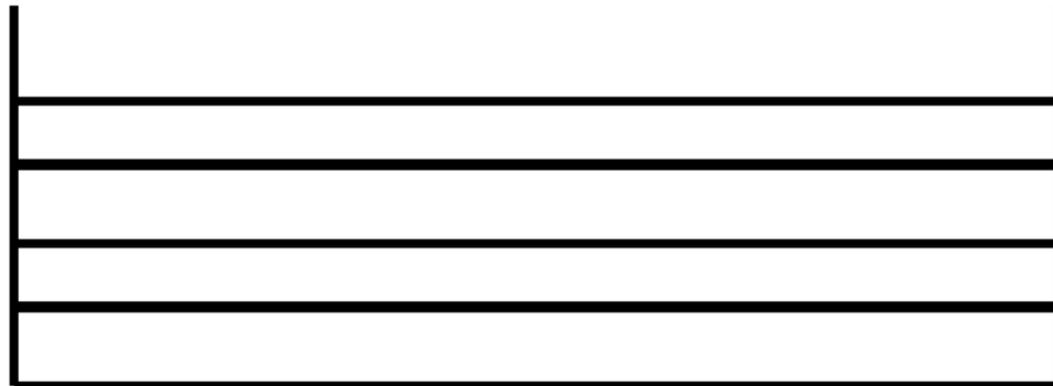
ou  $n$  et  $p$  sont des entiers non nuls et  $n < p$ .

Une première interprétation :

L'énergie de l'électron de l'atome d'Hydrogène est **quantifiée** :

Elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies.

Il existe ainsi des niveaux discrets d'énergie que l'électron peut occuper (un peu comme les barreaux d'une échelle).



L'énergie d'un niveau est donnée par une formule très simple :  $E_n = - E_0 / n^2$

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités.

En "temps normal" l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut "sauter" sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie.

L'électron va ensuite chercher à regagner le niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une plus grande stabilité du système.

Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre est appelé une **transition électronique**.

Pour revenir sur cet état de base il doit restituer de l'énergie. Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse. L'énergie du photon émis est donnée par la relation de Planck :  **$E = h \nu$** .

L'énergie correspondante est la différence d'énergie  $\Delta E$  entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :  $|\Delta E_{n,p}| = |E_n - E_p| = h \nu$ .

$$\Delta E_{n,p} = (-E_0/n^2) - (-E_0/p^2) = E_0 \{1/p^2 - 1/n^2\} = h \nu = h C / \lambda$$

$$1 / \lambda = E_0 / hC \{1/p^2 - 1/n^2\} = R_H \{1/p^2 - 1/n^2\} \text{ avec } n > p$$

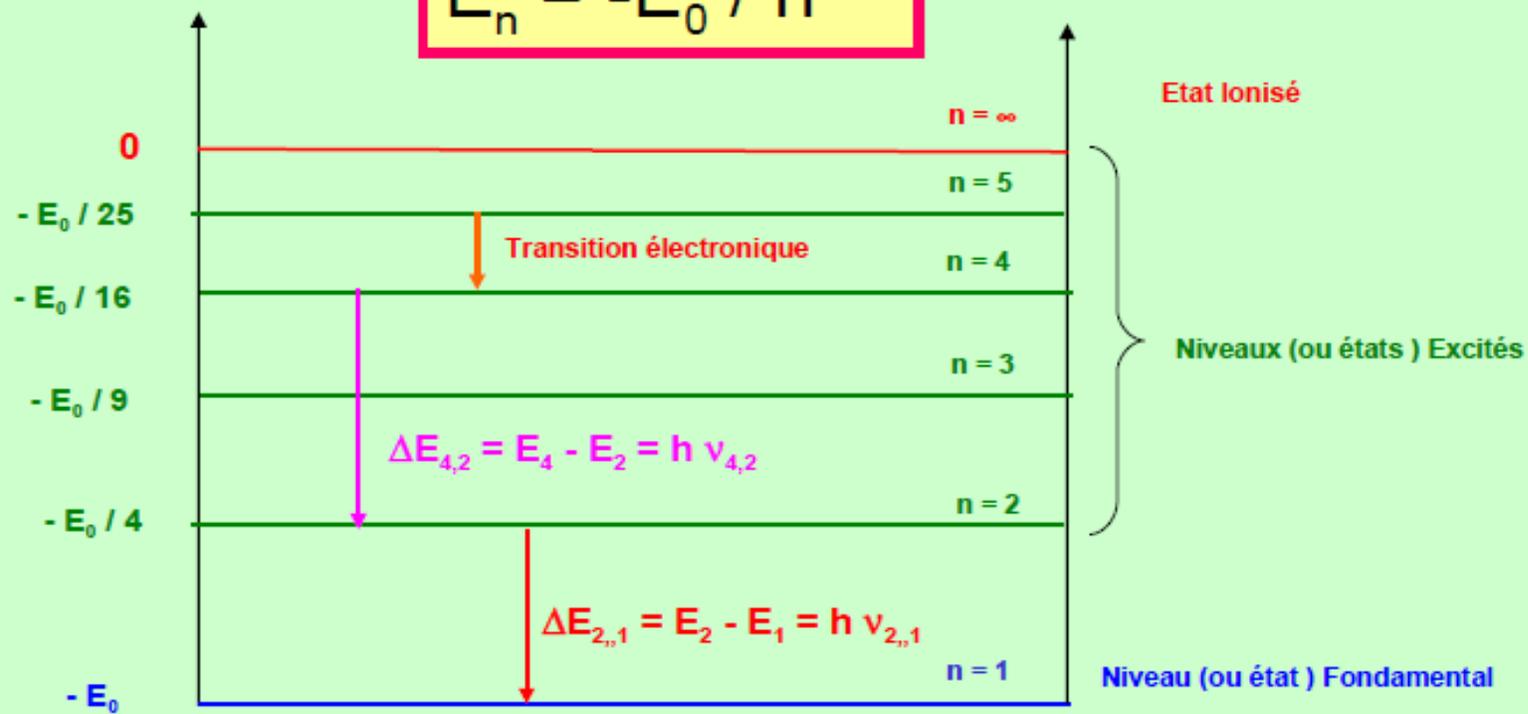
$$\text{Soit } R_H = E_0 / h C \Leftrightarrow E_0 = h C R_H$$

$E_0$  est l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de  $n$ . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est  $E_0 = 13,6 \text{ eV}$ .

Par convention l'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ( $n = \infty$ ) les énergies de chaque niveau sont alors négatives.

Energie

$$E_n = -E_0 / n^2$$



Niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène - Quantification de l'énergie

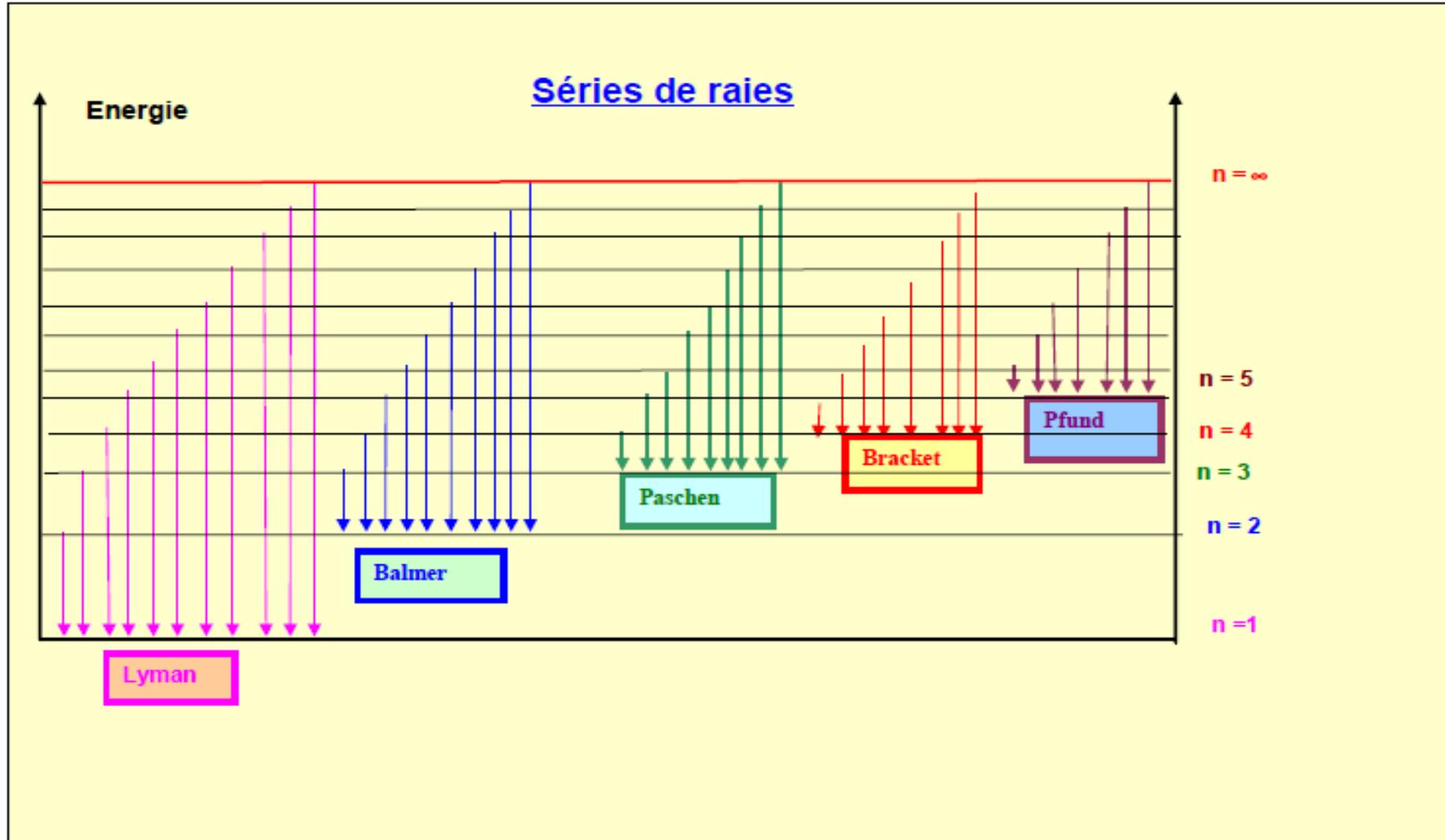
## Notion de séries de raies :

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné  $n$ .

Chaque série a reçu le nom de son découvreur :

|                         |              |                |                |                |              |
|-------------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| <b>n</b>                | <b>1</b>     | <b>2</b>       | <b>3</b>       | <b>4</b>       | <b>5</b>     |
| <b>Série</b>            | <b>Lyman</b> | <b>Balmer</b>  | <b>Paschen</b> | <b>Bracket</b> | <b>Pfund</b> |
| <b>Domaine Spectral</b> | <b>U.V</b>   | <b>Visible</b> | <b>I.R</b>     | <b>I.R</b>     | <b>I.R</b>   |

Rappelons que le domaine du visible se situe approximativement entre 400 et 800 nm de longueur d'onde.

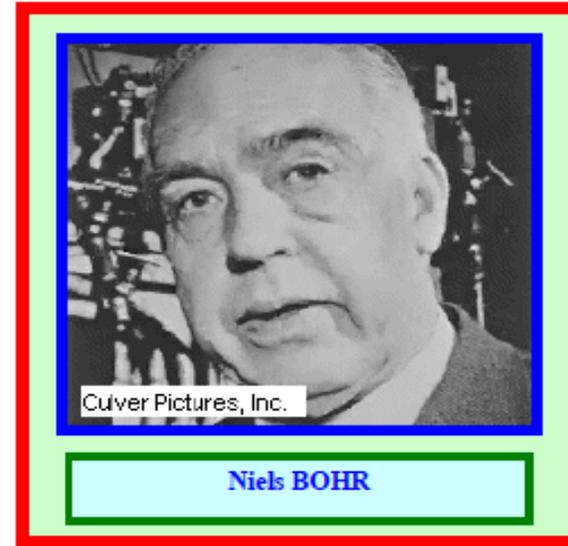


## Le modèle de Bohr pour l'atome d'Hydrogène et les Hydrogénéoïdes:

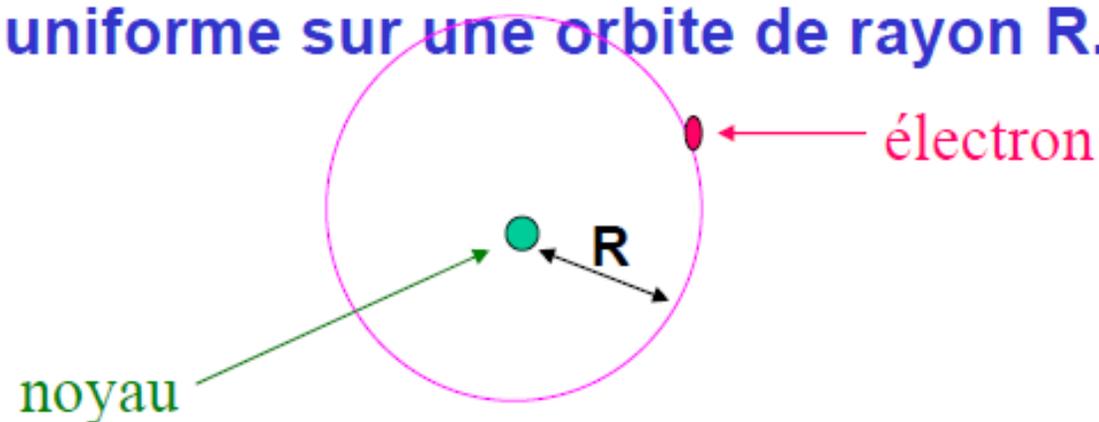
Le modèle de Bohr constitua une importante avancée théorique dans l'interprétation des spectres atomiques.

Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron.

De tels édifices atomiques sont appelés Hydrogénéoïdes :  
H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> etc.

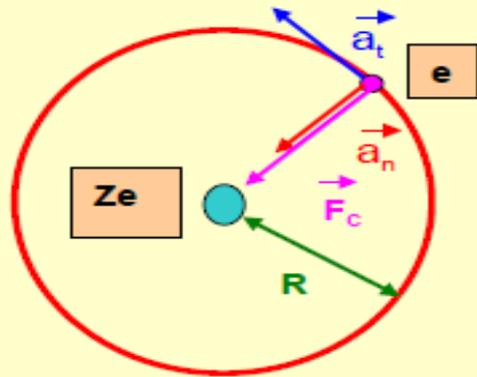


Dans le modèle atomique de Bohr, l'électron tourne autour du noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme sur une orbite de rayon  $R$ .



La seule force présente est l'attraction Coulombienne entre l'électron chargé négativement et les  $Z$  protons du noyau chargés positivement. (Le poids des électrons est considéré comme négligeable).

L'application du principe fondamental de la mécanique permet alors de déterminer l'énergie de l'électron.



$$a_t = dv / dt = 0 \quad (v = \text{cte})$$

$$a_n = v^2 / R$$

$$F_c = (1/4\pi\epsilon_0) Z e^2 / R^2$$

Principe fondamental :  $\Sigma \vec{F} = m \vec{a}$

$$m v^2 / R = (1/4\pi\epsilon_0) Z e^2 / R^2$$

$$m v^2 = (1/4\pi\epsilon_0) Z e^2 / R$$

Calcul de l'énergie cinétique de l'électron

$$E_c = 1/2 m v^2 = (1/8\pi\epsilon_0) Z e^2 / R$$

## Calcul de l'énergie potentielle de l'électron

$$E_p = \int (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R^2 dR = - (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R + Cte$$

Convention :  $E_p$  nulle si  $R$  est infini  $\rightarrow$   $Cte = 0$

$$E_p = - (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R = - 2 E_C$$

Calcul de l'énergie totale de l'électron :

$$E_T = E_C + E_p = E_C - 2 E_C = - E_C = - (1/8\pi\epsilon_0) Ze^2/R$$

$$E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) Ze^2/R$$

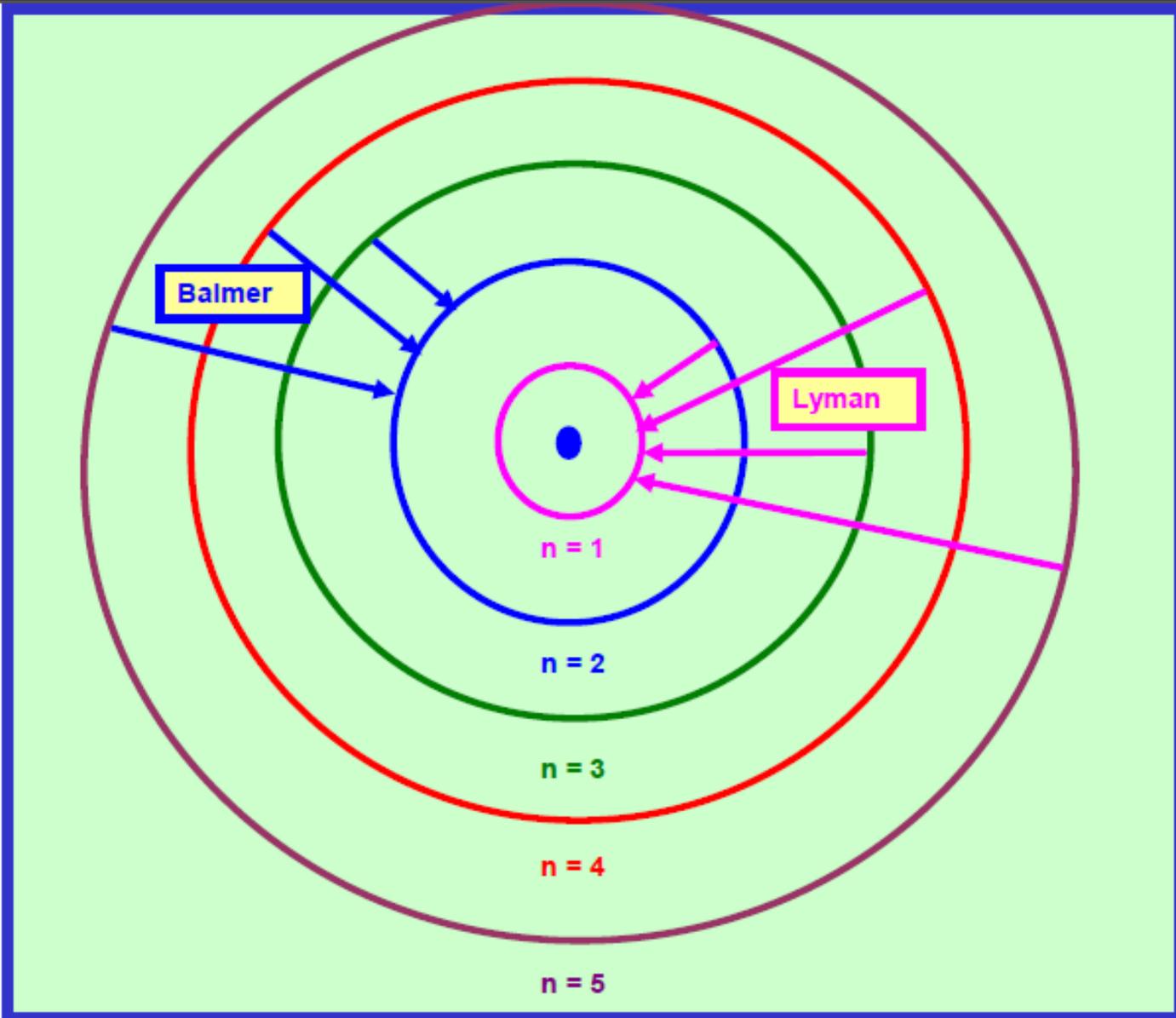
Cette formule relie directement l'énergie totale de l'électron au rayon de l'orbite, pour rendre compte du fait que l'électron peut posséder divers niveaux d'énergie, il suffit de supposer que plusieurs orbites de rayon différent sont possibles.

On retrouve les niveaux d'énergie décrits précédemment, chaque orbite est numérotée de la plus basse pour laquelle  $n=1$  et jusqu'à l'infini.

L'électron tant qu'il est sur une orbite permise à une énergie bien définie.

Pour "sauter" d'une orbite à une autre l'électron devra absorber ou émettre un photon dont l'énergie devra correspondre à l'écart d'énergie des deux orbites concernées.

Les diverses raies observées dans le spectre correspondront alors aux passages de l'électron d'une orbite à une autre.



Les diverses orbites permises à l'électron et les transitions électroniques correspondantes

Le seul problème est que rien en mécanique classique ne permet de justifier que seules certaines orbites de rayons bien définis soient permises à l'exclusion de toutes autres

Pour rendre compte de cela Bohr dû quantifier son modèle.

Il postula alors de manière purement arbitraire que le moment cinétique  $m v R$  de l'électron était quantifié et ne pouvait prendre que certaines valeurs multiples de  $h / 2 \pi$ .

**Postulat de Bohr :  $m v R = n ( h / 2 \pi )$**

$h$  est la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Js)

$n$  est un nombre entier non nul appelé nombre quantique principal

$$m v R = n ( h / 2 \pi )$$

$$m^2 v^2 R^2 = n^2 ( h^2 / 4 \pi^2 )$$

$$m v^2 = n^2 ( h^2 / 4 \pi^2 ) / ( m R^2 )$$

mais on a trouvé auparavant :  $m v^2 = (1/4\pi\epsilon_0) Z e^2 / R$

Soit :

$$m v^2 = (1/4\pi\epsilon_0) Z e^2 / R = n^2 ( h^2 / 4 \pi^2 ) / ( m R^2 )$$

$$(1/\epsilon_0) Z e^2 = n^2 ( h^2 / \pi ) / ( m R )$$

$$\text{Soit } R = \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \right) \left[ \frac{n^2}{Z} \right] = a_0 \left[ \frac{n^2}{Z} \right]$$

$$\text{Avec } a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$$

$$a_0 = (6,62 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} / \pi / 9,109 \cdot 10^{-31} / (1,6 \cdot 10^{-19})^2$$

$$a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$$

$a_0$  est appelé premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène puisque  $R = a_0$  pour  $n = 1$  et  $Z = 1$ .

Une unité pratique : l'Angström  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

## Calcul de l'énergie :

$$E_T = - (1/8 \pi \epsilon_0) Z e^2 / R$$

$$R = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) [ n^2 / Z ]$$

$$E_T = - (1/8 \pi \epsilon_0) Z e^2 * (\pi m e^2 / h^2 \epsilon_0) * [ Z / n^2 ]$$

$$E_T = - [m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2] * [ Z^2 / n^2 ]$$

$$[m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2] = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV} = E_0$$

$$E_T = - E_0 * [ Z^2 / n^2 ]$$

Enfin, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçut d'ailleurs le prix Nobel en 1922. Malheureusement, il ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes polyélectroniques. On chercha donc à l'améliorer, Sommerfeld proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques ( $l$  et  $m$ ), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire) que nous étudierons en deuxième période.