

1.5 Spectres d'émissions de l'atome d'Hydrogène

L'expérience montre que les atomes émettent un spectre de raies (voir Annexe A) c'est-à-dire que l'intensité émise n'est pas continûment répartie en fréquences (ou en longueur d'onde), mais n'apparaît que pour des fréquences déterminées, bien séparées les unes des autres. Ce fait expérimental connu depuis les travaux de Balmer en 1885, fut avec ceux du spectre du rayonnement du corps noir et de l'effet photoélectrique à l'origine de l'avènement de la mécanique quantique.

En effet, toute tentative d'interprétation du fait expérimental à partir des lois de la physique classique (mécanique newtonienne et électrodynamique classique) et du modèle de l'atome d'alors, le modèle planétaire de Rutherford, aboutit à des contradictions. La physique classique prédit un spectre d'émission continue ; alors que l'expérience révèle un spectre discret. L'énergie de l'atome ne peut prendre que des valeurs bien déterminées. L'énergie de l'atome est quantifiée.

Pour expliquer cette quantification, il a fallu inventé un nouveau modèle de l'atome, celui de Bohr, qui s'appuie sur la théorie des quanta de Planck, un des éléments de base de la mécanique quantique moderne. Ce modèle de Bohr rendra bien compte des observations expérimentales sur les spectres d'émission et d'absorption et par suite des niveaux d'énergie des atomes.

Fait expérimental

Les spectres atomiques

L'expérience montre que les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une excitation. Celle-ci peut se réaliser par chauffage : si on pulvérise une solution de chlorure de sodium dans une flamme, celle-ci se colore en jaune, couleur du rayonnement émis par les atomes de sodium. On peut faire la même observation lorsqu'une casserole contenant de l'eau salée "déborde" sur un foyer de charbons de bois incandescent. Elle peut aussi se réaliser par l'action d'un champ électrique : étincelle entre deux électrodes, décharge dans un gaz.

Les spectres ainsi obtenus à partir des rayonnements provoqués par excitation sont des spectres de raies. Ils comportent un ensemble de fréquences caractéristiques de chaque élément. Les fréquences observées avec une lampe à vapeur de sodium sont différentes de celles observées avec une lampe à vapeur de mercure ou d'Hydrogène. Les fréquences caractérisent les éléments qui les produisent.

Le spectre de l'Hydrogène

Le spectre d'émission de l'Hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Il a été montré (Balmer 1885 pour la série du visible) que les fréquences de ces raies sont données par :

$$\nu_{nm} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad m = 2, 3, 4, \dots \quad (1.26)$$

où R_H est la constante de Rydberg. L'ensemble des raies correspondant à une valeur donnée de n , m prenant la suite des valeurs $n+1, n+2, \dots$, constitue une série. Ces séries portent les noms des physiciens qui les ont étudiées : Lyman $n = 1$, Balmer $n = 2$, Paschen $n = 3$, Brackett $n = 4$, Pfund ($n = 5$).

Il est usuel en spectroscopie des domaines du visible et de l'ultraviolet de donner les fréquences en termes de l'inverse de la longueur d'onde, ou nombre d'ondes :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.27)$$

La constante de Rydberg correspondante, mesurée expérimentalement, a la valeur :

$$\tilde{R}_H = 109677,58 \text{ cm}^{-1} . \quad (1.28)$$

Interprétation classique du spectre de raies des atomes

Pour interpréter ce fait expérimental du spectre de raies des atomes, on disposait comme modèle décrivant l'atome, le modèle planétaire de Rutherford.

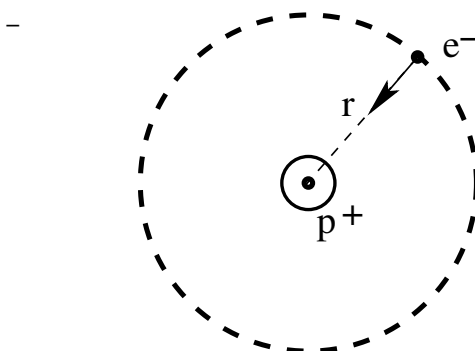


FIGURE 1.13 – *Modèle planétaire de l'atome d'hydrogène*

Le modèle de Rutherford

Après la découverte des particules fondamentales, électron, proton et neutron, Ernest Rutherford a proposé un nouveau modèle de l'atome dit planétaire. Selon ce modèle, l'atome se compose de :

- **un noyau**, dans lequel est concentré presque toute sa masse, et chargé positivement. Il contient des neutrons, particule sans charge et des protons chargés positivement.
- des **électrons**, qui évoluent autour du noyau, dans un espace très grand par rapport au diamètre de ce dernier.

Ces électrons décrivent uniformément des cercles autour du proton sous l'action de la force électrostatique.

Dans le cas de l'atome d'Hydrogène, le noyau est réduit à l'unique proton autour duquel gravite un seul électron (voir figure 1.13). Dans le référentiel du laboratoire où le proton est supposé fixe, on a, d'après le principe fondamental de la dynamique :

$$m \vec{a} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \vec{u}_r = \frac{-e'^2}{R^2} \vec{u}_r \quad \text{en posant} \quad e'^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} ,$$

en notant R le rayon du cercle et $\vec{u}_r$ le vecteur unitaire radial. Comme $\vec{a} = \frac{-v^2}{R} \vec{u}_r$, on a :

$$\frac{mv^2}{R} = \frac{e'^2}{R^2} . \quad (1.29)$$

L'énergie cinétique s'écrit alors

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{e'^2}{2R} \quad (1.30)$$

et l'énergie potentielle E_p dont dérive la force électrique, vaut

$$E_p = \frac{-e'^2}{R} \quad (1.31)$$

si E_p est pris égal à zéro lorsque R est infini. Finalement, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E_C + E_p = -\frac{e'^2}{2R} = -E_C = \frac{1}{2}E_p. \quad (1.32)$$

Le moment cinétique de l'électron sur son orbite est une constante de mouvement

$$L = mvR. \quad (1.33)$$

On déduit de (1.29) que

$$mv^2 = \frac{e'^2}{R}, \quad \text{soit} \quad mv^2 R = e'^2 \quad \text{et} \quad Lv = e'^2. \quad (1.34)$$

Enfin, on note que l'énergie est fonction du moment cinétique. En effet,

$$E = -E_c = -\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{1}{2}m \left(\frac{e'^2}{L} \right)^2 = -\frac{me'^4}{2L^2}. \quad (1.35)$$

Ce modèle planétaire contient des difficultés

Les difficultés liés au modèle de Rutherford

Elles sont de deux sortes

1. Le modèle de Rutherford prédit un spectre continu des atomes !!

De l'équation (1.29) $mv^2/R = e'^2/R^2$ et de l'expression de la période $T = 2\pi R/v$, on trouve la "troisième loi de Kepler" reliant le rayon de l'orbite à la fréquence de rotation $\nu = 1/T$:

$$R^3 \nu^2 = \frac{e'^2}{4\pi^2 m} = \text{Constante}. \quad (1.36)$$

R peut être quelconque, donc ν aussi : ainsi, *toutes* les fréquences sont possibles. Classiquement, la fréquence de révolution est proportionnelle à la fréquence d'émission. Le modèle de Rutherford prévoit donc que toutes les fréquences sont possibles dans le spectre d'émission d'un atome. En d'autres termes le modèle de Rutherford prédit un spectre continu des atomes. Ceci est contraire à l'expérience qui révèle plutôt un spectre de raies, c'est-à-dire des fréquences remarquablement bien définies.

2. Contradiction entre modèle de Rutherford et la réalité observée !!

Selon la théorie électromagnétique, si une charge électrique est soumise à une accélération, il y a émission d'un rayonnement électromagnétique.

Le mouvement d'un électron autour du noyau, auquel est associé une accélération centripète, devrait donc s'accompagner de l'émission permanente d'un rayonnement. L'énergie de cet électron diminuant ainsi progressivement, il devrait peu à peu se rapprocher du noyau et finalement s'effondrer sur lui.

La contradiction entre le modèle de Rutherford et la réalité observée est flagrante : les atomes sont stables et leur durée de vie apparemment illimitée, ils n'émettent de rayonnement que s'ils sont au préalable excités.

Pour résoudre ces contradictions Niels Bohr a proposé en 1913 un nouveau modèle de l'atome fondé sur la théorie des quanta introduite auparavant par Max Planck et Albert Einstein

Le modèle de Bohr

Pour résoudre les contradictions, Bohr va apporter des modifications au modèle planétaire en s'appuyant sur la théorie des quanta. Selon cette théorie, l'énergie est quantifiée. Il en résulte que le moment cinétique est également quantifiée. Bohr a alors introduit deux **idées nouvelles** en contradiction avec la Physique Classique :

1. **Sur certaines trajectoires privilégiées, l'électron, bien qu'accélééré, ne rayonne pas d'énergie.** Ces trajectoires sont définies par la relation :

$$\begin{aligned}\text{Moment cinétique} &= \text{nombre entier} \times \hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}. \\ L = L_n &= mv_n R_n = n\hbar.\end{aligned}$$

2. **L'émission de la lumière doit être attribuée à des transitions discontinues de l'électron d'une trajectoire d'énergie E_i à une autre d'énergie E_f plus faible.**

La première idée impose la quantification du moment cinétique, et par conséquent celle du rayon des orbites R_n :

$$R_n = \frac{n\hbar}{mv_n} = \frac{n^2\hbar^2}{me'^2} \quad \text{puisque} \quad v_n^2 = \frac{e'^2}{mR_n}. \quad (1.37)$$

L'énergie étant liée au rayon, est donc quantifiée :

$$E = E_n = -\frac{1}{2} \frac{e'^2}{R_n} = -\frac{me'^4/2\hbar^2}{n^2} = \frac{-E_I}{n^2}, \quad (1.38)$$

avec $E_I = me'^4/2\hbar^2$. On peut également réécrire E_I sous la forme

$$E_I = \frac{me'^4}{2\hbar^2} = \frac{mc^2}{2} \alpha^2$$

avec

$$\alpha = \frac{e'^2}{\hbar c} = 7,297352533 \dots \times 10^{-3} = \frac{1}{137,03599976 \dots} \simeq \frac{1}{137}.$$

α est une constante fondamentale de la physique atomique dite *constante de structure fine*, elle est sans dimension. Elle permet de réécrire l'expression (1.38) de l'énergie sous la forme

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2.$$

La quantification de l'énergie permet de retrouver la formule de Balmer (1.26) : entre les trajectoires caractérisées par les nombres entiers n et m avec $n < m$ la transition de l'électron provoque l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_{nm}$ égale à $E_m - E_n$. Par conséquent,

$$\begin{aligned}h\nu_{nm} &= -R_y \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \\ \nu_{nm} &= R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{avec} \quad R_H = \frac{me'^4}{2\hbar^3}.\end{aligned}$$

En termes de nombres d'ondes, on a :

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{\nu_{nm}}{c} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{avec} \quad \tilde{R}_H = \frac{me'^4}{2c\hbar^3}. \quad (1.39)$$

On peut vérifier que la valeur de $\tilde{R}_H$ calculée donne

$$\tilde{R}_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui est en accord avec la valeur expérimentale (1.28), malgré un petit écart. Cet écart peut s'expliquer partiellement par le fait que nous avons supposé le noyau immobile¹. On peut s'affranchir de cette approximation en remplaçant dans les équations de Bohr, la masse m de l'électron par la masse réduite $\mu = mM/(m+M)$ du mouvement relatif de l'électron par rapport au noyau.

Le modèle de Bohr ne s'applique pas seulement à l'atome d'hydrogène. Il s'applique à tous les hydrogénoïdes tels que H, He^+, Li^{++} , avec un nombre de charges positives donné par $Z = 1, 2, 3$ respectivement. Le PFD donne

$$\frac{Ze'^2}{R^2} = \frac{mv^2}{R}.$$

Il faut donc remplacer dans les équations de Bohr e'^2 par Ze'^2 . Par exemple, pour un hydrogénoïde de numéro atomique Z , les termes d'énergie (1.38) deviennent

$$E_n = -\frac{m(Ze'^2)^2}{2n^2\hbar^2}.$$

De l'équation de quantification des énergies de l'atome (1.38), on déduit que l'énergie minimum appelée énergie du niveau fondamental est donnée par

$$E_1 = -E_I \quad \text{avec} \quad E_I = \frac{me'^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}. \quad (1.40)$$

Si l'atome absorbe une énergie supérieure à E_I , l'énergie de l'électron devient positive et il est éjecté de l'atome. La quantité E_I est connue sous le nom d'énergie d'ionisation ou d'énergie de liaison. Le rayon de l'orbite de l'électron dans l'état fondamental, noté a_0 , est connu sous le nom du rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène : $a_0 = \frac{\hbar^2}{e'^2} = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$.

En physique atomique, on utilise un ensemble d'unités dites *unités atomiques* parmi lesquelles a_0 qui est l'unité de longueur. La masse de l'électron est employée comme unité de masse, tandis que $\hbar$ est l'unité du moment cinétique. Pour compléter le système, l'unité de la charge électrique est donnée par la charge absolue de l'électron.

Ce modèle de Bohr rend effectivement compte des observations qui peuvent être faites à propos des spectres d'émission et d'absorption des atomes :

- Puisque les électrons sont normalement au niveau d'énergie le plus bas possible, ils ne peuvent plus perdre de l'énergie. L'émission d'un rayonnement ne peut donc avoir lieu que si une excitation (apport d'énergie) les porte d'abord à un niveau supérieur, d'où ils pourront "redescendre" sur un niveau inférieur, en émettant un photon.
- L'existence de niveaux d'énergies bien définis, et celle de la condition $\Delta E = nh\nu$, justifient les spectres de raies : seul un rayonnement dont la fréquence satisfait à cette condition pour l'une des transitions possibles peut échanger de l'énergie avec l'atome, à l'émission comme à l'absorption.

1. En effet, la masse m de l'électron est très faible devant la masse M du noyau $\frac{m}{M} \ll 1$. On peut donc considérer, en première approximation, que le noyau est infiniment plus lourd que l'électron donc infiniment plus lent ou même immobile par rapport à l'électron.

Exercices d'Application

1. Quelles sont, en $\text{\AA}$, les longueurs d'ondes la plus courte et la plus longue de la série de Lyman de l'Hydrogène ?
2. Déterminer la longueur d'onde de la seconde raie de la série de Paschen de l'Hydrogène.
3. Sachant que la longueur d'onde la plus grande de la série de Lyman de l'hydrogène est $1215 \text{\AA}$, quelle est la valeur de la constante de Rydberg $\bar{R}_H$?

1.6 Conclusion

En guise de conclusion, retenons les hypothèses théoriques fondamentales qui ont permis d'interpréter les divers faits expérimentaux :

1. **Planck** : La matière et le rayonnement de fréquence ν ne peuvent échanger que des quantités d'énergies de la forme $nh\nu$, $n = 0, 1, 2, \dots$
2. **Einstein** : La lumière est composée de grains de lumière appelés des photons d'énergie $E = h\nu$.
3. **Compton** : la lumière est composée de photons d'énergie $E = h\nu$ et de quantité de mouvement $p = \frac{h}{\lambda}$.
4. **Bohr** : L'énergie de l'électron dans l'atome d'Hydrogène ne peut prendre que des valeurs discrètes de la forme $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$.