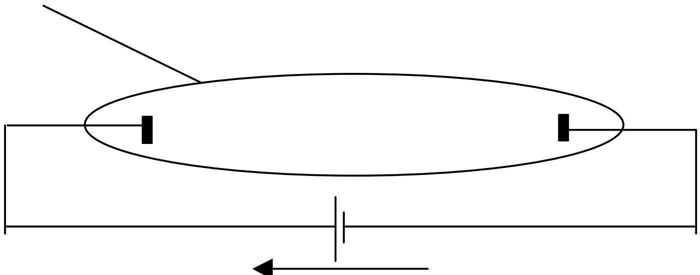
Corrigé exercice 2

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

1) On peut utiliser un tube à décharge, par exemple un tube de Geissler (1855), l'ancêtre des tubes d'éclairage actuels. Le principe est de faire passer un faisceau d'électrons dans un tube dans lequel règne une pression réduite de dihydrogène :

H_2 sous $P \approx 1$ mbar



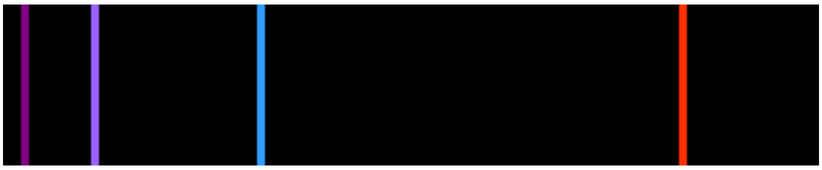
Tension de plusieurs centaines de kilovolts

Schéma de principe d'un tube à décharge

Remarque : Les tubes pouvaient avoir des formes exotiques, afin d'obtenir un effet esthétique :

Tube de Geissler monté sur une Bobine de Ruhmkorff.

Le faisceau d'électrons émet une lumière bleutée, qui est analysée au moyen d'un spectroscope à prisme ou à réseau, qui a pour but de décomposer la lumière et de visualiser le spectre de raies, soit en regardant directement dans un oculaire, soit en le projetant sur une plaque photographique.
On observe le spectre suivant :



Principe de fonctionnement :

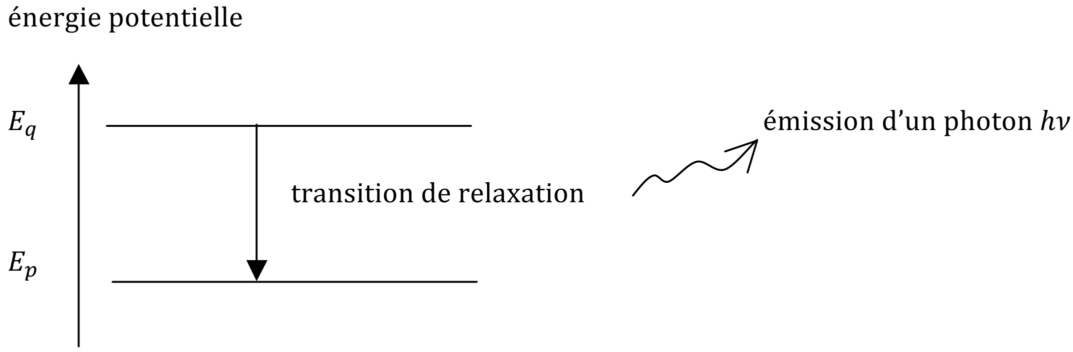
Les molécules de dihydrogène sont bombardées par les électrons du faisceau, ce qui conduit à leur rupture :

$$H_2 \xrightarrow{\text{choc d'un électron}} 2H^*$$

L'étoile * indique que les atomes H se trouvent a priori dans des états **excités**, c'est-à-dire que leur électron est état d'énergie quelconque, qui n'a aucune raison d'être le niveau fondamental (le plus stable) étant donné la manière violente dont les atomes sont produits.

Les atomes d'hydrogène excités ainsi produits sont instables. Leur durée de vie dans un état excité est de l'ordre de 10^{-9} s. Il se produit alors un phénomène de **relaxation**, c'est-à-dire que l'électron tend à retourner dans un **état plus stable**, c'est à dire à un **niveau d'énergie plus bas**.
*(Rappel important : comme on l'a déjà souligné lors de l'étude des profils énergétiques, quand un système a une **énergie potentielle plus basse**, il est **plus stable** ; quand il a une **énergie potentielle plus haute**, il est **moins stable**).*

Soit un atome effectuant une relaxation d'un niveau d'énergie de départ E_q vers un niveau d'arrivée E_p plus stable. On peut schématiser ceci sur une échelle d'énergie potentielle :



L'énergie est une grandeur qui se conserve. **La relaxation s'accompagne donc de l'émission d'un photon, qui emporte exactement l'énergie de la transition** (l'électron se stabilise en « expulsant » un « grain d'énergie », le photon).
On rappelle (montré par Einstein en 1905) qu'**un photon possède l'énergie** $\boldsymbol{E_{photon} = h\nu}$ (h : constante de Planck, ν : fréquence de la lumière correspondante).
On peut donc écrire la relation fondamentale de la spectroscopie (ou « condition des fréquences de Bohr »). Lors d'une transition de relaxation :

$$E_q - E_p = h\nu$$

Comme $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (relation entre fréquence ν, longueur d'onde λ, et vitesse de la lumière c), on peut aussi écrire cette relation en longueur d'onde:

$$E_q - E_p = \frac{hc}{\lambda}$$

Le spectre complet contient l'ensemble des photons émis par toute la population d'atomes d'hydrogène excités dans le tube, c'est-à-dire l'ensemble des transitions $q \rightarrow p$ où q et p représentent tous les niveaux possibles.

Note : en fait, toutes les transitions ne sont pas équiprobables et les raies n'ont pas toutes la même intensité.

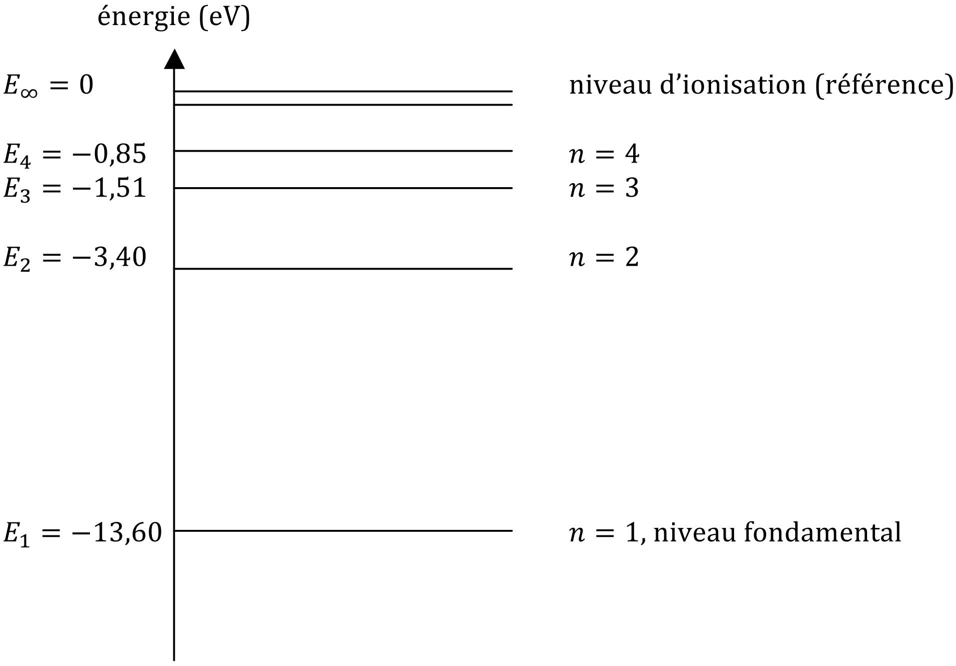
2) On rappelle ici la formule fondamentale donnant les niveaux d'énergie possibles pour l'électron d'un atome d'hydrogène :

$$\boxed{E_n = -\frac{A}{n^2}}$$

avec $A = 13{,}60$ eV et $n = 1,2,3,\ldots$ le **nombre quantique principal**

Cette formule doit être connue par cœur. Elle a été établie par Balmer, lors de l'étude du spectre de l'hydrogène, puis établie de manière théorique grâce à la physique quantique au début du 20ème siècle.

On peut donc schématiser les niveaux d'énergie :

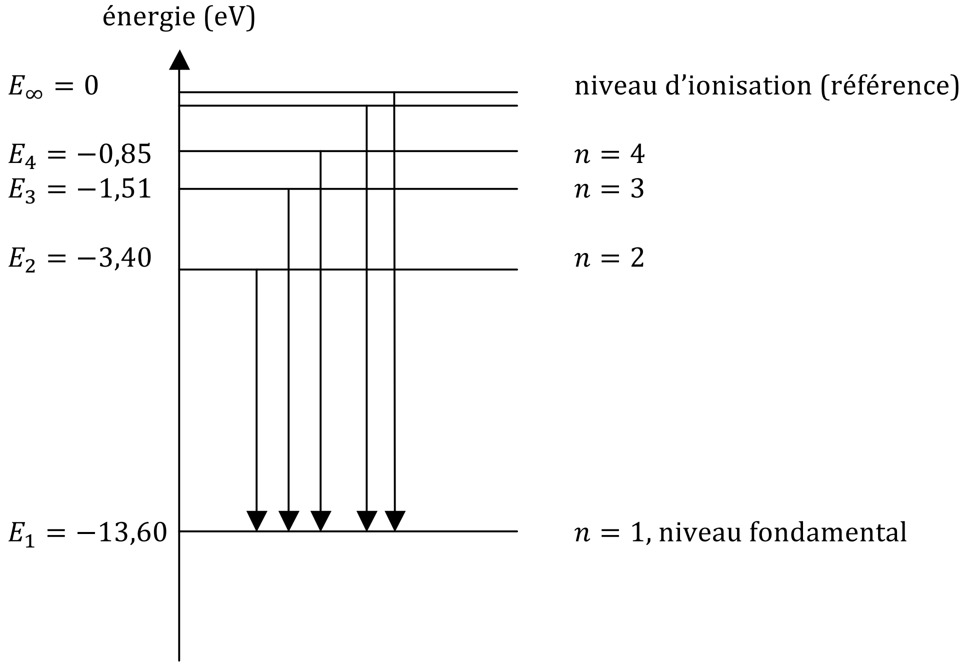


Le niveau fondamental, correspondant à $n = 1$ et à une énergie $E_1 = -13{,}60$ eV est l'état énergétique le plus bas possible pour l'électron. Ceci correspond à un atome d'hydrogène le plus stable possible, l'état « normal » de l'atome.

Le niveau $E_\infty = 0$ est choisi comme référence des énergies. Il correspond au niveau d'énergie le plus élevé. Si on apporte encore plus d'énergie à l'électron à partir de ce niveau, alors l'électron s'éloigne définitivement à l'infini du noyau, avec un surplus d'énergie cinétique. Le noyau reste nu : on obtient donc un ion, plus exactement **un cation H^+**.

Les états excités sont tous les niveaux énergétiques entre le niveau fondamental et le niveau d'ionisation. L'électron est alors anormalement loin du noyau. Il tend à revenir plus près, dans un niveau plus stable, en émettant des photons, jusqu'à son retour à l'état fondamental.

3) Les transitions correspondant à un atome se relaxant directement dans son état fondamental se schématisent ainsi.



- Pour calculer la longueur d'onde de la **transition la moins énergétique** de cette série, c'est-à-dire la transition : niveau 2 → niveau 1, on applique :

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{2\to1}}$$

... en remplaçant les niveaux d'énergie par leur expression rappelée à la question 2 :

$$-\frac{A}{2^2} - \left(-\frac{A}{1^2}\right) = \frac{hc}{\lambda_{2\to1}}$$

Finalement :

$$\frac{3}{4}A = \frac{hc}{\lambda_{2\to1}}$$

Donc :

$$\boxed{\lambda_{2\to1} = \frac{4hc}{3A} = 122 \text{ nm}}$$

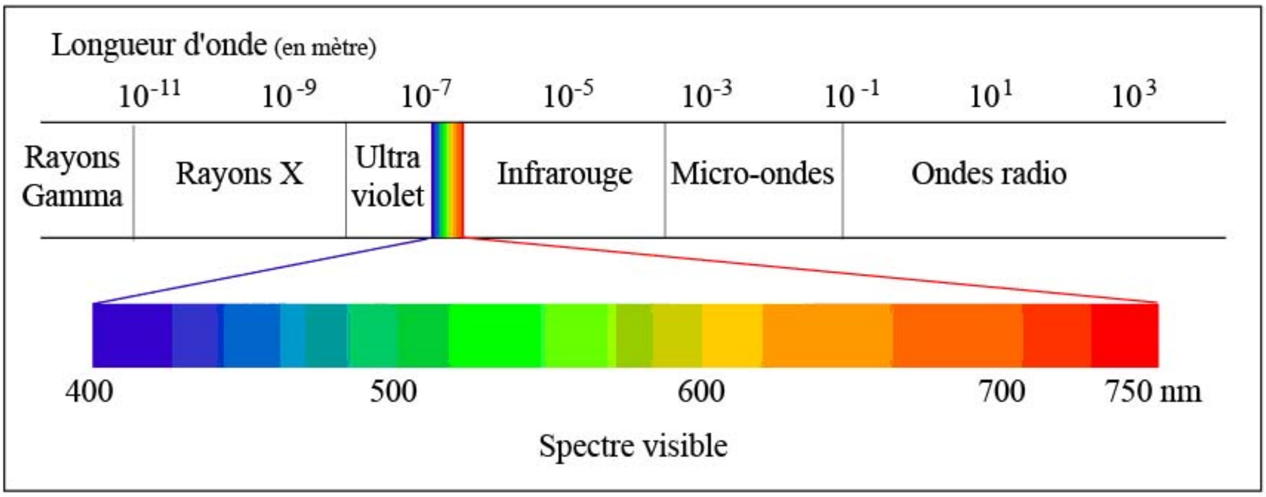
Attention, important : ne pas oublier de convertir A en joules (unité SI) pour l'application numérique !
Utiliser pour cela la valeur de la charge élémentaire $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C, qui permet de retrouver :
1 eV = $1 \times e \times (1 \text{ V}) = (1{,}60 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (1 \text{ V}) = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ J

- Pour la transition la plus énergétique de la série (niveau ∞ → niveau 1), on remarque qu'elle correspond exactement à l'énergie d'ionisation. On trouve donc immédiatement :

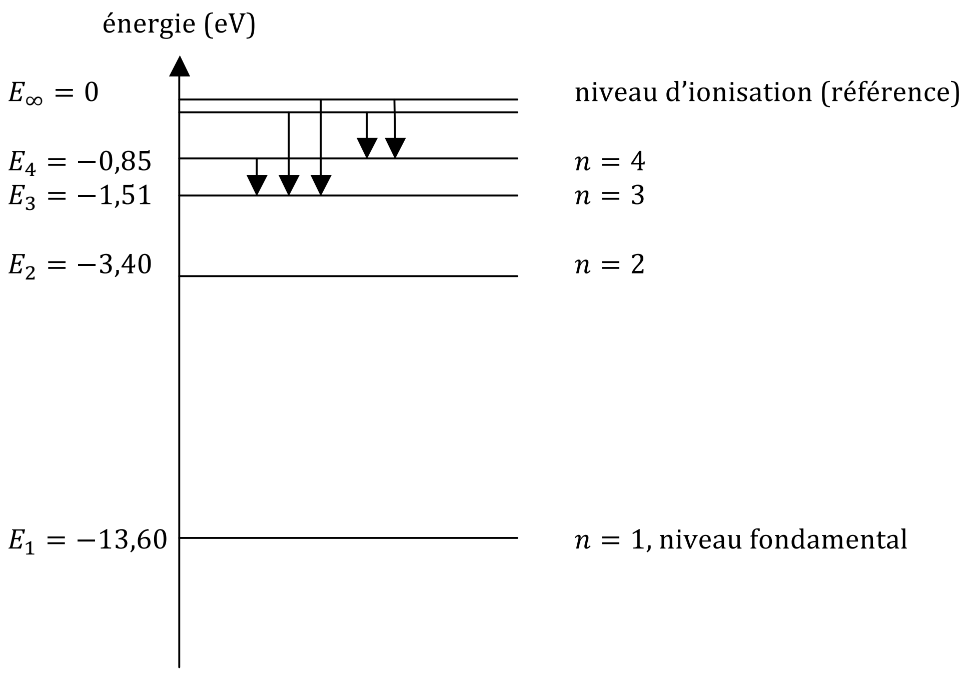
$$\boxed{\lambda_{2\to1} = \frac{hc}{A} = 91{,}3 \text{ nm}}$$

- Les raies faisant partie de cette série ont donc une longueur d'onde comprise entre ces deux valeurs. D'après les domaines spectraux rappelés ci-après :

$$\boxed{\text{Les raies de cette série appartiennent au domaine ultraviolet, invisible à l'œil humain.}}$$



4) On schématise comme précédemment toutes les raies (ou plutôt quelques-unes, car il y en a une infinité !) arrivant à un niveau $n \geq 3$:



On voit qu'en prenant p et q assez grands, on peut obtenir l'écart énergétique aussi petit que l'on veut. Par contre, **l'écart énergétique le plus grand** correspond à la transition niveau $\infty \to$ niveau 3.
Il s'agit donc de la **longueur d'onde la plus courte possible**, car longueur d'onde et énergie varient en sens inverse.

Les longueurs d'onde des raies des transitions arrivant sur $n \geq 3$ sont donc telles que :

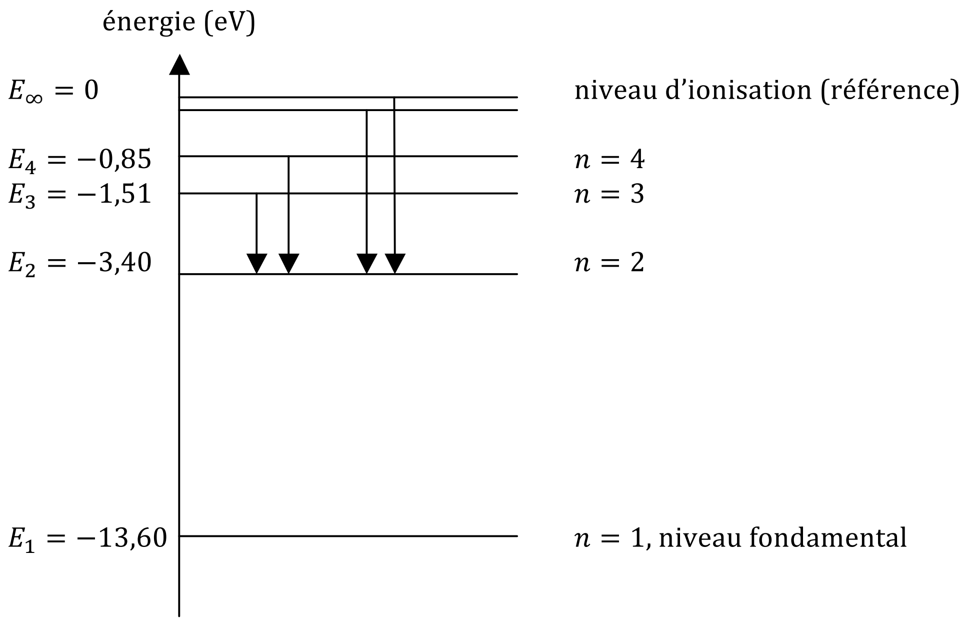
$$\boxed{\lambda > \lambda_{\infty \to 3} = \frac{hc}{-E_3} = \frac{9hc}{A} = 821 \text{ nm}}$$

Les raies de cet ensemble appartiennent au domaine infrarouge (ou même micro-onde ou radio...), et sont donc invisibles à l'œil humain.

5) On déduit des deux questions précédentes que puisque les transitions arrivant sur $n = 1$ ou $n \geq 3$ sont invisibles à l'œil humain, les raies que l'on perçoit correspondent nécessairement à

des transitions arrivant sur le niveau $n = 2$.

Série de Balmer :



La raie de base de cette série, qui correspond la longueur d'onde la plus grande, donc à l'écart énergétique le plus petit, est produite par la transition 3 → 2 :

$$\boxed{\lambda_{3\to 2} = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{hc}{A} \times \frac{1}{\frac{1}{4} - \frac{1}{9}} = 657 \text{ nm}}$$

Cette valeur est dans le domaine visible, assez proche de la limite supérieure vers l'infrarouge (700 à 750 nm). Il s'agit de la raie isolée de couleur orange-rouge, que l'on voit sur le spectre rappelé à la question 1.

6) Raies suivantes, dans l'ordre :

Transition 4 → 2 : $\lambda_{4\to 2} = \frac{hc}{E_4 - E_2} = \frac{hc}{A} \times \frac{1}{\frac{1}{4} - \frac{1}{16}} = 487 \text{ nm}$

Transition 5 → 2 : $\lambda_{4\to 2} = \frac{hc}{E_5 - E_2} = \frac{hc}{A} \times \frac{1}{\frac{1}{4} - \frac{1}{25}} = 435 \text{ nm}$

Transition 6 → 2 : $\lambda_{6\to 2} = \frac{hc}{E_6 - E_2} = \frac{hc}{A} \times \frac{1}{\frac{1}{4} - \frac{1}{36}} = 411 \text{ nm}$

Ces raies sont les trois suivantes sur le cliché, à savoir la raie bleue, la raie bleu-violet et la raie violette.

Remarque : si on ne dispose pas de spectroscope et qu'on regarde directement la lumière émise par la lampe, on voit une lumière bleutée, qui est la perception que l'on a de cette lumière polychromatique, faite d'un mélange de quatre couleurs.

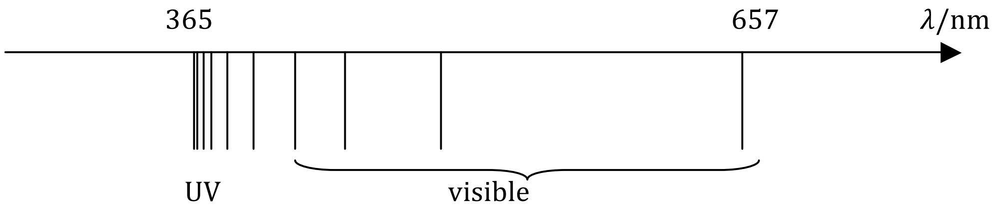
7) Si on continue à calculer les longueurs d'onde comme précédemment :

Transition 7 → 2 : $\lambda_{7\to 2} = \frac{hc}{E_7 - E_2} = \frac{hc}{A} \times \frac{1}{\frac{1}{4} - \frac{1}{49}} = 398 \text{ nm}$

...dans l'ultraviolet... jusqu'à la raie limite :

Transition ∞ → 2 : $\lambda_{\infty\to 2} = \frac{hc}{-E_2} = \frac{4hc}{A} = 365 \text{ nm}$

Avec une plaque sensible au domaine visible et au proche ultraviolet, on obtiendrait donc le cliché visible, complété par une infinité de raies qui se rapprochent de plus en plus les unes des autres jusqu'à la valeur limite de $\lambda_{min} = 365$ nm :


365
657
λ/nm
UV
visible