

Devoir en temps libre n° 13

Structure électronique des atomes

On appelle hydrogénoïdes des ions ne possédant qu'un seul électron (comme l'atome d'hydrogène). Des considérations théoriques prédisent que les niveaux d'énergie des hydrogénoïdes sont quantifiés par un nombre entier n selon la formule de Ritz :

$$E_n = -\frac{E_0 \times Z^2}{n^2} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}$$

où Z est la charge du noyau et E_0 une constante valant 13,6 eV.

Quelques raies d'émissions d'un hydrogénoïde inconnu sont observées dans le domaine visible pour les longueurs d'onde : 657,7 nm, 487,5 nm, 434,7 nm et 410,3 nm.

Montrer que ces données sont compatibles avec la désexcitation d'un hydrogénoïde vers son niveau d'énergie $n = 4$. Indique si on parle d'un ¹. Identifier l'hydrogénoïde inconnu, et donner sa formule.



Walther RITZ (1878 – 1909)
physicien suisse

1. Les niveaux de départ correspondent à des valeurs paires de n .

Corrigé du devoir en temps libre n° 13

éléments de correction

La première chose à faire est de relier les observations expérimentales avec la formule. On observe des raies d'émission, autrement dit la lumière émise lors de la désexcitation d'un atome d'un niveau d'énergie E_n vers le niveau d'énergie E_4 . L'énergie libérée par l'atome est donc $E_n - E_4$, qui est emportée par un photon dont l'énergie est hc/λ . En conséquence :

$$E_n - E_4 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow -\frac{E_0 \times Z^2}{n^2} + \frac{E_0 \times Z^2}{4^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

On ne dispose que d'une seule équation pour 2 inconnues : Z et n , avec Z qui est une certaine constante. Il faut donc procéder par essais successifs. On peut réarranger la formule en isolant λ :

$$\frac{E_0}{hc} \times Z^2 \times \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{1}{\lambda}$$

La grandeur hc/E_0 est une constante, connue sous le nom de constante de Rydberg R_0 . En prenant soin de convertir E_0 en joule, sa valeur est :

$$R_0 = \frac{E_0}{hc} = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Comme R_0 et Z sont des constantes, il y a une relation de proportionnalité entre $1/\lambda$ et $(1/16 - 1/n^2)$, autrement dit, il suffit de montrer que les valeurs expérimentales sont telles que :

$$\frac{1/\lambda}{1/16 - 1/n^2} = \underbrace{Z^2 \times R_0}_{\text{constante}}$$



Johannes RYDBERG (1854 – 1919)
physicien suédois

Il reste à trouver les couples (n, λ) pertinents. Quelles valeurs de n doit-on tester ? D'une part, plus l'énergie de l'atome est grande, moins il est dans un état stable ; on peut donc supposer que le plus probable est que l'atome soit initialement dans un niveau d'énergie avec n plutôt petit (attention ! quand n augmente, $1/n$ diminue, mais $-1/n$ augmente). D'autre part, la longueur d'onde du photon est d'autant plus grande que son énergie est petite ; il est alors logique de tester que les longueurs d'onde successives émises de la plus grande à la plus petite correspondent aux transitions des niveaux immédiatement supérieurs à 4 vers le niveau 4.

En testant les transitions à partir des niveaux $n = 5$, $n = 6$, $n = 7$ et $n = 8$ vers le niveau $n = 4$, il est aisé de constater que la relation n'est pas vérifiée. En tâtonnant, on peut finir par trouver² les transitions observées.

Le rapport est raisonnablement constant, ce qui valide la formule, avec une valeur moyenne de $4,3707 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Les valeurs expérimentales des longueurs d'onde émises sont donc compatibles avec la formule de Ritz. Par ailleurs, on en déduit :

n	λ	$\frac{1/\lambda}{1/16 - 1/n^2}$
6	657,7 nm	$4,33789 \cdot 10^7$
8	487,5 nm	$4,3761 \cdot 10^7$
10	434,7 nm	$4,3818 \cdot 10^7$
12	410,3 nm	$4,3870 \cdot 10^7$

$$Z^2 \times R_0 = 4,3707 \cdot 10^7 \Rightarrow Z = \sqrt{\frac{4,3707 \cdot 10^7}{R_0}} = 2$$

Il s'agit donc de l'hydrogéoïde correspondant à l'hélium, soit He^+ .

2. C'est bien comme cela que Rydberg et Ritz ont procédé ! Ils ne connaissaient à l'époque pas la théorie qui permet d'établir la formule des niveaux d'énergie d'un atome hydrogéoïde. Au contraire, l'établissement expérimental de cette formule a été l'une des considérations qui ont mené à la formulation de la théorie des atomes.