Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

Corrigé de la série 2 d'Atomistique / SMPC

I : Ions hydrogénoïdes selon le modèle de Bohr : application à l'ion He^+

1) Un **hydrogénoïde** ou **atome hydrogénoïde** est un **ion monoatomique** qui possède un nombre de protons supérieur à 1 et qui ne renferme qu'un seul électron (**Z > 1 et nombre d'électrons = 1**). Il a alors une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène, hormis la charge de son noyau **Ze** où **Z** est le numéro atomique de l'élément chimique et **e** la charge élémentaire. C'est donc un atome auquel on a arraché tous les électrons sauf 1.

Identification des atomes hydrogénoïdes

Espèce	$_1H^+$	$^2H^+$	$_2He$	$_2He^+$	$_3Li^{2+}$	$_5B^{3+}$	$^{10}B^{4+}$	$^{11}B^{4+}$
Z	1	1	2	2	3	5	5	5
e^-	1-1=0	1-1=0	2	2-1=1	3-2=1	5-3=2	5-4=1	5-4=1
hydrogénoïde	NON	NON	NON	OUI	OUI	NON	OUI	OUI

Donc seuls les ions $_2He^+$; $_3Li^{2+}$; $^{10}B^{4+}$ et $^{11}B^{4+}$ sont des hydrogénoïdes.

2) Pour un hydrogénoïde de noyau de charge + Ze autour duquel gravite un électron,

a- Le rayon de l'orbite de rang **n** est : $r_n)_Z = \frac{n^2}{Z}\left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{me^2\pi}\right)$

b- L'énergie du système noyau-électron correspondant à l'orbite de rang n est :

$$E_T = -\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)$$

c- A l'état fondamental (**n=1**), les expressions du rayon et l'énergie totale relatives à l'atome d'hydrogène (**Z=1**) sont : $r_{1H} = \frac{\varepsilon_0 h^2}{me^2\pi}$ $\qquad$ $E_{1H} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

Donc le rayon et l'énergie totale de rang n pour **l'ion hydrogénoïde** en fonction des mêmes grandeurs relatives à l'atome d'hydrogène sont exprimés comme suit :

$$r_{n)_Z} = \frac{n^2}{Z} r_{1H} \qquad E_{n)_Z} = \frac{Z^2}{n^2} E_{1H}$$

3) Energies des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde **He^+** sont :

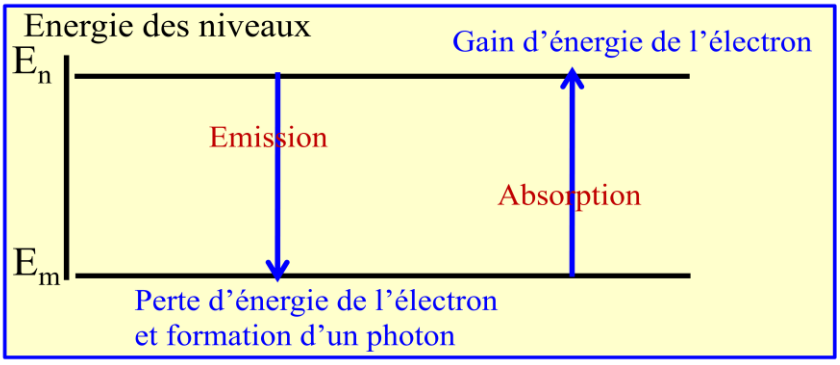
$$E_1 = \frac{2^2}{1^2}(-13,6) = -54,4\,eV = -87,04.10^{-19}\,J \qquad pour \quad n=1$$

$$E_2 = \frac{2^2}{2^2}(-13,6) = -13,6\,eV = -21,76.10^{-19}\,J \qquad pour \quad n=2$$

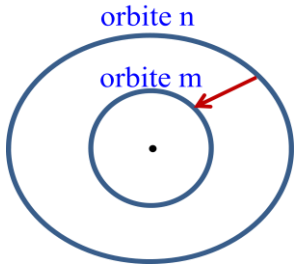
$$E_3 = \frac{2^2}{3^2}(-13,6) = -6,044\,eV = -9,67.10^{-19}\,J \qquad pour \quad n=3$$

$$E_4 = \frac{2^2}{4^2}(-13,6) = -3,4\,eV = -5,44.10^{-19}\,J \qquad pour \quad n=4$$

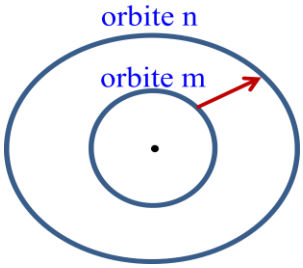
Rappels succincts absorption/émission:



$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = |E_m - E_n|$$



Emission d'un photon
$\Delta E < 0$

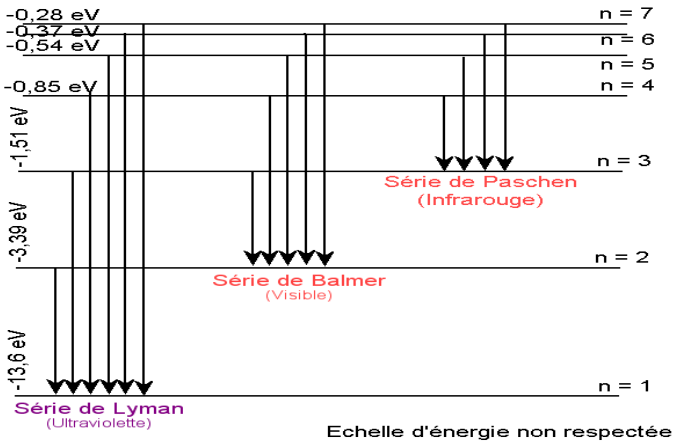


Absorption d'un photon
$\Delta E > 0$

- Les ondes électromagnétiques sont caractérisées par une longueur d'onde **λ** (exprimée en mètre), une fréquence **ν** (en Hertz ou s^{-1}) et un nombre d'onde **σ** (ou $\bar{\nu}$) (en m^{-1}).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad\qquad \sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

- Le spectre d'émission de l'hydrogène présente de nombreuses raies groupées par série portant le nom du savant qui l'a découverte (**Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund**). Chaque série de raies est limitée par deux rais, **1ère raie et raie limite**.



***Série de Lyman :** $n_1 = 1$ et $n_2 > 1$;

$n_2 = 2,3,4,5,\ldots\ldots\infty$

***Série de Balmer :** $n_1 = 2$ et $n_2 > 2$;

$n_2 = 3,4,5,\ldots\ldots\infty$

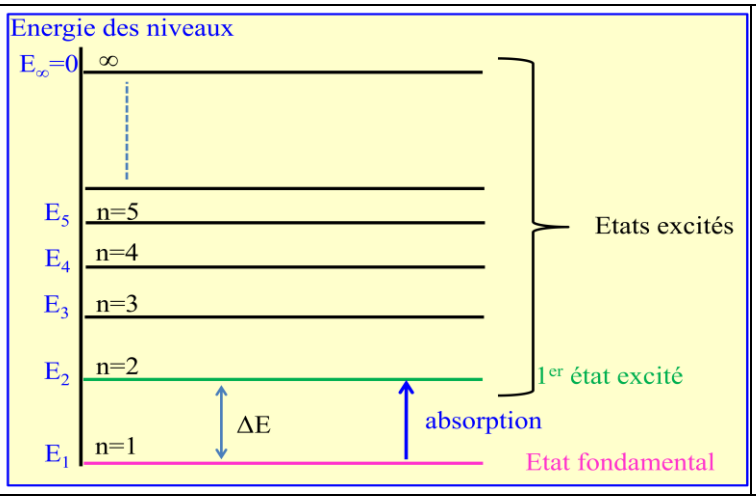
***Série de Paschen :** $n_1 = 3$ et $n_2 > 3$;

$n_2 = 4,5,\ldots\ldots\infty$

***Série de Brackett :** $n_1 = 4$ et $n_2 > 4$;

$n_2 = 5,6,7\ldots\ldots\infty$

4) L'énergie que doit absorber un ion **He^+** pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité est donnée par la relation $\Delta E = E_2 - E_1$.



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = -13,6 - (-54,4) = 40,8\ eV$$

$$\Delta E = 40,8 \times 1,6 \times 10^{-19} = 65,28 \times 10^{-19}\ J$$

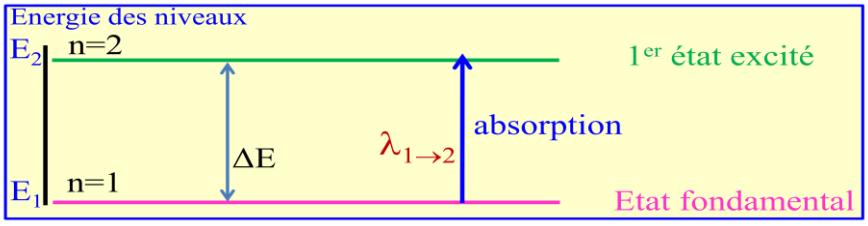
5) La longueur d'onde $\lambda_{1\to2}$ correspondant à la transition (1→2) s'obtient à partir de la relation :

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda_{1\to2} = \frac{6,626.10^{-34} \times 3.10^{8}}{65,28.10^{-19}} = 0,30450367647.10^{-7}\ m$$

$$= 0,30450367647.10^{-7}.10^{10}\ \text{Å} = 304,5\text{Å}$$

$$\lambda_{1\to2} = 304,5\text{Å}$$



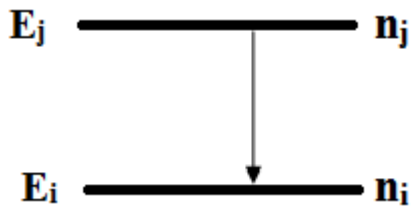
II Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

1) Etablissement de la formule donnant (1 / $\lambda_{j\to i}$)

L'expression de l'énergie totale du système noyau-électron correspondant à l'orbitale de rang n est :

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Imaginons, pour un hydrogénoïde, la transition entre 2 niveaux **i** et **j** avec **j > i** :



$\Delta E = \left| E_i - E_j \right|$

Le photon émis a une longueur d'onde $\lambda_{j\to i}$ tel que :

$$\Delta E = \left|E_j - E_i\right| = \frac{hc}{\lambda_{j\to i}} = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n_j^2} + \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n_i^2} = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_{j\to i}} = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right) = K\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right) \quad \text{avec} \quad K = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = Z^2 \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = R_H . Z^2$$

$\Rightarrow$ Expression de $R_H = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109677 cm^{-1} = 1{,}09677.10^7 m^{-1}$

Donc : $\boxed{\frac{1}{\lambda_{j\to i}} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)}$ j > i ; formule de Ritz

A partir de l'expression de E_n, Bohr a retrouvé la formule de Ritz et celle de la constante de Rhydberg **R_H**.

2) Constante de Rhydberg relative à un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z est

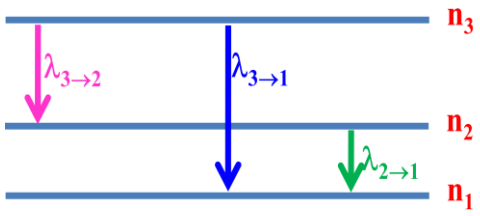
$$K = R_H . Z^2$$

La relation de Ritz $\frac{1}{\lambda} = R_H . Z^2\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)$ permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie.

3) Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau n=3, les différentes raies qui peuvent être émises lors du retour à l'état fondamental sont la **raie (3→2)**, la **raie (3→1)** et la **raie (2→1)**.

La longueur d'onde **λ** et la fréquence **ν** du photon émis lors de ces trois transitions sont obtenues respectivement par les deux relations suivantes :

$$\frac{1}{\lambda_{j\to i}} = R_H\left(\frac{1}{n_i^{\,2}} - \frac{1}{n_j^{\,2}}\right) \quad et \quad \nu_{j\to i} = \frac{c}{\lambda_{j\to i}}$$



Sachant que R_H = 109677 cm^{-1} = 1,09677.10^7 m^{-1} ; 1Å = 10^{-10} m et c = 3.10^8 m/s, on a :

- **Pour la raie (3→2) :**

$$\frac{1}{\lambda_{3\to 2}} = R_H\left(\frac{1}{n_2^{\,2}} - \frac{1}{n_3^{\,2}}\right) = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = R_H\left(\frac{9-4}{36}\right) = R_H\left(\frac{5}{36}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_{3\to 2} = \frac{36}{5R_H} = \frac{36}{5\times 1,09677.10^7} = 6,5647.10^{-7}\, m = 6564,7\,\text{Å}$$

$$\nu_{3\to 2} = \frac{c}{\lambda_{3\to 2}} = \frac{5c.R_H}{36} = \frac{5\times 3.10^8 \times 1,09677.10^7}{36} = 4,569.10^{14}\ s^{-1}$$

- **Pour la raie (3→1) :**

$$\frac{1}{\lambda_{3\to 1}} = R_H\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_3^{\,2}}\right) = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = R_H\left(\frac{9-1}{9}\right) = R_H\left(\frac{8}{9}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_{3\to 1} = \frac{9}{8R_H} = 1025,73\,\text{Å}$$

$$\nu_{3\to 1} = \frac{c}{\lambda_{3\to 1}} = \frac{8c.R_H}{9} = 29,247.10^{14}\ s^{-1}$$

- **Pour la raie (2→1) :**

$$\frac{1}{\lambda_{2\to 1}} = R_H\left(\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right) = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = R_H\left(\frac{4-1}{4}\right) = R_H\left(\frac{3}{4}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_{2\to 1} = \frac{4}{3R_H} = 1215,7\,\text{Å}$$

$$\nu_{2\to 1} = \frac{c}{\lambda_{2\to 1}} = \frac{3c.R_H}{4} = 24,6776.10^{14}\ s^{-1}$$

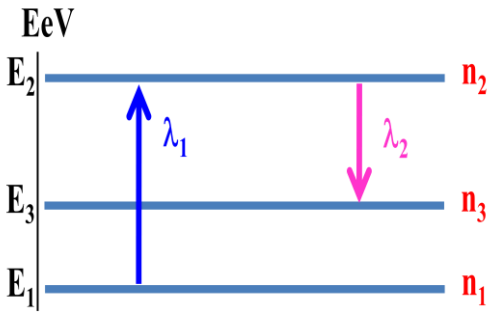
4) Un atome d'hydrogène à l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1. A la suite de ce processus, il émet un photon de longueur d'onde λ_2. Le niveau sur lequel se trouve l'électron après cette émission est calculé à l'aide de la relation de Ritz.

Absorption : état initial : n_1 et état final : n_2 avec $n_2 > n_1$

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = 1 - \frac{1}{\lambda_1 R_H}$$

Emission : état initial : n_2 et état final : n_3 avec $n_2 > n_3$

$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H\left(\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \Rightarrow \frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{n_2^2} + \frac{1}{\lambda_2 R_H} = \left(1 - \frac{1}{\lambda_1 R_H}\right) + \frac{1}{\lambda_2 R_H}$$



Application numérique : $R_H = 109677\ cm^{-1} = 1{,}09677.10^7\ m^{-1}$ et $1\ nm = 10^{-9}\ m = 10^{-7}\ cm$

$$\frac{1}{n_2^2} = 1 - \frac{1}{\lambda_1 R_H} = 1 - \frac{1}{97{,}28.10^{-7} \times 109677} = 1 - \frac{1}{1{,}06693786} = 1 - 0{,}93726171 = 0{,}06273829$$

$$\Rightarrow n_2^2 = 15{,}9392259 \approx 16 \Rightarrow n_2 = 4$$

$$\Rightarrow n_2 = 4$$

$$\frac{1}{n_3^2} = \left(1 - \frac{1}{\lambda_1 R_H}\right) + \frac{1}{\lambda_2 R_H} = \left(1 - \frac{1}{97{,}28.10^{-7} \times 109677}\right) + \frac{1}{1879.10^{-7} \times 109677}$$

$$= \left(1 - \frac{1}{1{,}06693786}\right) + \frac{1}{20{,}6083083} = (1 - 0{,}93726171) + 0{,}04852412 = 0{,}11126241$$

$$\Rightarrow n_3^2 = 8{,}98776146 \approx 9 \Rightarrow n^3 = 3$$

$$\Rightarrow n_3 = 3$$

5) Série de Brakett : ensemble de raies $n_1 = 4$ et $n_2 > 4$; $n_2 = 5,6,7……..\infty$

a) La longueur d'onde λ se calcule à partir de la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.10^8}{1,65.10^{14}} = 1,81818182.10^{-6}\ m = 18182\text{Å}$$

b) La transition correspondant à la raie de fréquence **ν=1,65 Hz** est obtenue à partir des relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \\ \nu = \frac{c}{\lambda} \end{cases} \qquad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

- **Pour l'atome d'hydrogène :**

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \Rightarrow \frac{1}{m^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{\nu}{cR_H} = \frac{1}{4^2} - \frac{1,65.10^{14}}{3.10^8 \times 1,09677.10^7} = \frac{1}{16} - \frac{1,65.10^{14}}{3,29031.10^{15}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{m^2} = \frac{1}{16} - 0,0501472 = 0,0625 - 0,0501472 = 0,0123528 \Rightarrow m^2 = 80,95 \Rightarrow m = 9$$

La transition se fait donc de **m = 9** vers **n = 4**.

c) Pour l'hydrogénoïde de numéro atomique Z, la relation de Ritz devient :

$$\frac{1}{\lambda'} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$et \quad \nu' = \frac{c}{\lambda'} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda'} = \frac{\nu'}{c}$$

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{\nu'}{c} = \frac{4,13.10^{15}}{3.10^8} = R_H \times Z^2 \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$\Rightarrow \quad Z^2 = \frac{\nu'}{c.R_H.\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)} = \frac{4,13.10^{15}}{3.10^8 \times 1,09677.10^7 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{9^2}\right)}$$

$$\Rightarrow \quad Z^2 = 25,0267749 \approx 25 \quad \Rightarrow \quad Z = 5$$

$$\Rightarrow Z = 5$$

Il s'agit de l'élément chimique bore $_5$**B**