

Exercice III-15 : Etude de l'hydrogène atomique
1 Déplacement isotopique du spectre de l'hydrogène

On a relevé en nm les 4 longueurs d'onde les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène (^1H) et son isotope naturel, le deutérium D (^2H).

λ_H	656,11	486,01	433,94	410,07	Données à titre indicatif
λ_D	655,93	485,88	433,82	409,96	Données pour le 1-b

- a-** Rappeler la formule de Ritz.
- b-** On rappelle que la série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers le niveau d'énergie E_2 . Déterminer à cinq chiffres significatifs la constante de Rydberg R_D pour le deutérium. On précisera obligatoirement la méthode de calcul employée.

2 Niveaux énergétiques

En notant n le nombre quantique principal, préciser sans démonstration le nombre de spin-orbitales (ou nombre maximal d'électrons) d'un niveau d'énergie E_n .

Préciser pour $n = 3$, la nomenclature ainsi que le nombre de spin-orbitales.

3 Affinité électronique de l'hydrogène

- a** Définir l'affinité A de l'hydrogène en écrivant la réaction associée.
- b-** Sachant que la constante d'écran de la sous-couche $1s$ est $\sigma_{1s} = 0,30$, calculer A en eV.
- c-** Les tables de données chimiques nous donnent : $A = 70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$. Comment expliquer cette valeur très surprenante par rapport au **3-b** ?
- d-** Cette affinité faible, mais positive, limite l'existence des ions hydrures aux éléments les plus électropositifs. A quelle famille appartiennent ces derniers ?

Données :

Célérité de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses atomiques : On note m_H et m_D les masses respectives des noyaux de ^1H et ^2H (deutérium)

$m_H = 1,00782 \text{ u}$; $m_D = 2,0141 \text{ u}$; avec u unité de masse atomique ;

Pour l'électron, $m_e = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u} \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Correction :

- 1a-** Lors du phénomène d'émission d'un photon, le photon émis a une énergie égale à un écart permis entre 2 niveaux d'énergie permis, d'où la formule de Ritz :

$$h \cdot \nu = (E_j - E_i)$$

$$\text{avec } j > i$$

$$\text{soit } h \cdot \frac{c}{\lambda_{j \rightarrow i}} = 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right)$$

$$\text{soit } \frac{1}{\lambda_{j \rightarrow i}} = - \frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{h \cdot c} \times \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right)$$

On en déduit donc la valeur théorique de la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène :

$$R_H = \frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{h \cdot c}$$

- b-** Pour la série de Balmer, la désexcitation de l'atome se faisant vers le niveau d'énergie E_2 :

$$\frac{1}{\lambda_{j \rightarrow 2}} = -R_H \times \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

Pour les longueurs d'onde de valeur élevée, l'écart énergétique entre les niveaux j et 2 est faible. On en déduit donc que la première longueur d'onde donnée dans le tableau de mesure correspond à une transition $3 \rightarrow 2$, la suivante, $4 \rightarrow 2$, puis $5 \rightarrow 2$ et enfin $6 \rightarrow 2$; d'où le tableau de mesure :

j	3	4	5	6
λ_D	655,93	485,88	433,82	409,96
R_H	109768	109766	109767	109767

Constante de Rydberg R_D pour le deutérium en nm⁻¹

2 Niveaux énergétiques

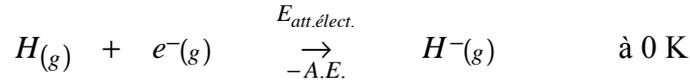
Pour un nombre quantique principal n , le nombre d'orbitales est de n^2 . D'après la règle d'exclusion de Pauli, il y a au plus 2 électrons par orbitale (à spin opposé), d'où un nombre maximal d'électrons de 18.

La nomenclature des différentes orbitales pour $n = 3$ est :

$$3s (l = 0) ; 3p (l = 1) ; 3d (l = 2)$$

1 orbitale 3s, 3 orbitales 3p et 5 orbitales 3d puisque $-l \leq m \leq +l$

3a L'affinité A de l'hydrogène est l'opposée de l'énergie d'attachement électronique :



b- On calcule l'énergie électronique de l'atome de d'hydrogène :

$$\epsilon_{1s}(H) = -13,6 \times \left(\frac{1}{n}\right)^2 = -13,6 \text{ eV}$$

$$E(H) = \epsilon_{1s}(H) = -13,6 \text{ eV}$$

L'énergie électronique de l'ion H^{-} est :

$$\epsilon_{1s}(H^{-}) = -13,6 \times \left(\frac{1-0,3}{n}\right)^2 = -13,6 \text{ eV}$$

$$E(H^{-}) = 2 \times \epsilon_{1s}(H^{-}) = -13,3 \text{ eV}$$

D'où la valeur de l'affinité électronique : $A = -0,3 \text{ eV}$ ($E_{att.élect.} = E(H^{-}) - E(H)$).

c- La valeur précédente est négative, ce qui conduirait à la conclusion que l'ion hydrure H^{-} est moins stable que l'atome d'hydrogène. Or, les tables de données chimiques nous donnent : $A = 70 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$, ce qui s'explique aisément car l'ion hydrure est isoélectronique du gaz rare hélium, donc particulièrement stable (couche 1s remplie à 2 électrons), résultat dont le modèle de Slater ne tient pas compte.

d- Les éléments les plus électropositifs appartiennent à la famille des alcalins :

Li, lithium, Na, sodium, K, potassium, Cs, césium....