PC* 2022/ 2023
Bellevue

TD 2 : Modèle quantique de l'atome

I- Pour s'entrainer après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. L'existence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, soumis à irradiation lumineuse, a été prouvée expérimentalement. Les nombres d'onde σ des diverses raies sont empiriquement liés par la relation de Ritz :

$$\sigma_{p\to n} = R_H\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right] \qquad n < p \;\; ; \text{n et p entiers naturels non nuls}$$

I1a - Exprimer la longueur d'onde $\lambda_{p\to n}$ correspondante en fonction de R_H, *n* et *p.*

I1b - Etablir , à partir de la relation de Ritz, l'expression de l'énergie d'un niveau E_n.

I1c - Calculer en J et en eV. l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un tel atome.

I1d- Déterminer les valeurs des longueurs d'onde des première et dernière raies des séries de Lyman (n=1) *;* de Balmer (n=2)*;* de Paschen (n=3) de l'atome d'hydrogène.

I1e - Une cellule photoélectrique contient un élément pour lequel l'énergie d'extraction (énergie minimale à fournir pour lui arracher un électron ou *énergie d'ionisation du solide)* est E_0 = *2,25* eV. Elle est éclairée par un faisceau polychromatique constitué de raies du spectre d'émission de l'hydrogène après excitation de celui-ci par de la lumière blanche.
Identifier toutes les transitions p —> n susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule.

Soumis à un rayonnement de forte énergie, l'atome d'hélium est ionisé à l'état d'ion hydrogénoïde $^4He^+$ dans divers états excités. Les raies les plus intenses du spectre d'émission se caractérisent alors par les longueurs d'onde (en nm) suivantes :

λ_1 = 23,435	λ_2= 23,733	λ_3= 24,303	λ_4= 25,632	λ_5= 30,378
λ_6 = 102,53	λ_7= 108,49	λ_8= 121,52	λ_9= 164,05	λ_{10}= 273,33
λ_{11}= 320,31	λ_{12} = 468,57	λ_{13}= 656,01	λ_{14}= 1 012,4	λ_{15}= 1 863,7.

I2a – rappeler la définition d'une espèce hydrogénoïde .

I2b - Démontrer que le nombre d'onde $\sigma_{p\to n}$ d'une radiation associée à la transition d'un électron d'un niveau énergétique E_p vers un niveau inférieur E_n correspond au moins à la somme de deux autres nombres d'onde caractéristiques, lorsque n et p ne sont pas consécutifs.

I2c- Vérifier que les raies 2 et 7 ne correspondent pas à une transition entre deux niveaux consécutifs .

I2d - Évaluer la constante de Rydberg R_H, de l'ion He^+ sachant que la transition $\sigma_{4\to 3}$ se situe dans le domaine du visible.

I2e – Déterminer la relation entre l'énergie d'un niveau *E_n de l'ion He^+ et celle* d'un niveau de l'atome d'hydrogène.

Données : Constante de Planck : h = 6,626 .10^{-34} Js Célérité de la lumière : C_0= 2,998 .10^8 ms^{-1}
Constante de Rydberg de l'hydrogène R_H = 1,0974 .10^7 m^{-1}

I1a. Par définition le nombre d'onde est égal à l'inverse de la longueur d'onde , on a donc simplement :

$$\frac{1}{\lambda_{p\to n}} = R_H\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right] \quad \text{ou} \quad \lambda_{p\to n} = \frac{n^2p^2}{R_H(p^2-n^2)}$$

I1b. Une raie est associée à une transition entre deux niveaux d'énergie tels que

$$\Delta E_{p\to n} = h\nu = hc\sigma_{p\to n} = \frac{hc}{\lambda_{p\to n}} \quad \text{soit} \quad \Delta E_{p\to n} = hcR_H\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right] \;,$$

or $\Delta E_{p\to n} = E_p - E_n$; on en déduit $E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}$

I1c) l'énergie d'ionisation est l'énergie minimale pour extraire l'électron . Cette énergie s'identifie à la valeur absolue d e l'énergie associée à l'état fondamental :

$E_{ion} = E_\infty - E_{fond} = -\frac{hcR_H}{n_\infty} + \frac{hcR_H}{1^2}$ avec $n_\infty \to \infty$ $\boxed{E_{ion} = hcR_H}$

A.N . **E$_{Ion}$ = 2,179.10^{-18} Joule ou 13,6 eV**

I1d. Les séries de raies correspondent à un meme niveau d'arrivée et d'autre part les première et dernière raies correspondent à la plus petite et à la plus grande longueur d'onde possibles ; soit

D'une façon générale $\sigma_{\infty\to n}$ et $\sigma_{n+1\to n}$

	Lyman	Balmer	Paschen
Niveau d'arrivée	n=1	n=2	n=3
$\sigma_{\infty\to n}$	91,1 nm	364,6 nm	820 nm
$\sigma_{n+1\to n}$	121,5 nm	656,3 nm	1875,2 nm
	UV	Visible	IR

I1e. Une raie d'émission met en jeu une énergie $\Delta E_{p\to n} = \frac{hc}{\lambda_{p\to n}}$

Pour que cette énergie permette d'extraire un électron , elle doit vérifier $\Delta E_{p\to n} > E_0$.

D'autre part la lumière blanche ne peut engendrer que des rayonements dans le domaine du visible ; les raies doivent don appartenir à la série de Balmer , et on a donc n = 2 .

Les valeurs de p doivent alors vérifier $\frac{hc}{\lambda_{p\to 2}} > E_0$, soit $hcR_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2}\right) > E_0$

Ou $\frac{1}{p^2} < \frac{1}{4} - \frac{E_0}{hcR_H}$

A.N . longueur d'onde minimale $\lambda_{p\to 2,\,min} = hC / E_0 = 551$ nm

On trouve les valeurs possibles pour $\boxed{\text{p : 4 , 5 et 6}}$

I2a. Espèce n'ayant qu'un seul électron , le numéro atomique pouvant être différent de 1

2b. Si n et p ne sont pas deux entiers consécutifs , on peut trouver au moins un entier m entre les deux .

Alors $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) + \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2}\right)$

D'où $\sigma_{p\to n} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) + R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2}\right)$

Soit $\boxed{\sigma_{p\to n} = \sigma_{p\to m} + \sigma_{m\to n}}$

I2c. Il faut évaluer pour chaque raie donnée son nombre d'onde , puis calculer $\sigma_i - \sigma_{i+1}$.

Les raies associées à des transitions entre niveaux consécutifs sont celles dont la nombre d'onde ne peut pas s'exprimer en une somme de deux autres : cases grises dans le tableau

i	σ_i (cm^{-1})	$\sigma_i - \sigma_{i+1}$ (cm^{-1})		i	σ_i (cm^{-1})	$\sigma_i - \sigma_{i+1}$ (cm^{-1})
1	426712	5358 ≈ σ_{15}		9	60 957	24371
2	421354	9882 ≈ σ_{14}		10	36586	5366 ≈ σ_{15}
3	411472	21332 ≈ σ_{12}		11	31 220	9878 ≈ σ_{14}
4	390140	60 950 ≈ σ_9		12	21 342	6098
5	329 190	231258		13	15244	5366 ≈ σ_{15}

6	97932	5758 ≈ σ15		14	9878	4512
7	92174	9883 ≈ σ14		15	5366	
8	82291	20334≈ σ12				

Parmi les raies déterminées ci-dessus , celle qui appartient au domaine du visible est la n° 12 .

On a donc $\sigma_{4\to3} = \sigma_{12} = 21\ 342\ cm^{-1}$

Or $\sigma_{4\to3} = R_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ d'où $\boxed{R_{He} = 4{,}390\ .\ 10^{-7}\ m^{-1}}$

I2e On a $R_{He} / R_H = 4$; on en déduit que

$E_n(He) = -\frac{hcR_{He}}{n^2} = -\frac{4hcR_H}{n^2}$ soit $E_n (He) = 4\ E_n (H)$, c'est-à-dire

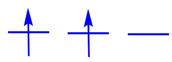
$\boxed{\mathbf{E_n (He) = Z_{He}^2\ E_n(H)}}$

Q 2 : Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires .
1. Quelles sont les structures électroniques possibles pour cet élément ?
2. Quel est le symbole de cet élément sachant qu'il appartient à la période du lithium (Z = 3) et à la même colonne que l'étain (Z = 50) ?

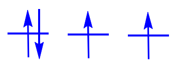
Z< 18 = Z (Ar) : l'élément se trouve sur les 3 premières périodes .

2 électrons célibataires : 2 électrons dans la meme sous couche , il ne peut donc s'agir que de la sous couche p . L'élément doit appartenir au bloc p et donc à la deuxième ou troisième période.

Plus précisément , on ne peut observer pour la dernière sous couche remplie que les deux cas de figure suivant :



np^2



np^4

On en déduit les structures électroniques de l'élément

2ème période : n = 2	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	(C, Z=6)	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	(O, Z=8)
3ème période : n = 3	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2s^2\ 2p^2$	(Si ,Z=14)	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$	(S , Z = 16))

2.Li: 2ème période

Pour l'étain la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit :

$1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$ ou $[_{36}Kr]\ 5s^2\ 4d^{10} 5p^2$

Couche de valence : $5s^2\ 5p^2$

L'élément cherché doit présenter la même structure de valence que l'étain (même colonne)

Conclusion : il s'agit du $\boxed{\text{carbone}}$.

Q3 : Pour l'élément rhodium , la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit : [Kr] $5s^1 4d^8$.

Déterminer sa position dans la classification périodique puis son numéro atomique

Déterminer le numéro atomique de l'élément situé au dessus et au dessous de lui dans la classification périodique .

Préciser les nombres quantiques permettant de caractériser les orbitales et les électrons de valence .

Préciser le nombre d'électrons non appariés

Les ions les plus stables du rhodium sont Rh^+ et Rh^{3+} : préciser leur configuration électronique dans l'état fondamental

La position dans la classification se déduit de la structure de la couche de valence obtenue en appliquant la règle de Kleschkowski , c'est-à-dire [Kr] $5s^2 4d^7$
Le rhodium est donc sur la $5^{ème}$ période et la $7^{ème}$ colonne du bloc d , soit

$$\boxed{5^{ème} \text{ période} - 9^{ème} \text{ colonne}}$$

Pour le rhodium $Z = 36 + 1 + 8 = 45$
Elément au dessus de lui : $45 - 18 =$ **27** Elément au dessous de lui : $45 + 18 + 14 =$ **77**
Electrons de valence : $5s^1$: $n = 5$, $l=0$, $m=0$, $m_s = ½$
$4d^8$ $n = 4$, $l = 2$, $m_s = -2 , -1 , 0 , 1 , 2$, 5 électrons à ½ et 3 électrons à -1/2

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

Nombre d'électrons non appariés : 3

Configuration électronique des ions : elle se déduit de celle de l'atome Rh^+ : [Kr] $4d^8$ Rh^{3+} : [Kr] $4d^6$

Q4 : déterminer le nombre d'électrons de valence du mercure (Hg , Z = 80)
….Il faut écrire la configuration électronique dans l'état fondamental…
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$ ou $\mathbf{[_{54}Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}}$
$n_{max} = 2$: $\boxed{\text{2 électrons de valence } (6s^2)}$