

TD de chimie générale (Atomistique)

Série 2

Exercice 1 :

1- a. Bohr a repris le modèle de Rutherford (mouvement circulaire uniforme) et il formulé 2 postulats :

- Les électrons ne gravitent autour du noyau que sur un nombre discret d'orbites stationnaires
- Le moment cinétique orbital de l'électron est quantifié :

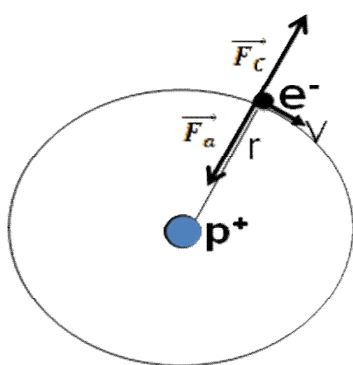
$$|\vec{L}| = |\vec{r} \wedge \vec{p}| = |\vec{r} \wedge m_e \vec{V}| = r m_e V \sin(\vec{r}, \vec{v})$$

$$\text{Or, } (\vec{r}, \vec{v}) = \frac{\pi}{2} \text{ et } \sin(\vec{r}, \vec{v}) = 1 \Rightarrow |\vec{L}| = r m_e V$$

$$|\vec{L}| = m_e V r = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}$$

(n : entier positif)

L'équilibre dynamique se traduit par la compensation de deux forces :



- Une force d'attraction électrostatique :

$$|\vec{F}_a| = \frac{Z |e| |-e|}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- Une force centrifuge dû au mouvement circulaire uniforme :

$$|\vec{F}_c| = \frac{m_e V^2}{r}$$

Les deux forces sont radiales et de directions opposées. Donc l'équilibre de l'électron sur sa trajectoire se traduit par :

$$|\vec{F}_c| = |\vec{F}_a| \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e V^2}{r}$$

$$\boxed{m_e V^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}} \quad (1)$$

Postulat de Bohr :

$$\boxed{m_e V r = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow m_e V^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e r^2}} \quad (2)$$

De (1) et (2), on obtient :

$$n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Donc :

$$n^2 \frac{h^2}{\pi m_e r} = \frac{Ze^2}{\epsilon_0} \Rightarrow n^2 h^2 \epsilon_0 = Ze^2 \pi m_e r$$

Finalement :

$$\boxed{r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{Z \pi m_e e^2} n^2}$$

r_n est le rayon de l'orbite de rang n .

b. Expression de l'énergie totale : $E_T = E_p + E_c$

A partir de (1), on a :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e V^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

✕ *Calcul de l'énergie potentielle E_p :*

L'énergie potentielle E_p est due à la position de l'électron dans le champ électrique du noyau.

$$E_p = \int_r^\infty F_a \cdot dr = \int_r^\infty - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} dr$$

à l' ∞ $E_p = 0$, donc :

$$E_p = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Donc l'énergie totale est de l'électron est :

$$E_T = E_p + E_c = - \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

En portant l'expression de r_n dans celle de l'énergie totale, on obtient :

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

En dépend de n , donc elle est discontinue ou quantifiée.

Dans le S.I

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{1}{n^2} (J) = -13,6 \frac{1}{n^2} (eV)$$

c. Relation entre l'énergie cinétique et l'énergie totale :

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

2- Pour H ($Z=1$)

$$\Rightarrow E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} (eV)$$

$$n = 1 \rightarrow E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$n = 2 \rightarrow E_2 = -3,4 \text{ eV}$$

$$n = 3 \rightarrow E_3 = -1,51 \text{ eV}$$

$$n = 4 \rightarrow E_4 = -0,85 \text{ eV}$$

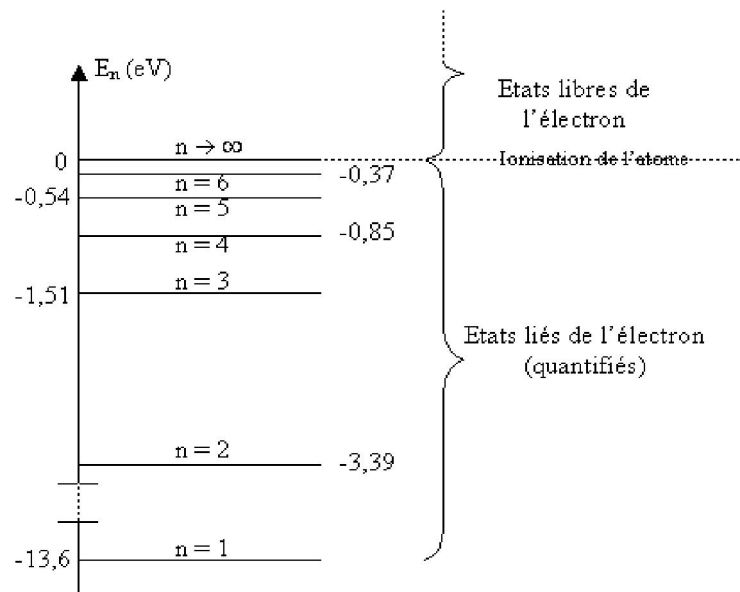
$$n = 5 \rightarrow E_5 = -0,54 \text{ eV}$$

$$n = 6 \rightarrow E_6 = -0,38 \text{ eV}$$

.

.

$$n = \infty \rightarrow E_\infty = 0 \text{ eV}$$



3- Passage de l'état fondamentale ($n=1$) au 1^{er} état excité ($n=2$) : $\Delta E = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$.

4-

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

$$\text{AN : } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}, \Delta E = 10,2 \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}, (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}), h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\lambda = 1,215 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1215 \text{ \AA} \text{ (UV)}$$

5- Valeurs des quatre premières énergies d'excitation :

$$1^{\text{ère}} \text{ excitation : } \Delta E = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV.} \quad 3^{\text{ème}} \text{ excitation : } \Delta E = E_4 - E_1 = 12,76 \text{ eV.}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ excitation : } \Delta E = E_3 - E_1 = 12,10 \text{ eV.} \quad 4^{\text{ème}} \text{ excitation : } \Delta E = E_5 - E_1 = 13,07 \text{ eV.}$$

Energie d'ionisation est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome pris à l'état gazeux.

$$EI = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$$

Exercice 2 :

1- Série : ensemble des raies qui correspondent au retour sur un même niveau n

Lyman : n = 1 - Balmer : n = 2 - Paschen : n = 3 - Brackett : n = 4 - Pfund : n = 5

2- Les deux raies limites de chaque série correspondent au passage $\infty \rightarrow n$ et au passage $n + 1 \rightarrow n$

3- Passage de ∞ à n :

$$1 / \lambda_1 = R_H (1/n^2 - 1/\infty^2) = R_H / n^2$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = n^2 / R_H$$

Passage de n + 1 à n :

$$1 / \lambda_2 = R_H (1/n^2 - 1/(n+1)^2) = R_H [(n+1)^2 - n^2] / [n^2 (n+1)^2]$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = n^2 (n+1)^2 / [(2n+1) R_H]$$

4-

| Série | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) |
|--------------------|-------------------|------------------|
| Lyman (n = 1) | 91 | 121 |
| Balmer (n = 2) | 365 | 656 |
| Paschen (n = 3) | 820 | 1875 |
| Brackett (n = 4) | 1458 | 4051 |
| Pfund (n = 5) | 2278 | 7409 |

Remarque :

Les séries sont de plus en plus étalées et on observe un chevauchement des n = 4.

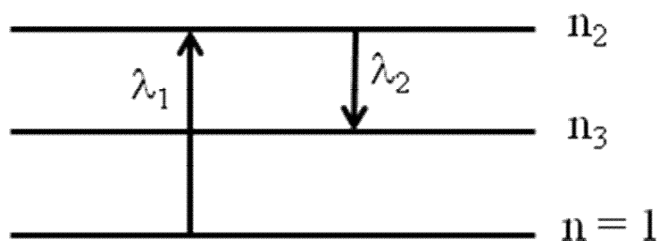
On finit donc pour n élevé par obtenir un spectre quasi continu.

Pour certains atomes émettant dans le visible, on pourra donc obtenir une lumière pratiquement blanche, d'où l'utilisation pour l'éclairage "au néon".

5-

| Série | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) | domaine |
|---------|-------------------|------------------|--------------|
| Lyman | 91 | 121 | Ultraviolet |
| Balmer | 365 | 656 | UV / visible |
| Paschen | 820 | 1875 | Infrarouge |
| Bracket | 1458 | 4051 | Infrarouge |
| Pfund | 2278 | 7409 | Infrarouge |

Exercice 3 :



D'après la formule de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m > n$$

Absorption :

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

$$1 - \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{\lambda_1 R_H} = \frac{1}{97,28 \cdot 10^{-9} \times 10967776} = 0,9372$$

$$\frac{1}{n_2^2} = 1 - 0,9372 \rightarrow n_2 = 4$$

Emission :

$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H \left(\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{\lambda_2 R_H} + \frac{1}{16} = \frac{1}{1879 \times 10^{-9} \times 10967776} + \frac{1}{16} \rightarrow n_3 = 3$$

L'électron sera au niveau $n = 3$

Exercice 4 :

1- $\text{He}^+ (Z=2)$

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -13,6 \frac{4}{n^2} = \frac{-54,4}{n^2} (\text{eV})$$

Donc l'énergie d'ionisation est :

$$EI_{\text{He}^{2+}} = E_{\infty} - E_1 = 0 + 54,4 = 54,4 \text{ eV}$$

$\text{Li}^{2+} (Z=3)$

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -13,6 \frac{9}{n^2} = \frac{-122,4}{n^2} (\text{eV})$$

$$EI_{\text{Li}^{2+}} = E_{\infty} - E_1 = 0 + 122,4 = 122,4 \text{ eV}$$

$\text{Be}^{3+} (Z=4)$

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -13,6 \frac{16}{n^2} = \frac{-217,6}{n^2} (\text{eV})$$

$$EI_{\text{Be}^{3+}} = E_{\infty} - E_1 = 0 + 217,6 = 217,6 \text{ eV}$$

2- Balmer : Retour à $n = 2$

Les raies limites sont de l'infini à 2 et de 3 à 2

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = E_2 - E_3 = \frac{-54,4}{4} + \frac{54,4}{9} = -7,556 \text{ eV} = -1,21 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -h\nu = \frac{-hc}{\lambda} \text{ (émission)}$$

$$\lambda = \frac{-hc}{\Delta E} = 164,3 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{\infty \rightarrow 2} = E_2 - E_{\infty} = \frac{-54,4}{4} = -13,6 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{-hc}{\Delta E} = 91,3 \text{ nm}$$