

**Exercice III-17 : 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 ( $^1\text{H}$ ) et son isotope naturel, le deutérium D ( $^2\text{H}$ ).

$I_H$	656,11	486,01	433,94	410,07	Données à titre indicatif
$I_D$	655,93	485,88	433,82	409,96	Données pour le <b>1-b</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  $s_{1s} = 0,30$ , calculer  $A$  en eV.
- c- Les tables de données chimiques nous donnent :  $A = 70 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$ . 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 ?

**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 :

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

avec  $j > i$  nombres entiers naturels non-nuls

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

$$\text{soit } \frac{1}{\lambda_{j \rightarrow i}} = -\frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \times \left( \frac{1}{j^2} - \frac{1}{i^2} \right)$$

On en déduit donc la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène :  $R_H =$

$$\frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 1,09402 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 10940 \text{ mm}^{-1}$$

A partir des valeurs de longueurs d'onde donnée, on en déduit une valeur expérimentale de la constante de Rydberg :

$$R_H = \left[ \lambda_{j \rightarrow 2} \times \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{j^2} \right) \right]^{-1} \text{ avec } \lambda \text{ en cm}$$

n	3	4	5	6
$\lambda$ en cm	$656,11 \cdot 10^{-7}$	$486,01 \cdot 10^{-7}$	$433,94 \cdot 10^{-7}$	$410,07 \cdot 10^{-7}$
$R_H$	109738	109737	109736	109737

Soit une valeur de la constante de Rydberg moyenne de  $109737 \text{ cm}^{-1}$  ou  $10974 \text{ mm}^{-1}$

soit 0,3% d'erreur

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

$$\frac{1}{\lambda_{j \rightarrow 2}} = -\frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \times \left( \frac{1}{j^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$