

Comment utiliser cette fiche : Ceci n'est pas un résumé de cours. C'est un **accélérateur de résolution**. Chaque section répond à : « *Quel réflexe avoir en voyant ce type de question ?* » Lisez-la la veille de l'examen, refaites les exercices, et gardez les formules-éclairs en mémoire.

1 Les outils de calcul universels

1.1 Travailler en électron-volt (eV)

Constante	Valeur
1 eV	$1,602 \times 10^{-19}$ J
h	$4,136 \times 10^{-15}$ eV·s ou $6,626 \times 10^{-34}$ J·s
hc	1240 eV·nm ou 12400 eV·Å
R_H	$1,097 \times 10^7$ m ⁻¹
a_0 (rayon de Bohr)	$0,53 \text{ Å} = 5,3 \times 10^{-11}$ m

❖ **Astuce : Le réflexe 1240 :** Dès qu'une question mélange énergie (eV) et longueur d'onde (nm), écrivez :

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{\Delta E(\text{eV})} \quad \Delta E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

Exemple : Un photon de 3,40 eV a une longueur d'onde $\lambda = 1240/3,40 = 365$ nm.

❖ **Attention :** $hc = 1240$ fonctionne Uniquement si ΔE est en eV et λ en nm.

2 Niveaux d'énergie de l'hydrogène (Bohr)

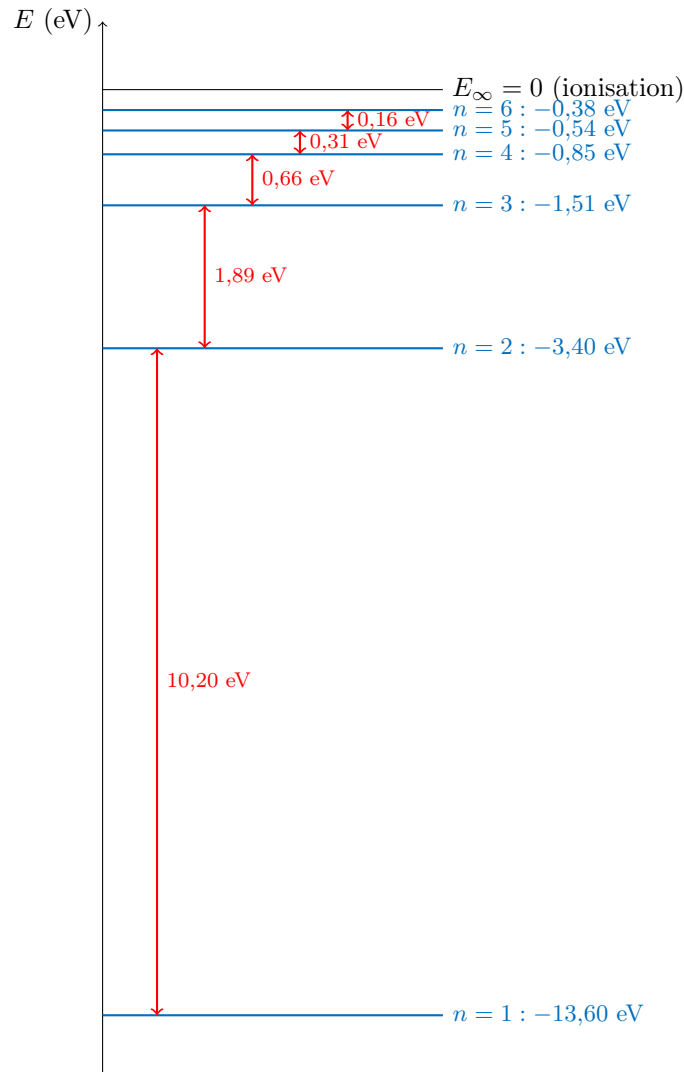
2.1 La formule-mère

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \quad (\text{eV}), \quad r_n = a_0 \cdot n^2 = 0,53 \cdot n^2 \quad (\text{Å})$$

Avec : $\mathcal{R}$: énergie de Rydberg a_0 : rayon de Bohr

n	E_n (eV)	Écart avec le niveau précédent
1	-13,60	—
2	-3,40	10,20 eV
3	-1,51	1,89 eV
4	-0,85	0,66 eV
5	-0,54	0,31 eV
∞	0	—

❖ **Astuce :** Les niveaux **s'écrasent** vers le haut. Plus n est grand, plus l'écart avec le niveau suivant est petit. C'est pour cela que les raies spectrales se resserrent près de la limite de série.



2.2 Énergie d'ionisation

$$E_{\text{ion}} = E_\infty - E_1 = 0 - (-13.6) = +13.6 \text{ eV}$$

❖ **Attention :** Ne confondez pas E_1 et E_{ion} ! ($|E_{\text{ion}}| = |E_1|$).

- $E_1 = -13.6 \text{ eV}$: c'est l'**énergie de l'état fondamental** de l'atome d'hydrogène.
 - Elle est **négative** car l'électron est **lié** au noyau.
 - L'électron est dans un **puits de potentiel** : il faut lui fournir de l'énergie pour l'en arracher.
 - Plus l'énergie est négative, plus l'état est **stable**.
- $E_{\text{ion}} = +13.6 \text{ eV}$: c'est l'**énergie d'ionisation**.
 - Elle est **positive** car c'est l'énergie qu'il faut **fournir** à l'atome pour arracher l'électron.
 - C'est le **travail** qu'il faut effectuer contre l'attraction électrostatique du noyau.
 - Une fois ionisé, l'électron est libre : $E_\infty = 0 \text{ eV}$.

Relation entre les deux :

$$E_{\text{ion}} = |E_1| = 13.6 \text{ eV}$$

Grandeur	Symbole	Valeur	Signe
Énergie de l'état fondamental	E_1	-13.6 eV	Négative (état lié)
Énergie d'ionisation	E_{ion}	$+13.6 \text{ eV}$	Positive (énergie à fournir)

3 Les séries spectrales

3.1 La notation p et n :

Le piège classique : La formule de Rydberg utilise n_1 et n_2 . On se trompe tout le temps.

La solution : Utilisez p (niveau final, **fixe** pour la série) et n (niveau initial, **variable**).

— p : indice de la série (niveau d'arrivée). $p = 1$ (Lyman), 2 (Balmer), 3 (Paschen)...

— n : indice de la raie (niveau de départ). $n = p + 1, p + 2, p + 3, \dots$

Une transition s'écrit : $\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{p}$ avec $\mathbf{n} > \mathbf{p}$ toujours.

Série	p	Domaine	λ_∞ (nm)	λ_i (nm)
Lyman	1	UV	91	121
Balmer	2	Visible	364	656
Paschen	3	IR proche	820	1875
Brackett	4	IR	1458	4051
Pfund	5	IR lointain	2278	7460

❖ **Astuce :** Mnémonique : **LBPBP** ou en une phrase comme "Les Bons Professeurs Bégaiant Pas", qui correspond à cet enchainement des series : (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund).

3.2 Les pièges classiques sur les séries spectrales

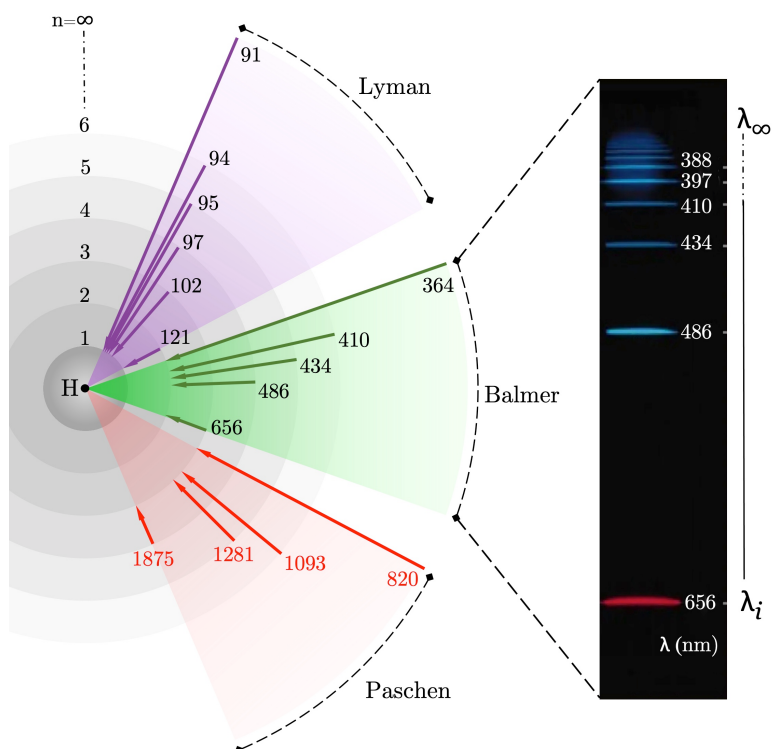


FIGURE 1 – Séries spectrales de l'atome d'hydrogène et leur spectre associé.

Pour décoder sans erreur cette figure des séries spectrales de l'hydrogène, il est impératif de comprendre que les adjectifs « supérieur » et « inférieur » ne se réfèrent jamais à la valeur de la longueur d'onde, mais à l'écart énergétique des niveaux de l'atome.

Regardez la série de Balmer (en vert) sur le schéma :

n	Transition	Nom	λ (nm)
3	$3 \rightarrow 2$	H_α (1ère raie, λ_i)	656,3
4	$4 \rightarrow 2$	H_β	486,1
5	$5 \rightarrow 2$	H_γ	434,0
6	$6 \rightarrow 2$	H_δ	410,2
∞	$\infty \rightarrow 2$	Limite (λ_∞)	364,6

— **La raie limite inférieure λ_i (ou raie fondamentale) :**

C'est la première raie de la série, celle qui possède la plus grande longueur d'onde et donc la plus petite énergie.

Concrètement : l'électron effectue le saut le plus court possible pour la série : il part du **premier niveau excité** ($n = p + 1$) et retombe sur le niveau de base de la série ($n = p$). C'est la transition qui demande le **moins d'énergie**.

Exemple pour Balmer ($p = 2$) : la raie $\lambda_i = 656$ nm correspond à la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$ (la fameuse raie rouge visible dans le spectre de l'hydrogène).

À retenir : c'est la raie la **plus éloignée** de la zone d'ionisation.

— **La raie limite supérieure λ_∞ (ou limite de série) :**

C'est la fin de la série, la raie qui possède la plus petite longueur d'onde et donc la plus grande énergie.

Concrètement : l'électron provient du **niveau d'énergie le plus élevé** ($n = \infty$, l'état d'ionisation) et retombe sur le niveau de base de la série ($n = p$). C'est la transition la **plus énergétique** de la série.

Exemple pour Balmer ($p = 2$) : $\lambda_\infty = 364$ nm. C'est la limite où les raies se resserrent tellement qu'elles **fusionnent** avant d'entrer dans la zone d'ionisation.

À retenir : c'est l'énergie **maximale** que l'électron peut absorber **sans** être éjecté de l'atome pour cette série.

Mathématiquement, on retiendra que $\lambda_\infty < \lambda_i$. Pour éviter tout piège du vocabulaire, il faut donc distinguer la nature de la transition et l'aspect du spectre :

- La « **limite supérieure** » (λ_∞) est la limite **de fin de série** (où les raies se resserrent et fusionnent en entrant dans la **zone d'ionisation**).
- La « **limite inférieure** » (λ_i) est la **première raie** de la série (la plus éloignée de la zone d'ionisation).

Attention aux pièges linguistiques

Piège n°1 : « supérieure » ne signifie pas « plus grande »

Comprendre le vocabulaire

<u>Raie limite supérieure</u>	$\Longleftrightarrow \lambda_\infty$	<u>Raie limite inférieure</u>	$\Longleftrightarrow \lambda_i$
l'électron provient du niveau ∞ (le niveau supérieur)		l'électron provient du niveau $p + 1$ (le premier niveau excité)	

- La « **Longueur d'onde limite supérieure** » (λ_i) est la **première raie** de la série. C'est la **valeur la plus grande** en longueur d'onde dans la série ($\lambda_i > \lambda_\infty$).
- La « **Longueur d'onde limite inférieure** » (λ_∞) est la limite **de fin de série**. C'est la **valeur la plus petite** en longueur d'onde dans la série ($\lambda_\infty < \lambda_i$).

Piège n°2 : « Longueur d'onde limite » et « Raie limite »

<u>Longueur d'onde limite inférieure</u> = λ_∞	<u>Longueur d'onde limite supérieure</u> = λ_i
correspond à la fin de la série ($\infty \rightarrow p$)	correspond à la première raie ($p + 1 \rightarrow p$)

3.3 Les formules inédites avec p et n

Grandeur	Formule
Rydberg généralisée	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$
Limite de série ($\infty \rightarrow p$)	$\lambda_\infty = \frac{p^2}{R_H}$
Première raie ($p+1 \rightarrow p$)	$\lambda_i = \frac{p^2(p+1)^2}{R_H(2p+1)} = \lambda_\infty \cdot \frac{(p+1)^2}{2p+1}$
Rapport invariant	$\frac{\lambda_i}{\lambda_\infty} = \frac{(p+1)^2}{2p+1}$

❖ **Astuce : La formule Clé :**

$$\lambda = \frac{\lambda_\infty}{1 - \left(\frac{p}{n}\right)^2}$$

Elle permet de trouver n en deux lignes quand on connaît λ et p . C'est un gain de temps précieux en examen

4 Hydrogéoïdes : la règle du Z^2

$$E_n(Z) = Z^2 \times E_n(\text{H}) \quad \lambda(Z) = \frac{\lambda(\text{H})}{Z^2} \quad r_n(Z) = \frac{r_n(\text{H})}{Z}$$

Ion	Z	E_1 (eV)	r_1
H	1	-13,6	a_0
He ⁺	2	-54,4	$a_0/2$
Li ²⁺	3	-122,4	$a_0/3$
Be ³⁺	4	-217,6	$a_0/4$

❖ **Astuce : Vérification éclair :** Pour un hydrogéoïde, λ est TOUJOURS divisée par Z^2 .
Si $\lambda(\text{H}) = 656 \text{ nm}$, alors $\lambda(\text{He}^+) = 656/4 = 164 \text{ nm}$, $\lambda(\text{Li}^{2+}) = 656/9 = 72,9 \text{ nm}$.

❖ **Attention :** Pour He⁺, $Z = 2$ (pas 1). Pour Li²⁺, $Z = 3$. Le facteur Z^2 est l'erreur d'étourderie n°1 en examen.

5 Modèle de Slater : le blindage

5.1 L'algorithme de calcul de σ

À savoir : Question 1 : L'électron étudié est-il dans un groupe s ou p ou d ou f ?

Cas s ou p

1. Même groupe : 0,35 par électron (sauf 0,30 pour $1s$)
2. Groupe $n-1$: 0,85 par électron
3. Groupes $\leq n-2$: 1,00 par électron
4. Groupes supérieurs ($> n$) : 0

Cas d ou f

1. Même groupe (d ou f) : 0,35 par électron
2. Tous les autres groupes internes : 1,00 par électron
3. Groupes supérieurs : 0

$$Z^* = Z - \sigma$$

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

5.2 Énergie dans le modèle de Slater

$$E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \quad \text{eV}$$

5.3 Le casse-tête : remplissage et ionisation

Propriété	Ordre	Raison
Remplissage	$4s \rightarrow 3d$	Règle de Klechkowski ($n + l$ de : $4s$ est $4 + 0 = 4$, de $3d$ est $3 + 2 = 5$)
Ionisation	$4s \rightarrow 3d$	Dans l'atome construit, l'électron $4s$ a un Z^* plus faible (3,75) que l'électron $3d$ (6,25). Il est moins lié : il part en premier.

À savoir : L'ordre est le même ($4s$ avant $3d$), mais pour des **raisons différentes**. C'est un piège classique.

5.4 Rayon atomique par Slater (le pont Bohr-Slater)

$$r_{\text{atom}} \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} \times a_0$$

Exemple : Na ($Z^* = 2,20$, $n^* = 3$) : $r \approx \frac{9}{2,20} \times 53 \approx 217 \text{ pm}$ (exp. : 186 pm). La tendance est respectée.

6 Transitions fréquentes à connaître par cœur

Transition	ΔE (eV)	λ (nm)
$2 \rightarrow 1$ (Lyman α)	10,20	121,6
$3 \rightarrow 1$	12,09	102,6
$3 \rightarrow 2$ (Balmer α)	1,89	656,3
$4 \rightarrow 2$ (Balmer β)	2,55	486,0
$4 \rightarrow 3$ (Paschen α)	0,66	1875

❖ **Astuce :** Ces valeurs servent de **points de repère** pour vérifier vos calculs en 2 secondes. Si vous trouvez 500 nm pour Lyman α , il y a une erreur.

7 Nombre de raies et ordres de grandeur

N_{max} : Nombre maximal de raies visibles depuis un niveau n

$$N_{\text{max}} = (n-1) + (n-2) + \dots + 2 + 1 = \sum_{k=1}^{n-1} k = \frac{n(n-1)}{2}$$

Pourquoi cette formule ?

Imaginez que l'atome possède n niveaux d'énergie (du niveau 1 jusqu'au niveau n). Pour créer une raie spectrale, il faut choisir deux niveaux différents (un niveau de départ et un niveau d'arrivée).

Le nombre total de paires de niveaux possibles est donné par :

$$N_{\text{max}} = \frac{n \times (n-1)}{2}$$

À quoi sert cette formule ?

Cette formule est un **gain de temps monumental en examen** pour deux raisons :

- Elle permet de connaître instantanément le nombre total de raies qui seront émises.

- Elle sert à **valider vos calculs**. Si vous avez trouvé 3 raies pour un atome excité au niveau $n = 4$, et que la formule vous donne $N_{\max} = 6$, vous avez forcément oublié des transitions !

Le piège à éviter :

La formule donne le **nombre maximal** de raies **émises** lors de la désexcitation complète vers le niveau $n = 1$. Ne confondez pas cela avec le nombre de raies d'une **série précise** (comme Balmer, qui ne contient que les transitions vers $n = 2$).

Exemples chiffrés pour vos exercices avec les deux méthodes :

n	Somme $\sum_{k=1}^{n-1} k$	Formule $\frac{n(n-1)}{2}$	$N_{\max}$
2	1	$\frac{2 \times 1}{2}$	1
3	2 + 1	$\frac{3 \times 2}{2}$	3
4	3 + 2 + 1	$\frac{4 \times 3}{2}$	6
5	4 + 3 + 2 + 1	$\frac{5 \times 4}{2}$	10
6	5 + 4 + 3 + 2 + 1	$\frac{6 \times 5}{2}$	15
7	6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1	$\frac{7 \times 6}{2}$	21

Les domaines spectraux :

Ce deuxième tableau permet de savoir si une raie est visible à l'œil nu ou non.

Domaine spectral	Longueur d'onde λ
Rayons X	< 10 nm
Ultraviolet (UV)	10 – 400 nm
Visible	400 – 800 nm
Infrarouge (IR)	> 800 nm

Exemple d'application combinée : Si un atome est excité au niveau $n = 5$, il peut émettre 10 raies au total. Grâce au tableau des domaines spectraux, l'étudiant sait que seules les raies de la série de Balmer (comprises entre 400 et 800 nm) seront visibles à l'œil nu.

Fin de la fiche — Bonne révision et bon courage !
