

Exercices – Structure de la matière

SM1

■ Constitution de l'atome

Ex-SM1.1 Masse atomique [C2/15]

Le kilogramme est une unité qui n'est pas adaptée à l'ordre de grandeur des masses des atomes. En physique atomique, on préfère utiliser l'unité de masse atomique (*u.m.a.*) qui est égale à 1/12 de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone.

- 1) Calculer la valeur de l'unité de masse atomique.
- 2) Exprimer la masse d'un proton, d'un neutron et d'un électron en *u.m.a.*

Données : masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; masse du neutron : $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; masse de l'électron : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- 3) En déduire qu'un isotope ${}_Z^A X$ a une masse molaire $M \simeq A \text{ g.mol}^{-1}$.

Rép : 1) $1 \text{ u.m.a.} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

2) $m_p = 1,007 \text{ u.m.a.}$; $m_n = 1,009 \text{ u.m.a.}$; $m_e = 5,485 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a.}$

Ex-SM1.2 Modèle de la goutte liquide [C1/5, 34]

Soit l'atome de carbone ${}_{6}^{12}C$:

- 1) Préciser son nombre d'électrons, de protons, de neutrons.
- 2) On admet que le noyau, supposé sphérique, a un rayon obéissant à la loi empirique : $R = \sqrt{2}A^{\frac{1}{3}}$ (en fermis). Sa masse est $m = 1,992 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Calculer son rayon R , sa masse volumique μ et sa densité d , puis sa charge volumique (ou densité volumique de charge) ρ .
- 3) En supposant que le noyau d'uranium vérifie la même loi, calculer le rayon et la masse volumique du noyau ${}_{92}^{238}U$.

Rép : 2) $R = 3,24 \cdot 10^{-15} \text{ m}$; $\mu = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ kg.m}^{-3}$; $d = 1,4 \cdot 10^{14}$; $\rho = 6,75 \cdot 10^{24} \text{ C.m}^{-3}$

3) $R = 8,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

■ Électronégativité

SM1

Ex-SM1.3 Électronégativité des halogènes [C3/12]

Les énergies de première ionisation et d'attachement électronique des atomes des trois premiers halogènes sont indiquées dans le tableau ci-contre :

- 1) Calculer l'électronégativité de Mulliken de ces trois atomes d'halogènes.

2) Comparer les valeurs d'électronégativité de ces halogènes et indiquer si l'évolution observée est en accord avec le sens d'évolution général dans la classification périodique.

Rép : 1) Attention : ne pas confondre $\mathcal{E}_{\text{att},1}$ et AE ! L'application de la définition (\rightarrow Cf Cours) donne : $\chi_M(F) = k_M \cdot 10,35$; $\chi_M(Cl) = k_M \cdot 8,5$; $\chi_M(Br) = k_M \cdot 7,8$.

Halogène	Fluor	Chlore	Brome
Z	9	17	35
$\mathcal{E}_{i,1}$ (en eV)	17,4	13	11,8
$\mathcal{E}_{\text{att},1}$ (en eV)	-3,3	-4	-3,8

Ex-SM1.4 Oxydes basiques [C3/13]

- 1) Citer (noms et symboles) les représentants de la famille des alcalins.
- 2) Le sodium métallique $Na_{(s)}$ réagit sur l'eau pour former l'ion Na^+ selon la réaction d'équation $Na_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + HO^- + \frac{1}{2}H_{2(g)}$

Écrire l'équation de la réaction du lithium métallique sur l'eau.

- 3) Écrire l'équation de la réaction du magnésium métallique $Mg_{(s)}$ sur l'eau, sachant que le magnésium est l'élément suivant le sodium dans la classification périodique.

Comment s'appelle la famille à laquelle appartient le magnésium ?

- 4) Par calcination des solutions précédentes, on obtient les oxydes $Li_2O_{(s)}$, $Na_2O_{(s)}$ et $MgO_{(s)}$ qui, mis en contact avec de l'eau, libèrent des cations métalliques et des ions HO^- . Inversement, les solutions aqueuses de trioxyde de soufre SO_3 sont acides (responsables de la formation de

pluies acides).

Indiquer comment évolue la différence d'électronégativité entre chacun des atomes de la 3^e période *Na*, *Mg*, *S* (colonne 16) et l'atome d'oxygène (2^e période, colonne 16).

En déduire un classement des oxydes précédents depuis le plus fortement ionique à celui qui l'est le moins. Lier ce caractère ionique à leur comportement acido-basique.

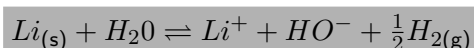
Solution Ex-SM1.4

1)

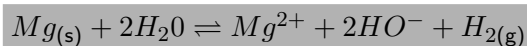
◇ **Définition** : La famille des **alcalins** comprend le lithium *Li*, le sodium *Na* et le potassium *K* – puis le rubidium *Rb*, le césium *Cs* et le francium *Fr*.

2) Le lithium est, tout comme le sodium, membre de la famille des alcalins.

Il réagit donc avec l'eau selon



3) Le magnésium forme facilement des ions Mg^{2+} . L'équation de réaction fera donc intervenir deux molécules d'eau, deux ions hydroxyde HO^- et une molécule de dihydrogène :



Le magnésium appartient à la famille des « alcalino-terreux ».

◇ **Définition** : La famille des **alcalino-terreux** comprend le béryllium *Be*, le magnésium *Mg* et le calcium *Ca* – puis le strontium *Sr*, le baryum *Ba* et le radium *Ra*.

3)

Une **liaison** $A-B$ sera d'autant plus **ionique** que la différence d'électronégativité $|\chi(A) - \chi(B)|$ entre les atomes A et B sera grande.

A la limite, si $\chi(A) \ll \chi(B)$, la liaison $A-B$ est totalement ionique, du type : $A^{p+} \dots B^{p-}$

Les atomes de *Na*, *Mg* et *S* appartiennent tous à la 3^e période de la classification périodique et sont situés dans les colonnes 1, 2 et 16. L'électronégativité augmentant lorsqu'on se déplace de gauche à droite de la classification périodique, on a donc : $\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S)$ De plus, l'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de bas en haut dans la classification périodique. L'oxygène étant situé directement au-dessus du soufre dans la classification périodique, son électronégativité est donc plus élevée.

On a alors l'ordre d'électronégativité suivant : $\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S) < \chi(O)$.

La différence d'électronégativité diminue donc lorsqu'on passe du couple $Na-O$ au couple $Mg-O$ puis au couple $S-O$:

$$|\chi(Na) - \chi(O)| > |\chi(Mg) - \chi(O)| > |\chi(S) - \chi(O)|$$

L'oxyde de sodium Na_2O est donc très ionique, suivi de l'oxyde de magnésium MgO alors que le trioxyde de soufre SO_3 sera le moins ionique des ces trois oxydes.

Plus un oxyde est ionique et plus il libère facilement (lorsqu'on le place en solution) le dianion O^{2-} qui réagit avec l'eau selon la réaction : $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HO^-$.

Un oxyde est d'autant plus basique qu'il est ionique.

On retrouve les résultats établis en **TP-cours** : Un oxyde est d'autant plus basique que l'atome lié à l'oxygène est à gauche de la classification périodique. Inversement, les oxydes des atomes situés à droite de la classification périodique ont un caractère plutôt acide.

■ Configuration électronique

Ex-SM2.1 Classification périodique [C14/27; C7/111]

- 1) Quel est le nombre maximal d'orbitales atomiques d'une sous-couche s , p , d et f ? En déduire le nombre d'électrons maximal sur une sous-couche s , p , d et f – puis sur une couche n .
- 2) Justifier le nombre de colonnes des blocs s , p , d et f du tableau périodique.

Ex-SM2.2 Atomes (1) [C10/18]

- 1) Préciser la configuration électronique des atomes ${}_5B$, ${}_6C$, ${}_7N$, ${}_8O$, ${}_9F$ et ${}_{10}Ne$. Faire apparaître les électrons de la couche de valence.
- 2) Représenter schématiquement les électrons sur les niveaux d'énergie.

Ex-SM2.3 Atomes (2) [C10/18]

Donner la configuration électronique des atomes ${}_{19}K$, ${}_{40}Zr$ et ${}_{71}Lu$. Pour chacun de ces atomes, on précisera les électrons de valence ainsi que les électrons de la couche *la plus* externe.

Ex-SM2.4 Ions [C9/6.7; C3/188]

- 1) Établir la configuration électronique, dans l'état fondamental, des ions suivants : F^- ($Z = 9$) et Ba^{2+} ($Z = 56$). Pour quelle raison ces ions peuvent facilement se former ?
- 2) Représenter schématiquement l'occupation des cases quantiques par les électrons des ions C^+ ($Z = 6$), S^- ($Z = 16$).
- 3) Configuration électronique de Fe^{2+} ($Z = 26$) (Attention, il s'agit d'un métal de transition!).

Ex-SM2.5 Isotopes de l'uranium (**) (d'après CCP) [C9/8; cf. C3/198]

L'uranium de numéro atomique $Z = 92$ existe principalement sous forme de deux isotopes : ${}^{235}U$ et ${}^{238}U$. L'uranium naturel est principalement constitué de l'isotope 238 : il faut donc l'enrichir en isotope 235 pour l'utiliser comme combustible nucléaire.

- 1) La configuration électronique de l'uranium est $[Rn]5f^36d^17s^2$. La règle de Klechkowsky est-elle vérifiée ?
- 2) Quel est le nombre d'électrons de valence de l'uranium ? Ce nombre correspond au degré d'oxydation maximal possible de l'uranium.

Retenir : le nombre d'électrons de valence d'un élément (sous forme atomique) correspond au degré d'oxydation maximal possible de cet élément.

- 3) Le combustible, sous forme de pastilles, est placé dans des gaines en zirconium (${}_{40}Zr$) choisi pour sa transparence aux neutrons produits par les réactions de fission. Quelle est la configuration électronique du zirconium ? À quelle colonne appartient-il ? ()
- 4) Ce zirconium doit être très pur et en particulier débarrassé des traces de son homologue supérieur dans la même colonne de la classification périodique : le hafnium. Quel est le numéro atomique de cet élément ?
- 5) Quel degré d'oxydation peut-on a priori prévoir pour l'élément zirconium ?

Rq : travailler d'abord Ex-SM2.3

Ex-SM2.6 Le laiton (*) (d'après CCP) [C3/199]

Le laiton (cuivre jaune dans le langage populaire) est un alliage de cuivre ($Z = 29$) et de zinc ($Z = 30$) avec éventuellement d'autres métaux à l'état de traces, de teneur massique en cuivre comprise entre 50 et 90%.

- 1) Le cuivre possède deux isotopes stables, l'isotope 63 et l'isotope 65. Connaissant la masse molaire du cuivre, $M = 63,6 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminer l'abondance relative en chacun des isotopes (on considérera que la masse molaire est égale au nombre de masse de l'isotope).
- 2) Écrire la structure électronique des atomes de cuivre (Cu) et de zinc (Zn). Les règles de remplissage sont-elles respectées dans le cas de ces deux atomes ?
- 3) Le principe de détermination de la teneur en cuivre du laiton se base sur une oxydation des deux métaux et sur le dosage des ions obtenus : les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Le dosage de l'ion Cu^{2+} est basé sur une réaction avec les ions iodure I^- en vue de former le diiode I_2 . Donner la configuration électronique de l'atome d'iode et de l'ion iodure ($Z = 53$).

4) En déduire l'explication de la stabilité de l'ion I^- .

Rép : 1) $x(^{63}Cu) = 70\%$; $x(^{65}Cu) = 30\%$; 2) → Cf Cours SM2.IV.3;

3) $I : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$; $I^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$;

4) Stabilité de I^- car du point de vue des configurations électroniques : $[I^-] = [Xe]$.

SM2

■ Hydrogène et hydrogénoïdes

Ex-SM2.7 Ion hélium He^+ [C9/7-8]

L'ion hélium He^+ présente un spectre d'émission discontinu constitué de séries de raies correspondant à la transition entre deux niveaux d'énergie $\mathcal{E}_{n=j}$ et $\mathcal{E}_{n=i}$ avec $j > i$. Pour les ions de ce type (hydrogénoïde constitué d'un noyau et d'un seul électron) l'énergie de l'électron de nombre quantique principal n est donnée par la relation $\mathcal{E}_n = -\frac{\mathcal{E}_1}{n^2}$

1) Sachant que la désexcitation du niveau $n = 2$ au niveau $n = 1$ s'accompagne pour cet ion de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378 \text{ nm}$, donner la valeur de \mathcal{E}_1 en J et en eV .

2) Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : $\mathcal{E}_1(H) = 13,6 \text{ eV}$.

Données : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$; $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Ex-SM2.8 Constante de Rydberg pour l'ion ${}_3Li^{2+}$ (*) [C10/23]

1) Donner la configuration électronique de l'ion ${}_3Li^{2+}$. Avec quel atome est-il isoélectronique? On peut penser que son spectre d'émission ressemble à celui de l'hydrogène.

2) Déterminer la valeur de la constante de Rydberg R_L à l'aide des trois premiers nombres d'onde $\sigma_{m \rightarrow 1}$ ($m \in \{2, 3, 4\}$) de la série de Lyman (retour au niveau $n = 1$) :

$$740\,747 \text{ cm}^{-1}; 877\,924 \text{ cm}^{-1}; 925\,933 \text{ cm}^{-1}$$

3) Quelle est la valeur de l'énergie (en J et en eV) associée à la réaction : $Li_{(g)}^{2+} \rightarrow Li_{(g)}^{3+} + e^-$

Ex-SM2.9 Diagramme énergétique simplifié de l'atome de lithium (***) [C10/23]

1) Donner la configuration électronique de l'atome de lithium dans l'état fondamental.

2) Quelle transition électronique subit l'électron célibataire de l'atome de lithium lorsqu'il y a ionisation de l'atome?

L'énergie d'ionisation vaut $5,39 \text{ eV}$.

On se propose de tracer le diagramme d'énergie simplifié de l'atome de lithium en utilisant les longueurs d'onde des transitions émises :

Transition	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
λ en nm	671	812	323	610	497	427

3) Trouver la relation entre les différences d'énergie des différentes sous-couches exprimées en eV et la longueur d'onde en nm .

4) Représenter le diagramme d'énergie simplifié du lithium.

5) Quelle énergie supplémentaire doit-on fournir à l'électron sur la sous-couche $3s$ pour l'amener à l'infini? Quelle est la longueur d'onde du laser à utiliser?

Solution Ex-SM2.1

Le bloc s correspond au remplissage des sous-couches ns susceptibles de contenir au plus 2 électrons (col. 1 à 2), le bloc d à celui des sous-couches $(n-1)d$ susceptibles de contenir au plus 10 électrons (col. 3 à 12), le bloc p correspond au remplissage des sous-couches np susceptibles de contenir au plus 6 électrons (col. 13 à 18) – quant au bloc f , il correspond au remplissage des sous-couches $(n-2)f$ susceptibles de contenir au plus 14 électrons (deux lignes sous le tableau associées aux périodes $n = 6$ et $n = 7$).

Solution Ex-SM2.2

${}_5B$: $1s^2 2s^2 2p^1$ (3 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \\ 2p^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \uparrow \\ 2p^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \\ 2p^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ 2p^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \\ 2p^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow E_{n,\ell} \\ \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \\ 2p^6 \end{array}$
${}_6C$: $1s^2 2s^2 2p^2$ (4 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2s^2 \end{array}$
${}_7N$: $1s^2 2s^2 2p^3$ (5 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s^2 \end{array}$
${}_8O$: $1s^2 2s^2 2p^4$ (6 e^- de val.)	${}_5B$	${}_6C$	${}_7N$	${}_8O$	${}_9F$	${}_{10}Ne$
${}_9F$: $1s^2 2s^2 2p^5$ (7 e^- de val.)						
${}_{10}Ne$: $1s^2 2s^2 2p^6$ (8 e^- de val.)						

Solution Ex-SM2.3

On utilise la règle de Klechkowsky sachant que les sous-couches s , p , d et f ne peuvent contenir au maximum que 2, 6, 10 et 14 électrons.

Pour les électrons de valence, on revient à la définition :

◇ **Définition** : Les électrons de valence sont ceux de la couche de plus grand nombre quantique principal n et (lorsque la situation se présente) ceux des sous-couches en cours de remplissage.

- ${}_{19}K$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, soit : $[Ar]4s^1$
 \rightarrow 1 électron de valence ($4s^1$) = 1 électron sur la couche la plus externe (pour $n = 4$)
- ${}_{40}Zr$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$, soit : $[Kr]4d^2 5s^2$
 \rightarrow 4 électrons de valence (2 sur $4d^2$ et 2 sur $5s^2$)
 \rightarrow 2 électrons sur la couche la plus externe (pour $n = 5$)
- ${}_{71}Lu$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^1$, soit : $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$
 \rightarrow 3 électrons de valence (pour $6s^2$ et pour la sous-couche $5d^1$ en cours de remplissage)
 \rightarrow 2 électrons sur la couche la plus externe (pour $n = 6$).

Solution Ex-SM2.4

1) F^- ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^6$; Ba^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0$. F^- et Ba^{2+} ont la même configuration électronique que le gaz rare le plus proche (Ne pour F^- et Xe pour Ba^{2+}).
 2/3) \rightarrow Cf Cours.

Solution Ex-SM2.8

1) L'ion ${}_3Li^{2+}$ n'a qu'un seul électron : il s'agit d'un ion hydrogénoïde, il est isoélectronique de l'hydrogène. Configuration électronique : $1s^1$.

2) La formule de Rydberg s'applique à l'ion Li^{2+} car c'est un ion hydrogénoïde – soit, pour une émission à la longueur d'onde $\lambda_{m \rightarrow n}$: $\frac{1}{\lambda_{m \rightarrow n}} = R_{Li} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ (avec $m > n$)

Soit, pour une transition du niveau énergétique m au niveau fondamental $n = 1$ (série de Lyman) :

$$\sigma_{m \rightarrow 1} = \frac{1}{\lambda_{m \rightarrow 1}} = R_{Li} \left(1 - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow R_{Li} = \sigma_{m \rightarrow 1} \frac{m^2}{m^2 - 1}$$

L'énergie du photon émis est d'autant plus grande ($\mathcal{E}_\varphi = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_m = h\nu_{m \rightarrow 1} = h \frac{c}{\lambda_{m \rightarrow 1}} = hc\sigma_{m \rightarrow 1}$)

que m est grand. De même donc pour le nombre d'onde. D'où :

$$\left. \begin{array}{l} m = 2 \quad \sigma_{2 \rightarrow 1} = 740\,747 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,3 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,300 \text{ m}^{-1} \\ m = 3 \quad \sigma_{3 \rightarrow 1} = 877\,924 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,5 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,500 \text{ m}^{-1} \\ m = 4 \quad \sigma_{4 \rightarrow 1} = 925\,933 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,2 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,200 \text{ m}^{-1} \end{array} \right\} R_{Li} \simeq 98\,766\,300 \text{ m}^{-1}$$

3) L'ionisation de l'ion Li^{2+} correspond à une transition énergétique de l'électron de l'ion Li^{2+} depuis le niveau fondamental ($n = 1$) au niveau où il n'y a plus aucune interaction entre l'électron et le noyau, c'est-à-dire $n = \infty$.

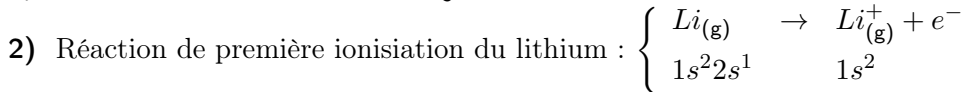
D'après la formule de Rydberg : $\frac{1}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = R_{Li}$, d'où :

$$\mathcal{E}_{i,3} = \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_1 = \frac{hc}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = h.c.R_{Li} \simeq 6,63.10^{-34} \times 3.10^8 \times 98\,766\,300$$

soit : $\mathcal{E}_{i,3} = 1,964.10^{-17} \text{ J} = 122,8 \text{ eV}$

Solution Ex-SM2.9

1) Configuration électronique de ${}_3Li : 1s^2 2s^1$



L'électron doit donc passer de la couche $2s$ au niveau d'énergie de nombre quantique principal infini où l'énergie est nulle (aucune interaction entre l'électron et le noyau). Donc, l'énergie de première ionisation s'écrit de manière approchée¹ :

$$\mathcal{E}_{i,1} = \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_{2s} = 5,39 \text{ eV} \Rightarrow \mathcal{E}_{2s} = -5,39 \text{ eV}$$

3) Comme il ya quantification des niveaux d'énergies électroniques et qu'une transition (entre le niveau i et le niveau j) a lieu par émission ou absorption d'un photon d'énergie $\mathcal{E}_{\varphi} = h\nu$, on a, pour une émission d'énergie : $|\Delta\mathcal{E}_{i \rightarrow j < i}| = \mathcal{E}_{\varphi} = h.c = \frac{hc}{\lambda}$

L'unité scientifique internationale de l'énergie étant le joule ($1 \text{ J} = \frac{1}{1,6.10^{-19}} \text{ eV}$) et celle de la longueur étant le mètre ($1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$) :

$$|\Delta\mathcal{E}_{i \rightarrow j < i}| \text{ (en eV)} = \frac{h.c}{10^{-9}.\lambda \text{ (en nm)}} \frac{1}{1,6.10^{-19}} = \frac{6,63.10^{-34} \times 3.10^8}{10^{-9}.\lambda \text{ (en nm)}} \frac{1}{1,6.10^{-19}}$$

$$|\Delta\mathcal{E}_{i,j}| \text{ (en eV)} = \frac{1\,243}{\lambda \text{ (en nm)}}$$

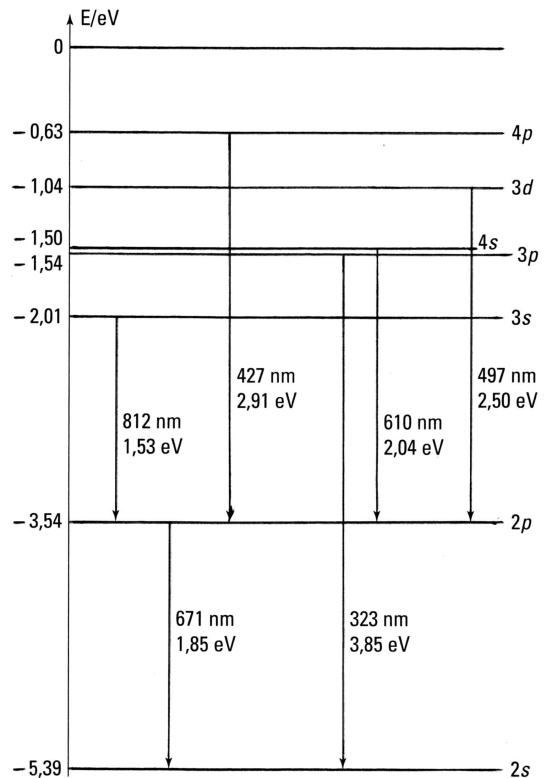
4) Les variations d'énergies mises en jeu lors des différentes transitions sont :

Transition $i \rightarrow j$	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$
λ en nm	671	812	323
$\Delta\mathcal{E}_{i,j}$ en eV	-1,85	-1,53	-3,85

$\rightarrow \mathcal{E}_{2p} = \Delta\mathcal{E}_{2p \rightarrow 2s} - \mathcal{E}_{2s} = -3,54 \text{ eV}$
 $\rightarrow \mathcal{E}_{3s} = -\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -2,01 \text{ eV}$
 $\rightarrow \mathcal{E}_{3p} = -\Delta\mathcal{E}_{3p \rightarrow 2s} + \mathcal{E}_{2s} = -1,54 \text{ eV}$

Transition $i \rightarrow j$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
λ en nm	610	497	427
$\Delta\mathcal{E}_{i,j}$ en eV	-2,04	-2,50	-2,91

$\rightarrow \mathcal{E}_{4s} = -\Delta\mathcal{E}_{4s \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -1,50 \text{ eV}$
 $\rightarrow \mathcal{E}_{3d} = -\Delta\mathcal{E}_{3d \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -1,04 \text{ eV}$
 $\rightarrow \mathcal{E}_{4p} = -\Delta\mathcal{E}_{4p \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -0,63 \text{ eV}$



1. **Attention!** en toute rigueur, on ne doit pas considérer que l'énergie de première ionisation $\mathcal{E}_{i,1} = \mathcal{E}(X_{(g)}) - \mathcal{E}(X_{(g)}^+)$ est égale à l'énergie de la sous-couche de l'électron arraché. En effet, les électrons restant dans le cation (lorsqu'il en reste, c'est-à-dire lorsque X n'est pas un hydrogénoïde!) ont des énergies différentes de celles qu'ils avaient dans l'atome! Mais cette différence est cependant faible : $\mathcal{E}_{i,1} \simeq \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_{e^- \text{ arraché}}$

5) L'énergie à fournir correspond à la variation d'énergie entre le niveau \mathcal{E}_{3s} et le niveau d'énergie nulle $\mathcal{E}_{\infty} = 0 \text{ eV}$. Donc : $\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow \infty} = 2,01 \text{ eV} = \mathcal{E}_{\varphi}$. Cette énergie doit être fournie par un laser

de longueur d'onde $\lambda = \frac{1243}{\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow \infty}} = 618,4 \text{ nm}$

Ex-SM2.10 Conversions longueur d'onde \leftrightarrow fréquence \leftrightarrow énergie²

En prenant $c \simeq 3.10^8 \text{ m}$ et $h \simeq 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$, compléter le tableau ci-contre :

Gamme	λ	ν	\mathcal{E} en eV
radio FM		100 MHz	
micro onde	10 cm		
I.R.	100 μm		
jaune	580 nm		
U.V. proche	100 nm		
rayons X	100 pm		

Ex-SM2.11 Couleur de rayonnement

Lors d'une réaction chimique est libérée une énergie de 250 kJ.mol^{-1} . Cette déperdition se fait exclusivement par rayonnement. Quelle est sa couleur ?

Ex-SM2.12 Spectres

On rappelle que $R_H \simeq 109740 \text{ cm}^{-1}$.

- Calculer les quatre plus grandes longueurs d'ondes des séries de Balmer ($n = 2$), Lyman ($n = 1$) et Paschen ($n = 3$).
- Quelle est la limite inférieure des longueurs d'onde pour ces quatre séries ?
- Quel est le domaine spectral de chacune ?

Ex-SM2.13 Énergie potentielle

Sachant que $R_H \simeq 109740 \text{ cm}^{-1}$, $c \simeq 299800000 \text{ m.s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$, $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$, calculer avec 4 chiffres significatifs l'énergie potentielle d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental.

Ex-SM2.14 Énergie d'excitation

Quelle énergie molaire $\Delta\mathcal{E}_m$ faut-il fournir à de l'hydrogène pour le faire passer de la couche $n = 2$ à la couche $n = 4$?

Quelle serait la longueur d'onde du rayonnement correspondant ?

Ex-SM2.15 Configuration électroniques de : ${}_{23}\text{V}$; ${}_{35}\text{Br}$; ${}_{43}\text{Tc}$; ${}_{74}\text{X}$; ${}_{82}\text{Pb}$; ${}_{94}\text{Pu}$?

Ex-SM2.16 Paramagnétisme Le phosphore ${}_{15}\text{P}$ est-il paramagnétique ?

Ex-SM2.17 Numéro atomique

Dans $\underline{X}\bullet$, les électrons de valence appartiennent à la couche $n = 3$. Quel est le nom, le symbole et le numéro atomique de cet élément X ?

Ex-SM2.18 Schéma de Lewis

Donner les formes de Lewis du potassium ${}_{19}\text{K}$ et de l'iode ${}_{53}\text{I}$.

2. Pour un photon :
- $$\mathcal{E}_{\varphi} = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

Gamme	λ	ν	\mathcal{E} en eV
radio FM	3 m	100 MHz	413 neV
micro onde	10 cm	3 GHz	12 μeV
I.R.	100 μm	3 THz	12 meV
jaune	580 nm	517 THz	2,1 eV
U.V. proche	100 nm	3 000 THz	12,4 eV
rayons X	100 pm	3.10^{18} Hz	12 keV

Solution Ex-SM2.11

Puisque $\Delta\mathcal{E}_m = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on en déduit la libération d'énergie par entité (réactif de la réaction chimique) : $\Delta\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_m}{\mathcal{N}_A} = \frac{250.10^3}{6,02.10^{23}} = 4,15.10^{-19} \text{ J}$. La longueur d'onde du photon émis correspondant est : $\lambda = \frac{h.c}{\Delta\mathcal{E}} = \frac{6,63.10^{-34} \times 3.10^8}{4,15.10^{-19}} = 478 \text{ nm}$ (radiation bleue).

Solution Ex-SM2.12

Loi de Ritz-Rydberg : $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $m > n$. On en déduit que λ est une fonction décroissante de m lorsque n est fixé. Donc les quatre plus grandes longueur d'onde de chaque série sont donc celles de plus petites valeurs possible de m ($m \in [|n+1, n+4|]$). La limite inférieure est donnée par $m \rightarrow +\infty$.

	Lyman ($n = 1$)	Balmer ($n = 2$)	Paschen ($n=3$)
$m = 1$			
$m = 2$	121,5		
$m = 3$	102,5	656,1	
$m = 4$	97,2	486,0	1 874,6
$m = 5$	94,9	433,9	1 281,4
$m = 6$		410,1	1 093,5
$m = 7$			1 004,6
$m \rightarrow +\infty$	91,1	364,5	820,1
Domaine	U.V.	Visible	I.R.
Intervalle	91,1 nm – 121,5 nm	364,5 nm – 656,1 nm	820,1 nm – 1 874 nm

Solution Ex-SM2.13

Cours : Revoir l'établissement de l'expression $\mathcal{E}_n = -\frac{h.c.R_H}{n^2}$, avec $h.c.R_H = 13,62 \text{ eV}$.

Solution Ex-SM2.14

$\Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4} = \frac{-13,6}{4^2} - \frac{-13,6}{2^2} = 2,55 \text{ eV} = 4,08.10^{-19} \text{ J} = \mathcal{E}_\varphi = \frac{hc}{\lambda}$,
soit : $\lambda = \frac{hc}{\Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4}} \simeq 488 \text{ nm}$ et $\Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4,m} = \Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4} \mathcal{N}_A \simeq 245,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Solution Ex-SM2.15

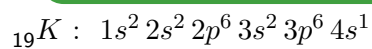
${}_{23}\text{V} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
 ${}_{35}\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
 ${}_{43}\text{Tc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$
 ${}_{74}\text{X} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$
 ${}_{82}\text{Pb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
 ${}_{94}\text{Pu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^6$

Solution Ex-SM2.16

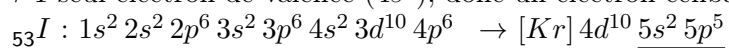
Configuration électronique du phosphore ${}_{15}\text{P} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^3 : \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$
 → Cet atome a trois électrons célibataires sur sa couche externe. Il est paramagnétique

Solution Ex-SM2.17

Il s'agit de l'aluminium ${}_{13}\text{Al}$

Solution Ex-SM2.18

→ 1 seul électron de valence ($4s^1$), donc un électron célibataire : $\text{K}\bullet$



→ 7 électrons de valence ($5s^2 5p^5$), 3 doublets et 1 électron célibataire : $|\underline{\text{I}}\bullet$