

# 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  $\mu$  et sa densité  $d$ , puis sa charge volumique (ou densité volumique de charge)  $\rho$ .
- 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.

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

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

### 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<sup>e</sup> période *Na*, *Mg*, *S* (colonne 16) et l'atome d'oxygène (2<sup>e</sup> 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.

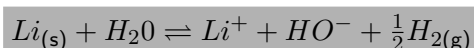
### Solution Ex-SM1.4

1)

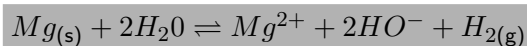
◇ **Définition** : La famille des **alcalins** comprend le lithium *Li*, le sodium *Na* et le potassium *K* – puis le rubidium *Rb*, le césium *Cs* et le francium *Fr*.

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<sup>e</sup> 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 :  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$ ;  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

#### 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	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
$\lambda$ 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  $nm$ .

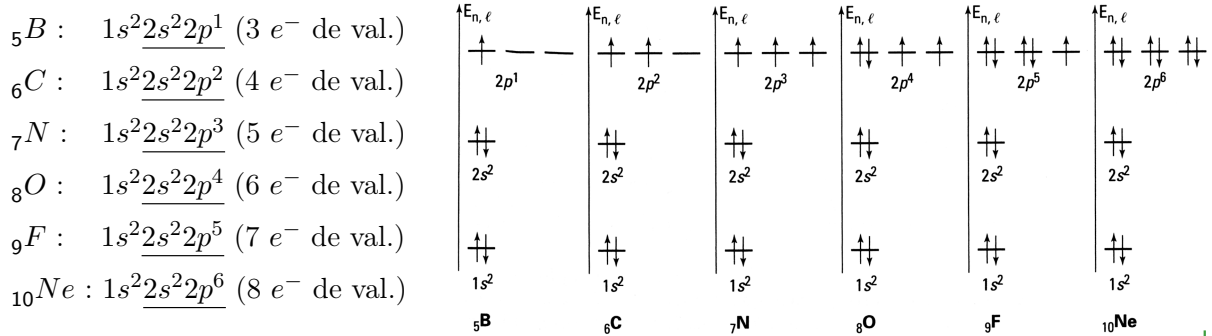
4) Représenter le diagramme d'énergie simplifié du lithium.

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



### 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.

- ${}_{19}K : \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{[18Ar]} 4s^1$ , soit :  $[Ar]4s^1$   
 → 1 électron de valence ( $4s^1$ ) = 1 électron sur la couche la plus externe (pour  $n = 4$ )
- ${}_{40}Zr : \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6}_{[36Kr]} 5s^2 4d^2$ , soit :  $[Kr]4d^2 5s^2$   
 → 4 électrons de valence (2 sur  $4d^2$  et 2 sur  $5s^2$ )  
 → 2 électrons sur la couche la plus externe (pour  $n = 5$ )
- ${}_{71}Lu : \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6}_{[54Xe]} 6s^2 4f^{14} 5d^1$ , soit :  $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$   
 → 3 électrons de valence (pour  $6s^2$  et pour la sous-couche  $5d^1$  en cours de remplissage)  
 → 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) → 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 :

$$\left. \begin{array}{l} m = 2 \quad \sigma_{2 \rightarrow 1} = 740\,747 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,3 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,300 \text{ m}^{-1} \\ m = 3 \quad \sigma_{3 \rightarrow 1} = 877\,924 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,765 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,500 \text{ m}^{-1} \\ m = 4 \quad \sigma_{4 \rightarrow 1} = 925\,933 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,762 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,200 \text{ m}^{-1} \end{array} \right\} R_{Li} \simeq 98\,766\,300 \text{ m}^{-1}$$

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  $n = \infty$ .

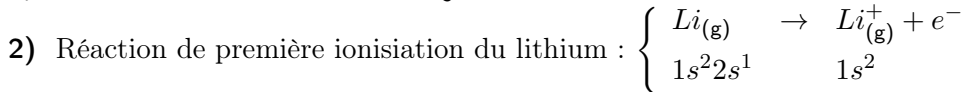
D'après la formule de Rydberg :  $\frac{1}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = R_{Li}$ , d'où :

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

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 approchée<sup>1</sup> :

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

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 ( $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$ ) :

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

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

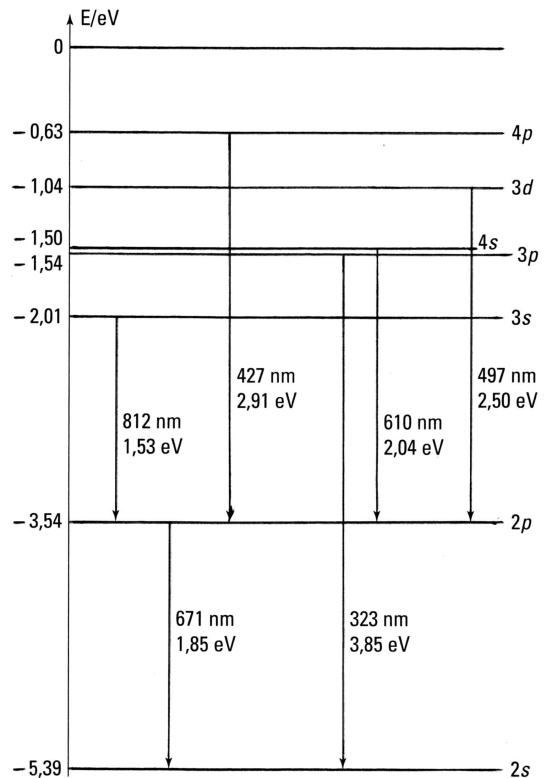
4) Les variations d'énergies mises en jeu lors des différentes transitions sont :

Transition $i \rightarrow j$	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$
$\lambda \text{ en nm}$	671	812	323
$\Delta\mathcal{E}_{i,j} \text{ en eV}$	-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 $i \rightarrow j$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
$\lambda \text{ en nm}$	610	497	427
$\Delta\mathcal{E}_{i,j} \text{ en eV}$	-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 $\leftrightarrow$ énergie<sup>2</sup>

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	$\lambda$	$\nu$	$\mathcal{E}$ en eV
radio FM		100 MHz	
micro onde	10 cm		
I.R.	100 $\mu\text{m}$		
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  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . 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	$\lambda$	$\nu$	$\mathcal{E}$ en eV
radio FM	3 m	100 MHz	413 neV
micro onde	10 cm	3 GHz	12 $\mu\text{eV}$
I.R.	100 $\mu\text{m}$	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	$3.10^{18} \text{ Hz}$	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  $\lambda$  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**

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

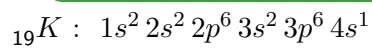
**Solution Ex-SM2.16**

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

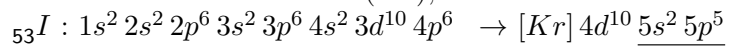


**Solution Ex-SM2.17**

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 :  $|\underline{\text{I}}\bullet$