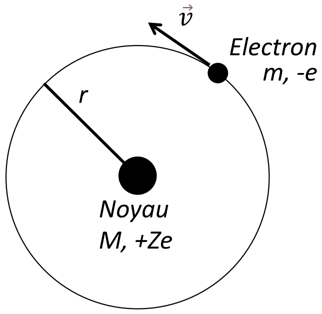
Université de BORDEAUX

Collège
Sciences et technologies

Année 2024-2025
CYCLE PREPARATOIRE – DEVOIR SURVEILLE N°1
Epreuve : Chimie générale (4TBX101U)
Date : 08 novembre 2024
Durée : 1h30
Sans documents, calculatrice autorisée
Epreuve de F. Castet, N. Geneste et C. Crespos

Exercice 1. Paradoxe de l'effondrement de l'atome d'hydrogène (4 pt)

On considère l'atome d'hydrogène constitué d'un noyau (de charge +*Ze*) et d'un électron (de charge -*e*), de masses respectives M et *m*. L'électron se déplace sur une orbite circulaire de rayon *r* avec une vitesse tangentielle $\vec{v}$ constante. L'énergie potentielle coulombienne créée par le noyau sur l'électron est donnée par l'expression ci-dessous.



$$V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{Ze^2}{r}$$

1) Exprimer l'énergie cinétique de l'électron en fonction de sa quantité de mouvement $p = mv$. En déduire l'expression de son énergie totale E en fonction de p et r. **(1 pt)**

Energie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \text{(0,5 pt)}$$

Energie totale :

$$E = E_c + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{(0,5 pt)}$$

2) D'après le principe de Heisenberg, le rayon de l'orbite et la quantité de mouvement de l'électron sont chacun soumis à une indétermination dont le produit est supérieur à la constante de Planck réduite. En considérant $\Delta r \Delta p \approx h/2\pi$ avec $\Delta r \approx r$ et $\Delta p \approx p$, établir une nouvelle expression de l'énergie totale E de l'électron uniquement en fonction de r. **(0,5 pt)**

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 r^2 m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

3) Déterminer l'expression de la dérivée de E fonction de r. En déduire la valeur r_0 du rayon orbital correspondant à l'énergie minimale, E_0. **(1 pt)**

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{h^2}{4\pi^2 r^3 m} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{(0,5 pt)}$$

La valeur r_0 est obtenue en annulant la dérivée :

$$\frac{dE}{dr} = 0 \implies -\frac{h^2}{4\pi^2 r^3 m} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0$$

D'où :

$$r_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{Ze^2 \pi m} \qquad \text{(0,5 pt)}$$

4) Calculer r_0. **(0,5 pt)**

$$r_0 = 0{,}529\ 10^{-10}\ m = 0{,}529\ \text{Å}$$

5) Déterminer l'expression de E_0 et calculer sa valeur en Joules et en eV. **(1 pt)**

$$E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 r_0^2 m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}$$

En remplaçant r_0 par l'expression obtenue à la question 4, on obtient :

$$E_0 = -\frac{mZ^2e^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \quad \text{(0,5 pt)}$$

$$E_0 = -2{,}180\ 10^{-18}\ J = -13{,}6\ eV \quad \text{(0,5 pt)}$$

Exercice 2. Spectroscopie des ions hydrogénoïdes (5 pt)

1) L'ion hydrogénoïde du carbone ($Z = 6$) dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda_1 = 2{,}642$ nm, puis émet un photon de longueur d'onde $\lambda_2 = 112{,}704$ nm. Sur quel niveau d'énergie l'électron se trouve-t-il après cette émission ? **(1 pt)**

On utilise l'expression de Balmer pour la transition d'absorption $(1 \to n)$:

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

et pour la transition d'émission du niveau $(n \to m)$:

$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

En faisant la différence de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = R_H Z^2 \left(1 - \frac{1}{m^2}\right)$$

On en déduit $m \approx 4$.

2) L'ion hydrogénoïde du carbone est excité au niveau $n = 4$. Combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors de son retour à l'état fondamental ? **(1 pt)**

Les transitions possibles sont :
$4 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 1$
$4 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 2$
$4 \rightarrow 3$

3) Calculer l'énergie d'ionisation de cet hydrogénoïde. **(1 pt)**

$EI = 13{,}6Z^2 = 489{,}6$ eV.

4) La longueur d'onde d'émission $2 \rightarrow 1$ d'un hydrogénoïde inconnu est égale à $\lambda = 7{,}608$ nm. De quel hydrogénoïde s'agit-il ? **(1 pt)**

On utilise l'expression de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(1 - \frac{1}{4}\right)$$

On en déduit $Z = 4$. Il s'agit donc de l'hydrogénoïde du berylium, soit Be^{3+}.

5) Exprimer le rapport entre l'énergie d'ionisation du carbone $EI(C)$ et l'énergie d'ionisation de l'hydrogène $EI(H)$. **(1 pt)**

$EI(C) = 13{,}6Z_C^2$ et $EI(H) = 13{,}6$ d'où : $EI(C) = Z_C^2 EI(H) = 36EI(H) = EI(H)$

Exercice 3. Effet photoélectrique (4 pt)

1) Ecrire l'équation bilan de l'échange d'énergie entre un photon incident et un photoélectron. **(1 pt)**

$$\frac{hc}{\lambda} = W_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

2) Le travail de sortie (énergie minimale pour arracher un électron) du cuivre est de 4,4 eV. En déduire la longueur d'onde seuil de l'effet photoélectrique (en nm). **(1 pt)**

$$\frac{hc}{\lambda_{seuil}} = W_0$$

d'où $\lambda_{seuil} = 282$ nm.

3) On irradie une surface de cuivre avec un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda_{inc} = 200$ nm. Déterminer l'énergie cinétique (en eV) des photoélectrons. **(1 pt)**

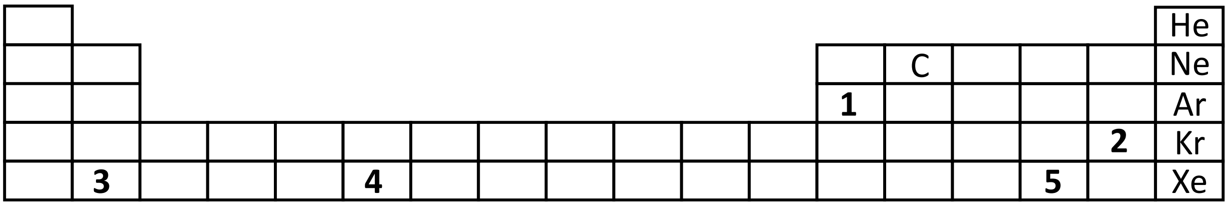
$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_{seuil}} = 2{,}88\ 10^{-19}\ \mathrm{J} = 1{,}80\ \mathrm{eV}$$

4) Quelle serait l'énergie cinétique des photoélectrons pour un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda_{inc}/2$? De longueur d'onde $2\lambda_{inc}$? **(1 pt)**

Rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda_{inc}/2$: 8,00 eV
Rayonnement incident de longueur d'onde $2\lambda_{inc}$: pas d'effet photoélectrique.

Exercice 4. Atomistique et classification périodique (5 pt)

On considère cinq éléments, numérotés de 1 à 5, positionnés dans la classification périodique suivant le schéma ci-dessous.



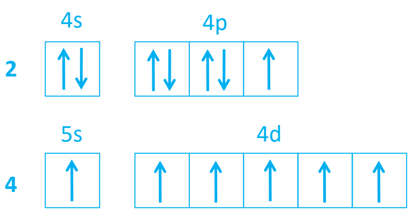
1) La configuration électronique du carbone est : [He] $2s^2$ $2p^2$. En utilisant la même nomenclature partant du gaz rare précédent, écrire la configuration électronique des cinq éléments. **(2 pt ; -0,5 par erreur)**

1 : [Ne] $3s^2$ $3p^1$
2 : [Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^5$
3 : [Kr] $5s^2$
4 : [Kr] $5s^1$ $4d^5$ (exception à la règle de Kleschkowski)
5 : [Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^4$

2) A quelle famille chimique appartiennent les éléments 2, 3 et 4 ? **(0,5 pt ; -0,25 par erreur)**

2 : Halogène
3 : Alcalino-terreux
4 : métaux de transition

3) Pour les éléments 2 et 4, représenter l'occupation des orbitales atomiques en utilisant le formalisme des cases quantiques. **(1 pt)**



4) Quels types d'ions auront tendance à former les éléments 2 et 3 ? *Justifiez votre réponse.* **(0,5 pt)**

2 a tendance à capter un électron pour acquérir la configuration électronique de Kr → $\mathbf{2^-}$

3 a tendance à perdre deux électrons pour acquérir la configuration électronique de Kr → **3**$^{2+}$

5) Donner la configuration électronique de l'ion **4**$^{2+}$. **(0,5 pt)**

4^{2+} : [Kr] $5s^0$ $4d^4$

6) L'élément **4** peut s'associer à l'oxygène pour former un dioxyde (2 atomes d'oxygène pour un atome de **4**) ou un trioxyde (3 atomes d'oxygène pour un atome de **4**). Donner le degré d'oxydation de **4** dans ces deux oxydes. **(0,5 pt)**

Dioxyde : degré d'oxydation de **4** = IV
Trioxyde : degré d'oxydation de **4** = VI

Exercice 5. Atomistique et propriétés des éléments (2 pt)

On donne ci-dessous les énergies d'ionisation successives du silicium (en kJ/mol).

EI1	786,5
EI2	1577,1
EI3	3231,6
EI4	4355,5
EI5	16090,6

1) Justifier la forte augmentation entre EI4 et EI5. **(1 pt)**

Les quatre premières ionisations font intervenir électrons appartenant à la couche de valence ; la cinquième fait intervenir un électron de cœur, beaucoup plus difficile à arracher.

2) Calculer (en nm) les longueurs d'ondes susceptibles de provoquer ces deux ionisations. **(1 pt)**

EI4 : 27,47 nm
EI5 : 7,43 nm

GRANDEURS PHYSIQUES (Unités du Système International ou dérivées)

Grandeur	Symbol	Valeur	Unité
vitesse de la lumière	c	$2,9979.10^{8}$	$m.s^{-1}$
permittivité du vide	ε_0	$8,8542.10^{-12}$	$F.m^{-1}$ (= $m^{-3}.kg^{-1}.s^{4}.A^{2}$)
constante de Planck	h	$6,6261.10^{-34}$	J.s
charge élémentaire	e	$1,6022.10^{-19}$	C (= s.A)
masse de l'électron	m_e	$9,1094.10^{-31}$	kg
masse du proton	m_p	$1,6726.10^{-27}$	kg
rayon de Bohr	a_0	$0,5292.10^{-10}$	m
constante de Rydberg	R_H	$1,0974.10^{7}$	m^{-1}
constante d'Avogadro	N_A	$6,0221.10^{23}$	mol^{-1}
constante de Faraday	F	96485	$C.mol^{-1}$
constante de Boltzmann	k	$1,3806.10^{-23}$	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$
constante des gaz parfaits	R	8,3145	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

UNITÉS DU SYSTÈME INTERNATIONAL

Grandeur	[Symbol]	Unité	Nom
longueur	[L]	m	mètre
masse	[M]	kg	kilogramme
temps	[T]	s	seconde
température	[[illegible]	K	Kelvin
intensité électrique	[I]	A	Ampère
quantité de matière	[N]	mol	mole
intensité lumineuse	[J]	candela	cd

PRINCIPALES UNITÉS DÉRIVÉES

Grandeur	Unité	Nom	Correspondance
force	N	Newton	1 N = 1 $kg.m.s^{-2}$
énergie	J	Joule	1 J = 1 N.m
	cal	calorie	1 cal = 4,184 J
	eV	electron-Volt	1 eV = $1,6022.10^{-19}$ J
pression	Pa	Pascal	1 Pa = 1 $N.m^{-2}$
	atm	atmosphère	1 atm = $1,013.10^{5}$ Pa
	bar	bar	1 bar = 10^{5} Pa
	mmHg	mm de mercure	760 mmHg = 1 atm
charge électrique	C	Coulomb	1 C = 1 A.s
	F	Faraday	1 F = 96485 $C.mol^{-1}$
potentiel électrique	V	Volt	1 V = 1 $N.m.C^{-1}$
capacité électrique	F	Farad	1 F = 1 $C.V^{-1}$
moment dipolaire	D	Debye	1 D = $3,335.10^{-30}$ C.m
volume	l	litre	1 L = 10^{-3} m^{-3}
température	°C	degré Celsius	T [°C] = (T[K] – 273.15)