

Exercice 1. Spectroscopie des systèmes hydrogénéoïdes (4 points)

1) L'énergie électronique d'un ion hydrogénéoïde de numéro atomique Z est donnée par l'expression suivante :

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2}$$

a) Expliquer pourquoi cette énergie est dite « quantifiée ». **0,5 point**

L'énergie est dite quantifiée car elle dépend d'un nombre entier n , et ne peut prendre que certaines valeurs déterminées par ce nombre entier.

b) Quel physicien a introduit cette quantification au travers d'un postulat en 1915 ? **0,5 point**

Niels Bohr

c) Sur quelle observation expérimentale ce physicien s'est-il basé pour introduire le postulat de quantification ? **0,5 point**

Le spectre de raie de l'atome d'hydrogène.

2) En utilisant l'expression de l'énergie ci-dessus, établir l'expression de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques n et m . **0,5 point**

$$\Delta E_{nm} = \frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

3) En appliquant la relation de Planck-Einstein, établir l'expression du nombre d'onde ($1/\lambda$) de la transition lumineuse associée à cette différence d'énergie. **0,5 point**

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

4) Réécrire cette expression en introduisant la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (R_H). **0,5 point**

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

5) On donne ci-dessous les nombres d'ondes du spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z . Déduire de ces données la nature de l'ion hydrogénoïde. **1 point**

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

$Z = 3$ pour toutes les transitions.

Exercice 2. Nombres quantiques et orbitales atomiques (3 points)

1) Une orbitale atomique est caractérisée par un triplet de nombres quantiques (n, l, m) . Préciser les valeurs possibles de n et les relations entre ces nombres. **0,5 point**

$$n > 0; \quad 0 \leq l < n; \quad -l \leq m \leq +l$$

2) Indiquez, parmi les triplets suivants, celui (ceux) qui est (sont) impossibles : **0,5 point**

$$\text{a) } n, l, m = 3, 2, 0 \quad \text{b) } n, l, m = 2, 2, -1 \quad \text{c) } n, l, m = 3, 0, 3 \quad \text{d) } n, l, m = 3, -2, 0$$

b est impossible car $l = n$

c est impossible car $m > l$

d est impossible car $l < 0$

3) Rappeler la nomenclature des orbitales en fonction du nombre quantique l , et indiquer parmi les différents symboles ci-dessous ceux qui ne peuvent pas caractériser une orbitale atomique : **1 point**

$$\text{a) } 1p \quad \text{b) } 3f \quad \text{c) } 5d \quad \text{d) } 4s \quad \text{e) } 2d \quad \text{f) } 4p$$

$$l = 0 \rightarrow s$$

$$l = 1 \rightarrow p$$

$$l = 2 \rightarrow d$$

$$l = 3 \rightarrow f$$

a, b et e sont impossibles

4) Désigner les orbitales atomiques correspondant aux nombres quantiques suivants : **0,5 point**

$$\text{a) } n, l, m = 3, 2, 1 \quad \text{b) } n, l, m = 2, 1, 0 \quad \text{c) } n, l, m = 1, 0, 0$$

$$\text{d) } n, l, m = 3, 2, -2 \quad \text{e) } n, l, m = 4, 2, 0 \quad \text{f) } n, l, m = 3, 1, -1$$

$$a = 3d, b = 2p, c = 1s, d = 3d, e = 4d, f = 3p$$

5) Quel est le nombre d'orbitales atomiques contenues dans une sous-couche de type nf ? Préciser la valeur minimale de n pour lesquelles elles apparaissent et le nombre maximal d'électrons qu'elles peuvent contenir. **0,5 point**

Il y a 7 OA dans une sous-couche de type nf . Les sous-couches nf existent pour $n \geq 4$ et contiennent au maximum 14 électrons.

Exercice 3. Effet photoélectrique (4 points)

1) Ecrire l'équation bilan de l'échange d'énergie lumière/matière lors de l'effet photoélectrique, et définir les différents termes. **1 point**

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

$h\nu$: énergie du rayonnement incident

W : énergie d'extraction (ionisation) de l'électron

$\frac{1}{2}mv^2$: énergie cinétique de l'électron émis

2) Une cellule photoélectrique, dont l'énergie d'extraction (énergie de seuil) est $W_0 = 2,25$ eV, est éclairée par un faisceau polychromatique constitué de toutes les longueurs d'onde d'émission $n \rightarrow 2$ du spectre de l'hydrogène. Identifier toutes les transitions correspondant à des longueurs d'onde situées dans le visible ($750 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$) susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule. **1,5 points (1 pour le calcul des transitions + 0,5 pour la conclusion)**

On calcule l'énergie et la longueur d'onde des premières raies du spectre d'émission de H :

$$\text{Transition } 3 \rightarrow 2 : \Delta E_{3 \rightarrow 2} = 1,88 \text{ eV}, \lambda_{3 \rightarrow 2} = 656 \text{ nm}$$

$$\text{Transition } 4 \rightarrow 2 : \Delta E_{4 \rightarrow 2} = 2,55 \text{ eV}, \lambda_{4 \rightarrow 2} = 486 \text{ nm}$$

$$\text{Transition } 5 \rightarrow 2 : \Delta E_{5 \rightarrow 2} = 2,86 \text{ eV}, \lambda_{5 \rightarrow 2} = 434 \text{ nm}$$

$$\text{Transition } 6 \rightarrow 2 : \Delta E_{6 \rightarrow 2} = 3,02 \text{ eV}, \lambda_{6 \rightarrow 2} = 410 \text{ nm}$$

$$\text{Transition } 7 \rightarrow 2 : \Delta E_{7 \rightarrow 2} = 3,12 \text{ eV}, \lambda_{7 \rightarrow 2} = 397 \text{ nm}$$

Les longueurs d'onde associées aux transitions $3 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 2$ et $6 \rightarrow 2$ se situent dans le domaine du visible. A partir de la transition $7 \rightarrow 2$, les longueurs d'onde se situent dans l'UV. Parmi les longueurs d'onde visibles, $\lambda_{3 \rightarrow 2}$ correspond à une énergie trop faible pour créer un effet photoélectrique avec cette cellule ($\Delta E_{3 \rightarrow 2} = 1,88 \text{ eV} < W_0$). Par conséquent, seules les longueurs d'onde associées aux transitions $4 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 2$ et $6 \rightarrow 2$ permettent d'extraire des électrons.

3) Calculer, pour chacune de ces transitions, la vitesse des photoélectrons émis. **1,5 points**

$$\text{Transition } 4 \rightarrow 2 : \frac{1}{2}mv^2 = 4,82 \cdot 10^{-20} \text{ J} \Rightarrow v = 325 \ 441 \text{ m/s}$$

$$\text{Transition } 5 \rightarrow 2 : \frac{1}{2}mv^2 = 9,73 \cdot 10^{-20} \text{ J} \Rightarrow v = 462 \ 167 \text{ m/s}$$

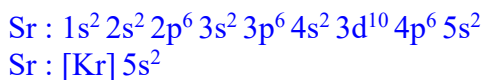
$$\text{Transition } 6 \rightarrow 2 : \frac{1}{2}mv^2 = 1,24 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow v = 521 \ 627 \text{ m/s}$$

Exercice 4. Configuration électronique des éléments (5 points)

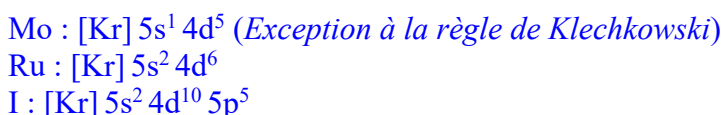
On considère les éléments suivants de la 5^{ème} période de la classification périodique :

Sr ($Z = 38$), Mo ($Z = 42$), Ru ($Z = 44$) et I ($Z = 53$)

1) Ecrire la configuration électronique *complète* de Sr. Sachant que le numéro atomique du Krypton (Kr) est égal à 36, réécrire la configuration électronique de Sr de manière simplifiée en utilisant la notation [Kr] pour désigner la configuration des électrons occupant les orbitales de plus basse énergie. **1 point**



2) Utiliser cette notation pour écrire la configuration électronique des autres éléments de la liste. **1,5 point**

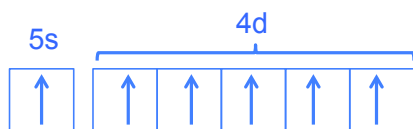


3) Donner le nom de la famille chimique de chaque élément. **1 point (-0,5 par erreur)**

Sr : alcalino-terreux
 Mo : métal de transition
 Ru : métal de transition
 I : halogène

4) Combien d'électrons de valence le molybdène (Mo) possède-t-il ? Représenter la répartition des électrons au sein de la couche de valence en utilisant le formalisme des cases quantiques. **1 point (0,5+0,5)**

Mo possède 6 électrons de valence.



5) Ecrire la configuration électronique de valence de l'ion Ru^{2+} . **0,5 point**



Non demandé : suite à l'ionisation, la configuration électronique de l'ion peut se réorganiser comme suit : Ru^{2+} : [Kr] $5s^1 4d^5$ (+0,5 de bonus)

Exercice 5. Affinité électronique des éléments (4 points)

On donne ci-dessous les affinités électroniques (AE, exprimées en eV) de quatre éléments de la 2^{ème} période :

Elément	AE (eV)
C	1,26
N	~0,0
O	1,46

F	3,40
---	------

1) Définir la notion d'affinité électronique. **1 point**

L'affinité électronique est la quantité d'énergie dégagée à la suite de la capture d'un électron par un atome isolé. Plus l'affinité électronique est grande, plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus l'ion négatif résultant est stable.

2) En se basant éventuellement sur la configuration électronique de ces éléments, expliquer :

a) l'évolution de l'AE au sein de la série C, O, F **1 point**

$AE(C) < AE(O) < AE(F)$

L'affinité électronique augmente de gauche à droite le long des périodes de la classification. Les éléments de la partie droite du tableau ont tendance à capter des électrons pour compléter leur couche de valence et adopter la configuration électronique du gaz rare qui les suit. Ces éléments ont donc tendance à former des anions stables.

b) l'anomalie observée pour l'atome d'azote **1 point**

$AE(N) = 0$ car la configuration de l'azote ($1s^2 2s^2 2p^3$) est particulièrement stable en raison du demi-remplissage de la sous-couche $2p$.

3) Quels ions les éléments O et F auront-ils tendance à former ? Pourquoi ? **0,5 point**

O a tendance à former O^{2-} pour compléter sa couche de valence et adopter une configuration électronique particulièrement stable. F a tendance à former F^- pour la même raison.

4) Quels seront les degrés d'oxydation les plus courants adoptés par ces deux éléments au sein d'une molécule ? **0,5 point**

O : D.O. = -II

F : D.O. = -I