

## TD A1

## L'atome : du modèle quantique à la spectroscopie

## Données :

- Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masse d'un nucléon :  $m_n = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
- Conversion :  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
- Constante de Rydberg :  $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$
- Célérité de la lumière :  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Charge élémentaire :  $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

## Applications du cours

## Exercice 1: Le chrome



Le chrome est l'élément de numéro atomique 24. Son corps simple est un métal brillant. Il est principalement utilisé pour fabriquer de l'acier inoxydable où il fait 10 à 20% de la masse. Le chrome existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sur la Terre sont données dans le tableau ci-dessous :

Isotope	${}^{50}_{24}\text{Cr}$	${}^{52}_{24}\text{Cr}$	${}^{53}_{24}\text{Cr}$	${}^{54}_{24}\text{Cr}$
Abondance naturelle (%)	4,350	83,79	9,500	2,360
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	49,946	51,941	52,941	53,939

- 1) Qu'est-ce que deux isotopes ? Donner la composition du noyau atomique des différents isotopes.

Deux noyaux sont isotope s'ils possèdent le même nombre de protons. Dans le cas présent, tous les noyaux contiennent bien 24 protons mais il contiennent respectivement 26, 28, 29 et 30 neutrons.

- 2) On rappelle que la masse molaire est la masse d'une mole d'atome. Calculer la masse molaire moyenne du chrome à l'état naturel.

On rappelle que la masse molaire d'un élément est la moyenne pondérée des masses molaires des différents isotopes par les abondances relatives. Dans le cas présent on a :

$$M_{Cr} = \left( \%_{050}^{24}\text{Cr} \times M_{50}^{24}\text{Cr} + \%_{08379}^{24}\text{Cr} \times M_{52}^{24}\text{Cr} + \%_{09500}^{24}\text{Cr} \times M_{53}^{24}\text{Cr} + \%_{02360}^{24}\text{Cr} \times M_{54}^{24}\text{Cr} \right)$$

De plus on rappelle que par définition de l'unité de masse atomique :

$$M_i = A_i \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'où :

$$M_{Cr} = 0,04350 \times 50,0 + 0,8379 \times 52,0 + 0,09500 \times 53,0 + 0,02360 \times 54,0 = 52,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Exercice 2: Le plomb



Le plomb a pour numéro atomique  $Z=82$ . Il existe sous différentes formes isotopiques comme par exemple les isotopes dits 204, 206, 207 et 208.

- 1) Définir le terme d'isotope.

Deux isotopes sont deux entités possédant le même nombre de proton.

2) Donner la configuration électronique des isotopes cités

Tous les isotopes ont la même configuration électronique :  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$  .

3) Donner la composition des isotopes cités.

Isotope	204	206	207	208
Nombre de proton	82	82	82	82
Nombre de neutron	122	124	125	126

4) Sachant que les abondances respectives des isotopes du plomb 204, 206, 207, 208 sont 1,40%, 24,1 %, 22,1 % et 52,4 %, calculer une valeur approximative de la masse molaire moyenne du plomb.

On applique la formule :

$$M_{Pb} = \sum_i \%_i M_i$$

$$= \%_{204} \times M_{204} + \%_{206} \times M_{206} + \%_{207} \times M_{207} + \%_{208} \times M_{208}$$

Or on a par définition de la masse atomique :

$$M_i = A_i \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut donc calculer :

$$M_{Pb} = 0,014 \times 204 + 0,241 \times 206 + 0,221 \times 207 + 0,524 \times 208 = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Exercice 3: L'uranium**



L'uranium a pour numéro atomique 92 et existe majoritairement sous la forme de deux isotopes  $^{235}_{92}\text{U}$  et  $^{238}_{92}\text{U}$ . Les masses molaires atomiques respectives de ces isotopes sont  $235,0439 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $238,0508 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La masse molaire de l'uranium naturel vaut  $238,0289 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1) Donner la composition des isotopes cités.

Isotope	204	206
Nombre de proton	92	92
Nombre de neutron	143	146

2) Donner la configuration électronique des deux isotopes.

Les deux isotopes ont la même configuration électronique :  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4$  .

3) Déterminer les abondances naturelles des deux isotopes.

On commence par rappeler que :

$$\%_{238} + \%_{235} = 1$$

On a ensuite selon la formule du cours :

$$M_U = \%_{235} \times M_{235} + \%_{238} \times M_{238}$$

$$= (1 - \%_{238}) \times M_{235} + \%_{238} \times M_{238}$$

On peut alors en déduire :

$$\begin{aligned} \%_{238} &= \frac{M_U - M_{235}}{M_{238} - M_{235}} \\ &= 0,992717 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\%_{235} = 7,28324 \times 10^{-3}$$

#### Exercice 4: Le tungstène



Le tungstène est un élément chimique de symbole W et de numéro atomique  $Z = 74$ . On trouve essentiellement dans la nature 4 isotopes du tungstène, de nombres de masse  $A = 182, 183, 184$  et  $186$ . L'isotope le plus abondant est  ${}_{74}^{184}\text{W}$  (abondance : 30,6%) et le moins abondant est  ${}_{74}^{183}\text{W}$  (abondance : 14,3%). La masse molaire du tungstène naturel vaut :  $M = 183,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On indique les masses molaires atomiques des différents isotopes : 181,94, 182,95, 183,95 et 185,95  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivement.

- 1) Donner la structure du noyau de chacun des quatre isotopes.

Dans chacun des noyaux il y a 74 protons. De plus il y a respectivement 108, 109, 110 et 112 neutrons.

- 2) Calculer la masse molaire approchée de chacun des isotopes proposés. Justifier des différences observées avec les valeurs exactes.

On a par définition de la masse atomique (en négligeant les électrons) :

$$M_i = A_i \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les différences observées avec les valeurs exactes sont liées à l'approximation associée à la formule utilisée. En particulier, celle-ci ne prend pas en compte le défaut de masse associé à la cohésion du noyau. Négliger la masse des électrons est également une approximation mais moins impactante que négliger la cohésion du noyau.

- 3) Déterminer les pourcentages massiques des deux isotopes 182 et 186.

On applique la formule de la masse molaire :

$$M_W = \%_{74}^{182}\text{W} \times M_{74}^{182}\text{W} + \%_{74}^{183}\text{W} \times M_{74}^{183}\text{W} + \%_{74}^{184}\text{W} \times M_{74}^{184}\text{W} + \%_{74}^{186}\text{W} \times M_{74}^{186}\text{W}$$

On sait de plus que :

$$\%_{74}^{182}\text{W} + \%_{74}^{183}\text{W} + \%_{74}^{184}\text{W} + \%_{74}^{186}\text{W} = 1$$

On en déduit :

$$\%_{74}^{186}\text{W} = 1 - \%_{74}^{182}\text{W} - \%_{74}^{184}\text{W} - \%_{74}^{183}\text{W}$$

On a donc l'expression :

$$M_W = \%_{74}^{182}\text{W} \times M_{74}^{182}\text{W} + \%_{74}^{183}\text{W} \times M_{74}^{183}\text{W} + \%_{74}^{184}\text{W} \times M_{74}^{184}\text{W} + (1 - \%_{74}^{182}\text{W} - \%_{74}^{183}\text{W} - \%_{74}^{184}\text{W}) \times M_{74}^{186}\text{W}$$

On isole donc  $\%_{74}^{182}\text{W}$  en deux étapes :

$$M_W = \%_{74}^{182}\text{W} \times (M_{74}^{182}\text{W} - M_{74}^{186}\text{W}) + \%_{74}^{183}\text{W} \times M_{74}^{183}\text{W} + \%_{74}^{184}\text{W} \times M_{74}^{184}\text{W} + (1 - \%_{74}^{183}\text{W} - \%_{74}^{184}\text{W}) \times M_{74}^{186}\text{W}$$

Finalement :

$$\%_{74}^{182}\text{W} = \frac{M_W - \left( \%_{74}^{183}\text{W} \times M_{74}^{183}\text{W} + \%_{74}^{184}\text{W} \times M_{74}^{184}\text{W} + (1 - \%_{74}^{183}\text{W} - \%_{74}^{184}\text{W}) \times M_{74}^{186}\text{W} \right)}{M_{74}^{182}\text{W} - M_{74}^{186}\text{W}}$$

Il ne reste qu'à faire l'application numérique :

$$\%_{74}^{182}\text{W} = \frac{183,8 - (0,306 \times 183,95 + 0,143 \times 182,95 + (1 - 0,306 - 0,143) \times 185,95)}{181,94 - 185,95} = 0,277\%$$

On en déduit :

$$\%_{74}^{186}\text{W} = 1 - \%_{74}^{182}\text{W} - \%_{74}^{184}\text{W} - \%_{74}^{183}\text{W} = 0,274\%$$

### Exercice 5: Questions rapides sur les nombres quantiques



Les triplets suivants de nombres quantiques (n, l, m<sub>l</sub>) sont-ils possibles ou non pour un même électron ? Pour chacun des triplets possibles, donner le nom de la couche et la sous-couche associée ainsi que la dégénérescence du niveau énergétique.

$$(2, 0, 0) \quad (2, 1, -1) \quad (2, 2, 0) \quad (4, 1, -2) \quad (3, 2, -2) \quad (0, 0, 0)$$

**(2, 0, 0)** : Possible, il s'agit de la 2s de dégénérescence 1.

**(2, 1, -1)** : Possible, c'est la 2p, de dégénérescence 3.

**(2, 2, 0)** : Impossible car l = n.

**(4, 1, -2)** : Impossible car m<sub>l</sub> n'est pas possible.

**(3, 2, -2)** : Possible, c'est la 3d, de dégénérescence 5.

**(0, 0, 0)** : Impossible car n est nul.

### Exercice 6: Questions rapides sur les nombres quantiques (bis)



1) Répondre aux questions suivantes en justifiant brièvement.

a) Combien de sous-couches contient la couche n = 3 ?

Pour n = 3, l peut prendre les valeurs 0, 1 et 2. Il y a donc 3 sous couches, 3s, 3p et 3d.

b) Combien d'orbitales atomiques contient une sous-couche f ?

Une sous-couche f indique l = 3. m<sub>l</sub> peut donc prendre les valeurs -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Il y a donc 7 orbitales atomiques associées à une sous-couche f.

c) Combien d'électrons au maximum peut contenir une sous-couche 3p ?

Une sous-couche 3p indique n = 3 et l = 1. Ainsi m<sub>l</sub> peut prendre les valeurs -1, 0, 1. Cela fait donc 3 orbitales atomiques qui peuvent chacune contenir 2 électrons. On peut donc mettre 6 électrons dans une la sous-couche 3p.

d) Combien d'électrons au maximum peut contenir la couche n = 2 ?

La couche n = 2 contient deux sous couches 2s et 2p. Celles-ci contiennent respectivement 2 et 6 électrons au maximum. On peut donc mettre au plus 8 électrons dans la couche 2.

2) Des quadruplets de nombres quantiques pouvant définir l'état d'un électron sont donnés : (5, 0, 0, 1/2) ; (2, 1, 2, -1/2) ; (2, 2, 2, 1/2) ; (3, -1, 1, -1/2) ; (4, 1, -1, -1/2) ; (4, 2, 2, 1) ; (5, 2, 2, -1/2) ; (7, 3, -2, 0) ; (8, 1, -1, 1/2) ; (8, 4, 0, -1/2).

a) Quels sont ceux qui sont impossibles ? En préciser les raisons.

On exclut (2, 1, 2, -1/2) (m<sub>l</sub> > l impossible) ; (2, 2, 2, 1/2) (l = n impossible) ; (3, -1, 1, -1/2) (l négatif) ; (4, 2, 2, 1) (m<sub>s</sub> = 1 impossible pour un électron) ; (7, 3, -2, 0) (m<sub>s</sub> = 0 impossible pour un électron).

- b) Donner les symboles des sous-couches (associées aux orbitales atomiques) correspondant aux quadruplets possibles.

$(5,0,0,1/2) : 5s ; (4,1,-1,-1/2) : 4p ; (5,2,2,-1/2) : 5d ; (8,1,-1,1/2) : 8p ; (8,4,0,-1/2) : 8g$

### Exercice 7: Des configurations électroniques

■□□□

On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de nickel ( $Z = 28$ ).

- a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$   
 b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 4s^2 3d^6$   
 c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$   
 d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 4p^2$

- 1) Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli ? Conclure.

Il s'agit de la 2e. En effet, il y a 8 électrons dans la sous-couche 3p donc le règle de Pauli est violée.

- 2) Quelle est celle qui représente l'atome de nickel à l'état fondamental ?

Il s'agit de la 3e. Elle respecte bien toutes les règles de remplissage.

- 3) Classer par ordre d'énergie croissante les différentes configurations possibles.

On a :

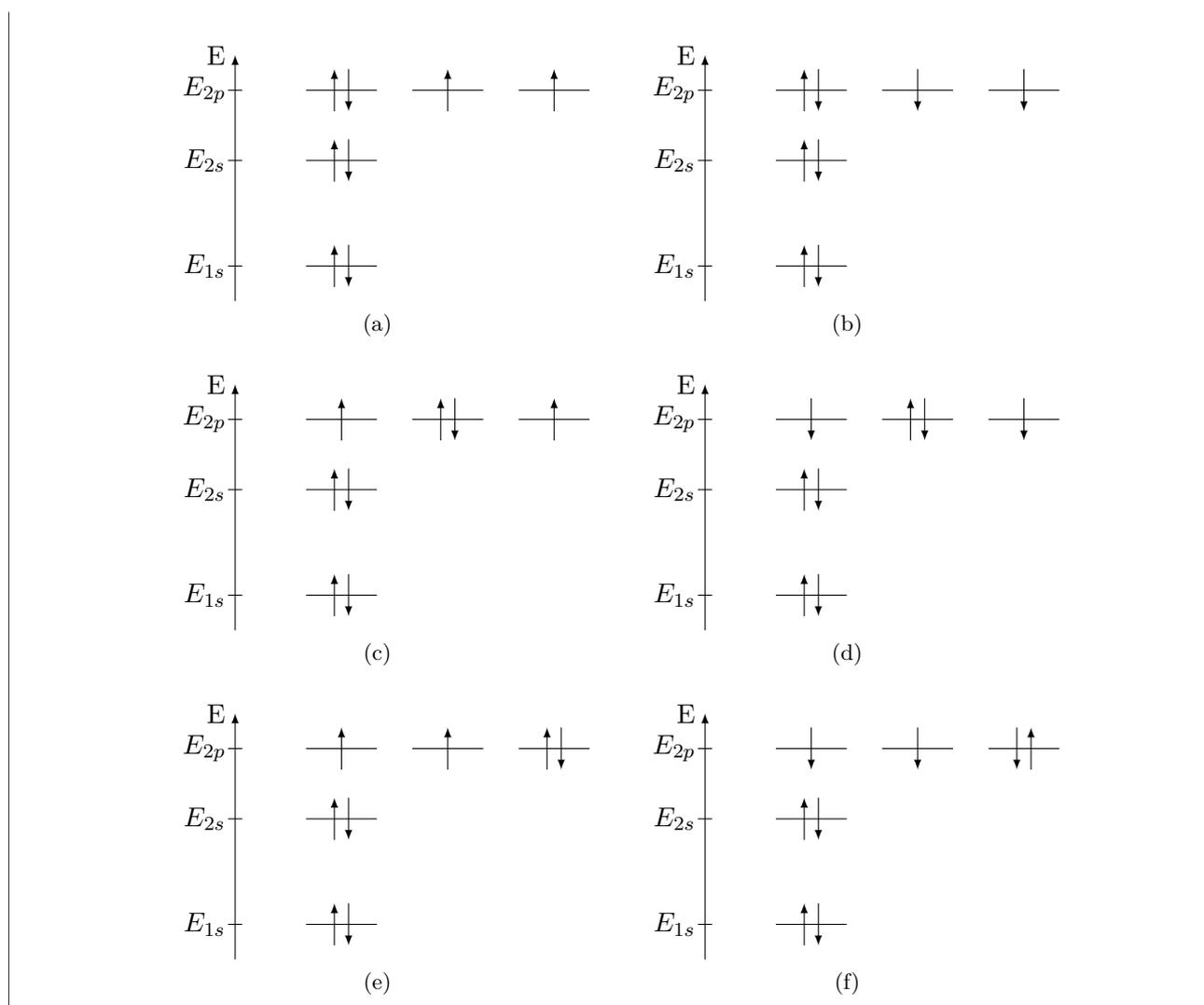
$$E_3 < E_1 < E_2$$

### Exercice 8: Diagramme de niveaux d'énergies

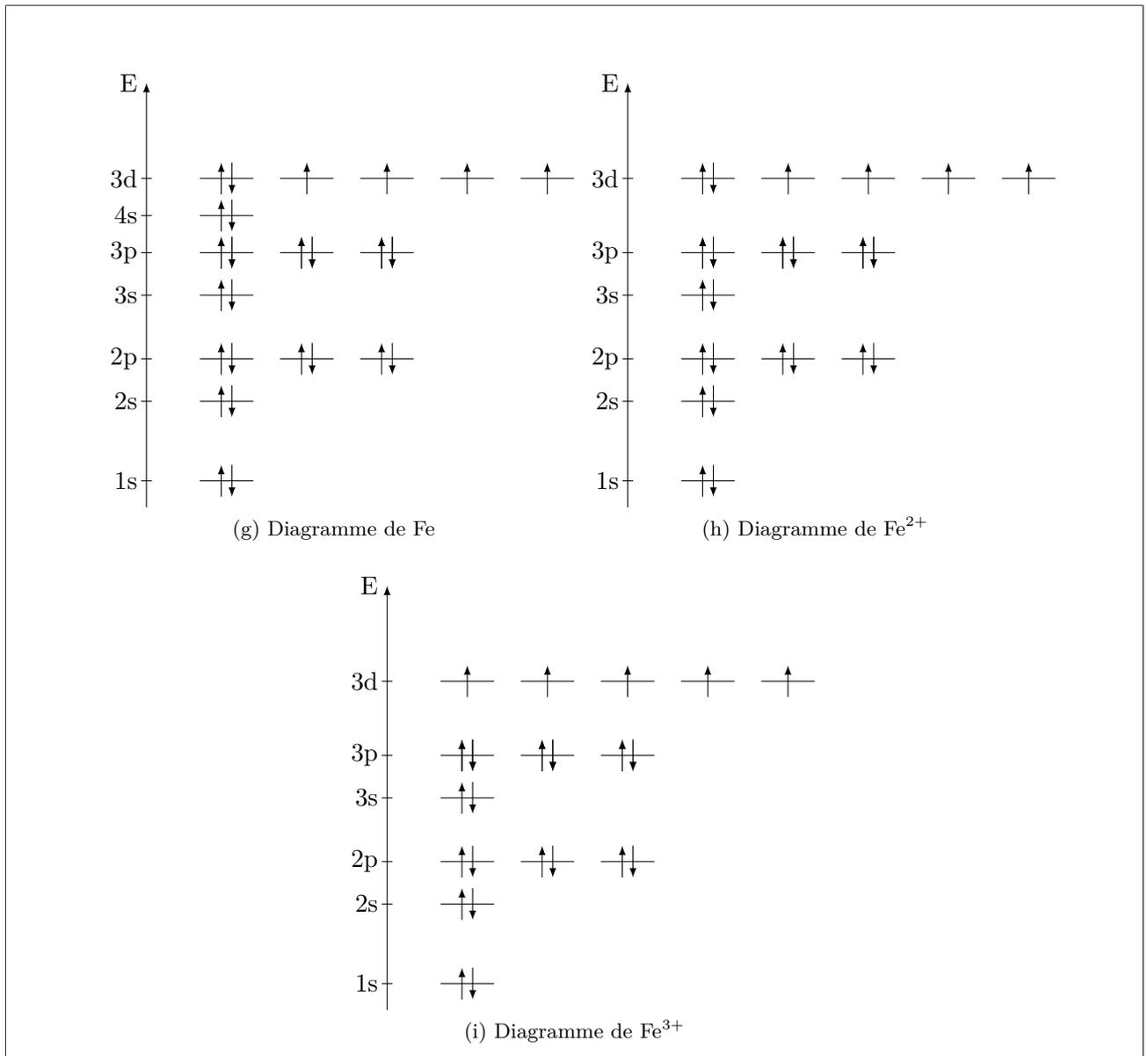
■□□□

- 1) Tracer le diagramme des niveaux énergétiques de l'oxygène et le remplir.

Il y a plusieurs possibilités qui sont toutes équivalentes, aucune n'est préférable :



2) Tracer le diagramme des niveaux énergétiques du fer ( $Z = 26$ ) et le remplir pour  $Fe$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .



**Exercice 9: Un peu d'entraînement sur les configurations électroniques** ■□□□

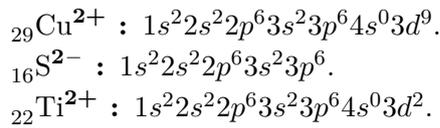
- 1) Écrire les configurations électroniques pour les atomes suivants en précisant pour chaque exemple les électrons de cœur et de valence et le caractère paramagnétique ou diamagnétique de l'atome :  $_{14}\text{Si}$ ,  $_{16}\text{S}$ ,  $_{18}\text{Ar}$ ,  $_{20}\text{Ca}$  et  $_{29}\text{Cu}$ .

$_{14}\text{Si}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Il est paramagnétique (2 électrons célibataires).  
 $_{16}\text{S}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Il est paramagnétique (2 électrons célibataires).  
 $_{18}\text{Ar}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Il est diamagnétique (aucun électron célibataire).  
 $_{20}\text{Ca}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Il est diamagnétique (aucun électron célibataire).  
 $_{29}\text{Cu}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . Il est paramagnétique (1 électron célibataire).

- 2) Écrire les configurations électroniques des ions suivants :  $_{9}\text{F}^-$ ,  $_{29}\text{Cu}^+$ ,  $_{29}\text{Cu}^{2+}$ ,  $_{16}\text{S}^{2-}$  et  $_{22}\text{Ti}^{2+}$ .

Pour les cations, attention aux pièges. Il faut forcément passer par la configuration de l'atome avant de retirer les électrons dans les bonnes sous-couches (n décroissant) :

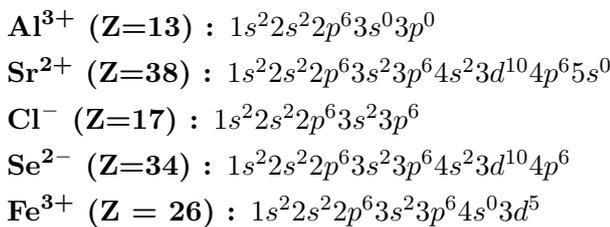
$_{9}\text{F}^-$  :  $1s^2 2s^2 2p^6$   
 $_{29}\text{Cu}^+$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$ .

**Exercice 10: Configurations électroniques d'ions**

■□□□

Donner la configuration électronique dans leur état fondamental des ions suivants.

- $\text{Al}^{3+}$  ( $Z=13$ )
- $\text{Sr}^{2+}$  ( $Z=38$ )
- $\text{Cl}^-$  ( $Z=17$ )
- $\text{Se}^{2-}$  ( $Z=34$ )
- $\text{Fe}^{3+}$  ( $Z = 26$ )

**Exercice 11: Entités isoélectroniques**

■□□□

Pour chacun des éléments ci-dessous, citer les entités chimiques (existantes) qui en sont isoélectroniques.

- Néon

Il y a l'atome de néon, l'ion fluorure  $\text{F}^-$ , l'ion sodium  $\text{Na}^+$  ou l'ion beryllium  $\text{Be}^{2+}$ .  $\text{O}^{2-}$  est trop peu stable pour être compté.

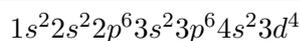
- Argon

Il y a l'atome d'argon, l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ , l'ion sulfure  $\text{S}^{2-}$ , l'ion sodium  $\text{Na}^+$  ou l'ion magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Exercice 12: Le chrome, le retour**

■□□□

- Donner la configuration électronique de l'atome de chrome ( $Z = 24$ ) dans son état fondamental.



- En réalité le chrome est une exception à la règle de Klechkowski et sa configuration électronique finit en  $4s^1 3d^5$ . Expliquer l'origine de cette exception.

Cela lui permet d'avoir une couche remplie et une couche semi remplie ce qui témoigne d'une stabilité particulière.

**Exercice 13: Etude d'un hydrogéoïde**

■ ■ □ □

On souhaite étudier l'atome d'oxygène une fois ionisé en hydrogéoïde.

- Préciser l'ion hydrogéoïde formé à partir de l'oxygène.

Il faut ne laisser qu'un seul électron, on pourra donc former  $O^{7+}$ .

- 2) Préciser son énergie d'ionisation et la longueur d'onde du rayonnement associé à cette ionisation.

L'énergie d'ionisation fait arriver l'électron dans le niveau fictif  $n = +\infty$  d'énergie  $E_\infty = 0$  eV. L'électron est initialement au niveau fondamental. On a donc :

$$\begin{aligned} E_i &= \Delta E \\ &= E_\infty - E_1 \\ &= -E_1 \\ &= \frac{E_o Z^2}{n^2} \\ &= 870 \text{ eV} \end{aligned}$$

On peut alors calculer la longueur d'onde selon la formule de Planck, en faisant attention aux conversions :

$$\lambda = \frac{hc}{E_i} = 1,42 \text{ nm}$$

- 3) Préciser la longueur d'onde émise par la désexcitation depuis le niveau  $n = 5$ . Représenter ce phénomène sur un diagramme énergétique.

On a la transition associée à la différence d'énergie :

$$\Delta E = E_1 - E_5 = E_o Z^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{5^2} \right)$$

On peut ensuite à nouveau appliquer la formule de Planck et trouver :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 1,48 \text{ nm}$$

### Exercice 14: Le lithium



On donne l'énergie de la sous-couche 2s du lithium :  $E_{2s} = -5,39$  eV. On donne les longueurs d'onde associées aux transitions suivantes :

Transition	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
$\lambda$ (nm)	671	812	323	610	497	427

Calculer les énergies en eV des sous-couches 2s à 4p.

On rappelle la formule associée à une transition électronique :

$$\Delta E = \frac{h \times c}{\lambda}$$

Ainsi si on considère la transition de la couche 2p à la 2s, on a, en J :

$$\Delta E_{2s/2p} = \frac{h \times c}{\lambda_1}$$

On peut donc en déduire l'énergie de la couche 2p :

$$E_{2p} = E_{2s} + \Delta E_{2s/2p}$$

On fait l'application numérique, en prenant bien la précaution de convertir les J en eV :

$$E_{2p} = -5.39 + \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{671 \times 10^{-9}} \frac{1}{1.602 \times 10^{-19}} = -3.53 \text{ eV}$$

En faisant attention au niveau d'arrivée (2s ou 2p), on peut facilement remplir le tableau :

Couche	2p	3s	3p	4s	3d	4p
$\Delta E$ calculé (eV)	1.85	1.53	3.83	2.03	2.49	2.90
Energie (eV)	-3.53	-2.00	-1.56	-1.50	-1.04	-0.630

### Exercice 15: Description physique de l'atome de calcium



On considère l'atome de calcium  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ . Le système étudié sera un électron de cet atome.

- 1) Déterminer la composition de l'atome de calcium étudié.

L'atome de calcium est composé de 20 protons et 20 neutrons.

- 2) Faire le bilan des forces qui s'exercent sur le système étudié sans aucune approximation et dénombrer ces forces.

Il y a :

- Les forces d'interaction gravitationnelles exercées par les protons (20), les neutrons (20) et les autres électrons (19), pour un total de 59.
- Les forces d'interaction électromagnétique de la part des protons (attractives, 20) et de la part des autres électrons (répulsives, 19).

- 3) En le justifiant à l'aide d'un calcul, préciser les forces qui sont négligeables.

On peut négliger les forces gravitationnelles devant les forces électrostatiques. En effet, on peut calculer : On peut donc calculer le rapport :

$$\frac{F_G}{F_E} = \frac{G \times m_{Proton} \times m_{Electron} \times 4\pi\epsilon_0}{|q_{Proton} \times q_{electron}|}$$

Avec les valeurs de charge et de masse des particules, on trouve :

$$\frac{F_G}{F_E} = \frac{6.67 \times 10^{-11} \times 1,672 \times 10^{-27} \times 9,109 \times 10^{-31} \times 4\pi \times 8.85 \times 10^{-12}}{(1.619 \times 10^{-19})^2} \simeq 10^{-50}$$

- 4) Indiquer les deux approximations permettant de déterminer l'énergie de l'électron considéré dans le modèle quantique.

Il reste donc uniquement les forces électromagnétiques exercées par les protons et les autres électrons. On fera deux approximation :

- Les protons exercent une unique force dont la résultante est  $F_p = ZF_1$  où  $F_1$  est la force exercée par n'importe quel proton. En effet, ils sont assez proches pour considérer qu'ils contribuent tous de la même manière à la résultante.
- La répulsion électronique est négligée purement et simplement. En contrepartie, on modifie artificiellement la charge du noyau en considérant un numéro atomique effectif  $Z^*$  tel que  $Z^* < Z$ .

## Pour réfléchir un peu plus

### Exercice 16: Pourquoi pas la 5g ?



Combien d'électrons faudrait-il pour commencer à remplir la première sous-couche g accessible tout en respectant les règles de remplissage ?

On constate avec le moyen mnémotechnique que la première sous-couche g est la 5g. Pour une sous-couche g, on a  $l=4$  soit  $n+l=9$  pour la 5g. Donc la 5g est remplie après la 8s ( $n+l=8$ ) mais avant la 8p ( $n+l=9$ ), avant la 7d ( $n+l=9$ ) et avant la 6f ( $n+l=9$ ). Il y a donc 8 sous couches s, 6 sous-couches p, 4 sous couches d et 2 sous-couches f. Cela représente un remplissage de 120 électrons.

### Exercice 17: Excitation et désexcitation de l'atome d'hydrogène



Calculer dans le cas d'un atome d'hydrogène :

- 1) L'énergie  $\epsilon_1$  (en eV puis en J) et la fréquence  $\nu_1$  du photon exciteur permettant la transition de l'électron de l'état fondamental  $n=1$  à l'état excité  $n=5$ . Calculer également le nombre d'onde  $\sigma_1$  du rayonnement et préciser dans quel domaine du spectre électromagnétique se trouve ce rayonnement.

On rappelle la formule associée aux niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène :

$$E_n = \frac{-E_o}{n^2}$$

On peut donc calculer les énergies des deux niveaux 1 et 5 :

$$E_1 = \frac{-13,6}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_5 = \frac{-13,6}{5^2} = -0,544 \text{ eV}$$

On convertit en J ensuite en multipliant par  $1,603 \times 10^{-19}$  :

$$E_1 = -21,8 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_5 = -0,872 \times 10^{-19} \text{ J}$$

La transition a donc une énergie :

$$\epsilon_1 = |E_1 - E_5| = 13,1 \text{ eV} = 20,9 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Pour trouver les fréquences, on applique la formule de Planck :

$$E = h \times \nu$$

On rappelle que dans cette formule E est en J. Donc :

$$\nu = \frac{E}{h}$$

Il suffit donc de faire les applications numériques :

$$\nu_1 = \frac{\epsilon_1}{h} = \frac{20,9 \times 10^{-19}}{6,63 \times 10^{-34}} = 3,15 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

On peut ensuite calculer le nombre d'onde avec la formule :

$$\epsilon = h \times c \times \sigma$$

On en déduit :

$$\sigma = \frac{\epsilon}{h \times c}$$

On fait l'application numérique :

$$\sigma_1 = \frac{\epsilon_1}{h \times c} = \frac{20,9 \times 10^{-19}}{6,63 \times 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8} = 1,05 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Pour trouver le domaine auquel appartient ce rayonnement, on calcule la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{1}{\sigma}$$

On applique donc :

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sigma_1} = \frac{1}{1,05 \times 10^7} = 0,95210^{-7} \text{ m} = 95,2 \text{ nm}$$

Ce rayonnement appartient aux UV lointains.

- 2) L'énergie  $\epsilon_2$  (en eV puis en J) et la fréquence  $\nu_2$  du photon exciteur permettant d'ioniser l'atome d'hydrogène initialement dans son état excité  $n=5$ . Calculer également le nombre d'onde  $\sigma$  du rayonnement et préciser dans quel domaine du spectre électromagnétique se trouve ce rayonnement.

La seule difficulté ici est de comprendre la transition effectuée. L'ionisation d'un atome suppose de complètement détaché l'électron considéré. Il n'y a donc plus d'interaction avec le noyau. Ainsi son énergie est supposée nulle. On a donc :

$$\epsilon_2 = E_\infty - E_5 = 0,544 \text{ eV}$$

On mène ensuite tous les calculs comme mentionné dans la question précédente. On obtient :

Grandeur	$\epsilon_2$ (eV)	$\epsilon_2$ (J)	$\nu_2$ (Hz)	$\sigma_2$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\lambda_2$ (nm)	Domaine
Valeur	0,544	$8,71 \times 10^{-20}$	$1,32 \times 10^{14}$	$4,39 \times 10^5$	$2,28 \times 10^3$	IR lointain

- 3) Calculer l'énergie correspondante à la transition depuis la couche  $n=5$  vers la couche  $n = 1$ . Préciser dans quel domaine du spectre électromagnétique se trouve ce rayonnement.

La transition possède le même écart d'énergie dans un sens que dans l'autre. Ainsi toutes les valeurs d'énergie, de fréquence, de nombre d'onde ou encore de longueur d'onde sont les mêmes que dans la question 1.

### Exercice 18: Spectre d'émission d'un ion hydrogéoïde ■■□□

L'hélium a pour numéro atomique  $Z=2$ . On étudie la série de Pickering du spectre d'émission de l'ion  $\text{He}^+$  qui correspond à des transitions vers le niveau  $n = 4$  depuis des niveaux supérieurs.

- 1) Rappeler la formule associée à l'énergie des niveaux des ions hydrogéoïdes. Qu'en est-il pour  $\text{He}^+$  ?

Dans le cas d'un ion hydrogéoïde de numéro atomique  $Z$ , on admet :

$$E = -E_o \times \frac{Z^2}{n^2}$$

où  $E$  est l'énergie, en eV, de la couche  $n$  de l'hydrogène.  $E_o$  est une constante et vaut  $E_o = 13,6 \text{ eV}$ .

Pour  $\text{He}^+$ ,  $Z=2$  :

$$E = -E_o \times \frac{4}{n^2}$$

2) Quelles sont les deux transitions possibles les moins énergétiques de la série de Pickering ?

On sait que la série de Pickering aboutit au niveau  $n=4$  à partir d'un niveau  $p>4$ . Ainsi, les deux transitions les moins énergétiques sont  $5 \rightarrow 4$  et  $6 \rightarrow 4$ .

3) Donner les longueurs d'onde des radiations de la série de Pickering appartenant au domaine du visible.

On envisage les radiations depuis les niveaux 5,6,7,8. En effet, on parle de spectre d'émission, il faut donc que ce soit une transition d'un état plus excité vers l'état  $n=4$ . On calcule les niveaux énergétiques avec la formule des hydrogéoïdes.

$$E_4 = -\frac{54,4}{4^2} = -3,4 \text{ eV}$$

Ensuite on peut calculer l'énergie de la transition avec la formule :

$$\Delta E_{n \rightarrow 4} = |E_4 - E_n|$$

Une fois cette valeur obtenue en J on peut calculer les longueurs d'onde :

$$\lambda_n = \frac{h \times c}{\Delta E_{n \rightarrow 5}}$$

Toutes les valeurs sont regroupées dans un tableau :

Niveau de départ	5	6	7	8
$E_n$ (eV)	-2.18	-1,51	-1,11	-0,850
$\Delta E_{n \rightarrow 4}$ (eV)	1.22	1.89	2.29	2.55
$\Delta E_{n \rightarrow 4}$ (J)	$1,96 \times 10^{-19}$	$3,03 \times 10^{-19}$	$3,67 \times 10^{-19}$	$4,09 \times 10^{-19}$
$\lambda_n$ (nm))	1013	656	541	486
Domaine	IR	Visible	Visible	Visible

4) Quelle est la plus petite longueur d'onde de la série de Pickering ?

La plus petite longueur d'onde correspond à la plus grande transition énergétique possible. Il s'agit donc de la transition associée à l'ionisation de l'atome d'Hélium. On a donc :

$$\Delta E_{max} = E_4 - E_\infty = 3,4 - 0 = 3,4 \text{ eV}$$

On obtient donc  $\Delta E_{max} = 5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  et enfin  $\lambda_{max} = 274 \text{ nm}$ .

### Exercice 19: Niveau d'énergie du Beryllium



On étudie le béryllium de numéro atomique  $Z=4$ .

1) Rappeler l'expression de l'énergie d'une couche dans le cas d'un atome hydrogéoïde.

$$E = \frac{-E_o * Z^2}{n^2}$$

2) Rappeler l'expression de l'énergie d'un rayonnement électromagnétique de nombre d'onde  $\sigma$ .

$$E = hc\sigma$$

3) Définir ce qu'est un hydrogéoïde. Comment en faire un avec du Béryllium ?

Un hydrogénoïde est une entité ne possédant qu'un seul électron. Comme le béryllium atomique possède 4 électrons, il faut former  $\text{Be}^{3+}$ .

- 4) Définir puis calculer l'énergie de première ionisation de l'hydrogénoïde considéré.

L'énergie de première ionisation est l'énergie nécessaire pour passer depuis l'atome au premier état ionisé :



L'électron totalement dissocié de l'atome est un électron d'énergie nulle, il est sur la "couche  $n = +\infty$ ". On a donc alors la transition de cet électron depuis la couche  $n=1$  jusqu'à  $n = +\infty$ . Ainsi :

$$E_I = E_\infty - E_f = \frac{E_o Z^2}{n_f^2} = 217,6 \text{ eV}$$

- 5) Calculer l'énergie nécessaire pour exciter cet hydrogénoïde du niveau  $n=1$  au niveau  $n=3$ .

Il suffit d'appliquer la formule rappelée précédemment :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_3 - E_1 \\ &= E_o Z^2 \times \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ &= 193 \text{ eV} \end{aligned}$$

- 6) Calculer les longueurs d'ondes des radiations émises lors du retour de l'état excité précédent au niveau fondamental. Ces radiations sont-elles situées dans le visible ?

Que ce soit pour l'excitation ou la désexcitation, la différence d'énergie est la même. On applique alors la formule de Planck au résultat trouvé précédemment :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

On a donc :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

On prend soin de convertir les eV en J lors du calcul pour trouver :

$$\lambda = 641 \text{ nm}$$

Il s'agit bien d'un raisonnement dans l'infrarouge.

## Exercice 20: Niveau d'énergie et spectroscopie



- 1) Rappeler la formule de Rydberg.

On a :

$$\sigma = R_H \times \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

- 2) Montrer que cette formule est compatible avec la théorie d'émission d'un photon. En particulier, retrouver la valeur de la constante de Rydberg.

Soit  $n$  le niveau de départ et  $p$  le niveau d'arrivée. La transition depuis  $n$  vers  $p$  est associée à une différence d'énergie :

$$\Delta E = E_p - E_n$$

Comme on considère un atome d'hydrogène, on peut facilement exprimer les énergies  $E_n$  et  $E_p$  et

donc on obtient :

$$\Delta E = E_o \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

On sait ensuite que :

$$\Delta E = hc\sigma$$

Il vient finalement :

$$\sigma = \frac{E_o}{hc} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

On retrouve alors bien la formule de Rydberg et on identifie :

$$R_H = \frac{E_o}{hc}$$

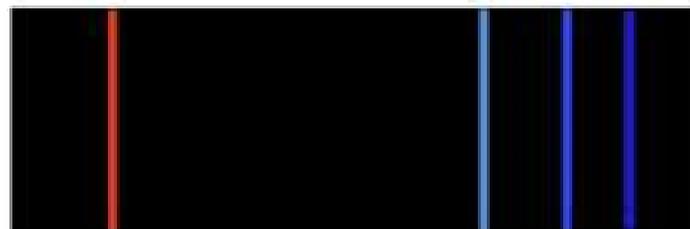
Si on fait l'application numérique, sans oublier la conversion de eV en J :

$$R_H = 1,11 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

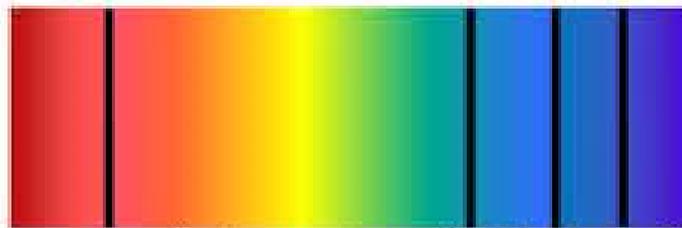
On retrouve bien le résultat demandé.

- 3) Le spectre de lumière émise par un atome d'hydrogène est un spectre discret. Dessiner l'allure d'un tel spectre. Quel autre type de spectre peut-on voir ?

Les spectres sont :



Spectre d'émission de l'hydrogène



Spectre d'absorption de l'hydrogène

- 4) Que prouve le spectre de l'Hydrogène ?

Il prouve que la mécanique quantique c'est pas des carabistouilles !

- 5) La série de Balmer est formée de 4 raies dans le visible, aux nombres d'onde suivants : 15240, 20570, 23040, 24380, en  $\text{cm}^{-1}$ . En justifiant votre calcul, déterminer les nombres quantiques mis en jeu.

On cherche deux nombres entiers  $n$  et  $p$  qui vérifient la formule de Rydberg :

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

On essaie avec  $n=1$ ,  $p=2$  :

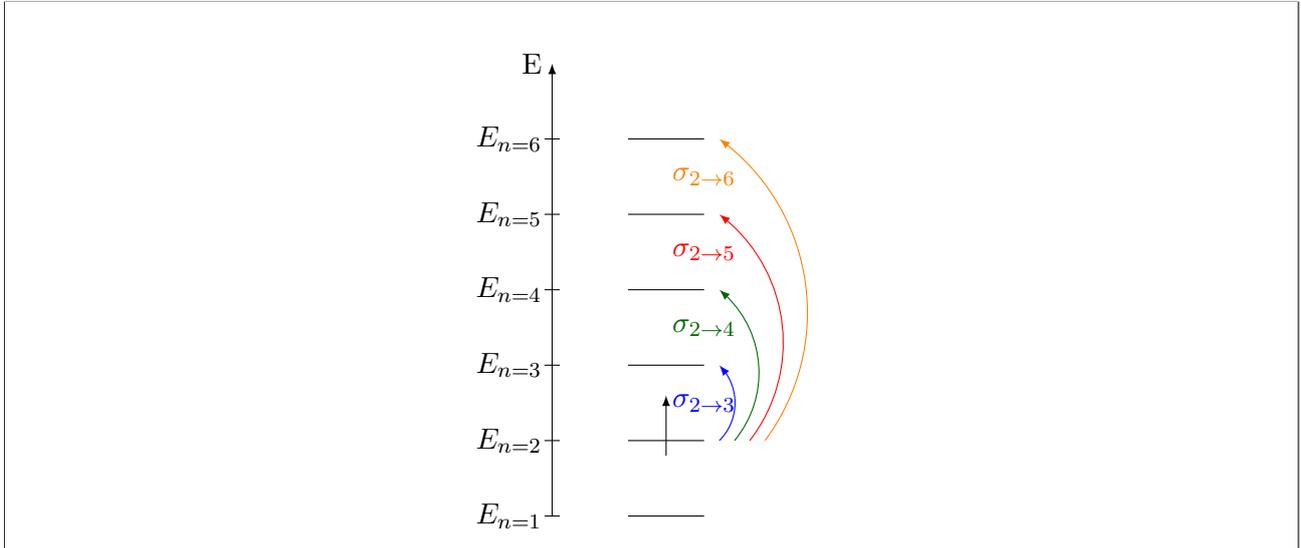
$$\sigma_{1 \rightarrow 2} = 82,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Cela ne coresspond pas. On essaie avec  $n = 2, p = 3$  :

$$\sigma_{2 \rightarrow 3} = 15,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Cela correspond alors à la première transition indiquée. On vérifie que les 3 autres sont bien  $\sigma_{2 \rightarrow 4}$ ,  $\sigma_{2 \rightarrow 5}$  et  $\sigma_{2 \rightarrow 6}$ .

6) Représenter sur un diagramme énergétique la série de Balmer.



**Exercice 21: Série de Brackett et de Pashen** ■■■□

Les séries de Brackett et de Paschen correspondent à des émissions de l'atome d'hydrogène respectivement vers le niveau  $n= 4$  et  $n= 3$ .

1) Déterminer l'intervalle spectral de chaque série, c'est-à-dire les longueurs d'onde des deux raies extrémales.

Pour la série de Paschen, la raie la moins énergétique est celle depuis le niveau  $n= 4$ . On a donc la transition :

$$E_{P-} = \Delta E_{4 \rightarrow 3} = E_3 - E_4 = E_o \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right) = -0,661 \text{ eV}$$

Comme c'est une émission, on a :

$$E_{photon} = -\Delta E_{4 \rightarrow 3}$$

On peut donc en déduire la longueur d'onde avec la formule de Planck :

$$\lambda_{P-} = \frac{hc}{-\Delta E_{4 \rightarrow 3}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8}{1,13 \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

La raie la plus énergétique est celle qui correspond à l'opposé de l'ionisation et on a donc :

$$E_{P+} = -E_i = E_3 = \frac{-E_o}{3^2} = -1,51 \text{ eV}$$

On trouve donc de même :

$$\lambda_{P+} = \frac{hc}{-E_3} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8}{1,51 \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 8,20 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

On peut déterminer de même les raies extrémales pour la série de Brackett :

$$E_{B-} = -0,306 \text{ eV}$$

$$\lambda_{B-} = 4,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$E_{B+} = -0,850 \text{ eV}$$

$$\lambda_{B+} = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Les intervalles spectraux sont donc, en m, pour la série de Paschen  $[8,20 \cdot 10^{-7}; 1,87 \cdot 10^{-6}]$  et pour la série de Brackett  $[1,46 \cdot 10^{-6}; 4,05 \cdot 10^{-6}]$

- 2) Déterminer le nombre de raie de la série de Paschen situées dans l'intervalle spectral de la série de Brackett.

Le recouvrement entre les deux intervalles est l'intervalle, en m,  $[1,46 \cdot 10^{-6}; 1,87 \cdot 10^{-6}]$ . Cela correspond donc à l'intervalle en énergie de photon, en eV,  $[0,661; 0,850]$ . On cherche les raies de la série de Paschen qui appartiennent à cet intervalle. On cherche donc les énergies des transitions qui aboutissent à  $n=3$  et dont l'énergie du photon (c'est-à-dire l'opposé) appartient à cet intervalle. Ces énergies s'écrivent, en notant  $p$  le niveau de départ :

$$E_{p \rightarrow 3} = E_o \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

On résout donc l'encadrement :

$$E_{min} < -E_{p \rightarrow 3} < E_{max}$$

Donc :

$$\begin{aligned} E_{min} &< E_o \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{p^2} \right) < E_{max} \\ \frac{E_{min}}{E_o} &< \frac{1}{3^2} - \frac{1}{p^2} < \frac{E_{max}}{E_o} \\ \frac{E_{min}}{E_o} - \frac{1}{3^2} &< -\frac{1}{p^2} < \frac{E_{max}}{E_o} - \frac{1}{3^2} \\ \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{3^2} - \frac{E_{min}}{E_o}}} &< p < \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{3^2} - \frac{E_{max}}{E_o}}} \end{aligned}$$

On a donc avec les applications numériques :

$$3,99 < p < 4,53$$

Il y a donc une seule raie de la série de Paschen dans la série de Brackett, celle qui correspond à  $n = 4$ .

- 3) Déterminer le nombre de raie de la série de Brackett situées dans l'intervalle spectral de la série de Paschen.

On doit trouver les raies de la série de Brackett dans le même intervalle énergétique  $[0,661; 0,850]$  en eV. Or d'après les calculs précédents, la valeur de 0,850 eV correspond à l'ionisation de l'atome d'hydrogène depuis l'état  $n=4$  ( $p = +\infty$ ). Il ne reste qu'à trouver la valeur de  $p$  qui correspond à la borne inférieure 0,661 eV. On résout donc :

$$E_{min} < -E_{p \rightarrow 4}$$

On obtient par la même série de calcul que précédemment :

$$\sqrt{\frac{1}{\frac{1}{4^2} - \frac{E_{min}}{E_o}}} < p$$

On obtient donc finalement :

$$8,5 < p$$

Il y a donc une infinité de raies de la série de Brackett qui se recouvrent avec la série de Paschen, pourvu que le niveau de départ vérifie :

$$p > 8,5$$

## Exercice 22: Dénombrement des couches et des sous-couches ■■■□

On cherche dans cet exercice à dénombrer le nombre d'états possibles au sein d'une même couche de nombre quantique principal  $n$ .

- 1) Dénombrer le nombre d'états possibles pour un triplet  $(n, l, m_l)$  donné, noté  $D_{n, l, m_l}$ .

Le seul nombre quantique encore non déterminé est  $m_s$ . Il y a deux possibilités donc il y a deux états possibles. On a donc :

$$D_{n, l, m_l} = 2$$

- 2) Dénombrer le nombre d'états possibles pour un doublet  $(n, l)$  donné, noté  $D_{n, l}$ , en fonction de  $l$ .

On sait que :

$$-l \leq m_l \leq l$$

On peut donc trouver tous les états en sommant :

$$D_{n, l} = \sum_{m_l=-l}^l D_{n, l, m_l} = \sum_{m_l=-l}^l 2 = 2(2l + 1)$$

- 3) Dénombrer le nombre d'états possibles pour un nombre quantique  $n$ , noté  $D_n$ , en fonction de  $n$ .

On sait que :

$$0 \leq l < n$$

Pour trouver tous les états, on peut sommer sur  $l$  :

$$D_n = \sum_{l=0}^n D_{n, l} = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 4 \sum_{l=0}^{n-1} l + 2 \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 4 \frac{(n-1)n}{2} + 2n = 2n^2$$

- 4) En déduire le nombre d'états possibles pour  $n=1, 2, 3$  et  $4$ .

On fait l'application numérique :

$$D_1 = 2$$

$$D_2 = 8$$

$$D_3 = 18$$

$$D_4 = 32$$

- 5) En déduire le numéro minimal de la période (sans prendre en compte les inversions des sous-couches) pour placer un élément de numéro atomique 228.

Pour placer un élément de numéro atomique 228, il faut au moins 228 états possibles pour les électrons. On cherche donc  $n$  tel que :

$$D_n \geq 228$$

Ainsi on a :

$$2n^2 \geq 228$$

Donc :

$$n \geq \sqrt{114} = 10,6$$

Cet élément sera donc dans la 11e période au moins.