

TD A1

L'atome : du modèle quantique à la spectroscopie

Données :

- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 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.
- 2) On rappelle que la masse molaire est la masse d'une mole d'atomes. Calculer la masse molaire moyenne du chrome à l'état naturel.

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.
- 2) Donner la configuration électronique des isotopes cités
- 3) Donner la composition des isotopes cités.
- 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.

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.
- 2) Donner la configuration électronique des deux isotopes.
- 3) Déterminer les abondances naturelles des deux isotopes.

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 $^{184}_{74}\text{W}$ (abondance : 30,6%) et le moins abondant est $^{183}_{74}\text{W}$ (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.
- 2) Calculer la masse molaire approchée de chacun des isotopes proposés. Justifier des différences observées avec les valeurs exactes.
- 3) Déterminer les pourcentages massiques des deux isotopes 182 et 186.

Exercice 5: Questions rapides sur les nombres quantiques

Les triplets suivants de nombres quantiques (n, l, m_l) 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) (2, 1, -1) (2, 2, 0) (4, 1, -2) (3, 2, -2) (0, 0, 0)

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 $n = 3$?
 - b) Combien d'orbitales atomiques contient une sous-couche f ?
 - c) Combien d'électrons au maximum peut contenir une sous-couche 3p ?
 - d) Combien d'électrons au maximum peut contenir la couche $n = 2$?
- 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.
 - b) Donner les symboles des sous-couches (associées aux orbitales atomiques) correspondant aux quadruplets possibles.

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.
- 2) Quelle est celle qui représente l'atome de nickel à l'état fondamental ?
- 3) Classer par ordre d'énergie croissante les différentes configurations possibles.

Exercice 8: Diagramme de niveaux d'énergie

- 1) Tracer le diagramme des niveaux énergétiques de l'oxygène et le remplir.
- 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 $_{29}\text{Cu}$.
- 2) Écrire les configurations électroniques des ions suivants : $_{9}\text{F}^{-}$, $_{29}\text{Cu}^{+}$, $_{29}\text{Cu}^{2+}$, $_{16}\text{S}^{2-}$ et $_{22}\text{Ti}^{2+}$.

Exercice 10: Configurations électroniques d'ions

■□□□

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

- a) Al^{3+} ($Z=13$)
- b) Sr^{2+} ($Z=38$)
- c) Cl^{-} ($Z=17$)
- d) Se^{2-} ($Z=34$)
- e) Fe^{3+} ($Z = 26$)

Exercice 11: Entités isoélectroniques

■□□□

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

- 1) Néon
- 2) Argon

Exercice 12: Le chrome, le retour

■□□□

- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de chrome ($Z = 24$) dans son état fondamental.
- 2) 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.

Exercice 13: Etude d'un hydrogénoïde

■■□□

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

- 1) Préciser l'ion hydrogénoïde formé à partir de l'oxygène.
- 2) Préciser son énergie d'ionisation et la longueur d'onde du rayonnement associé à cette ionisation.
- 3) Préciser la longueur d'onde émise par la désexcitation depuis le niveau $n = 5$. Représenter ce phénomène sur un diagramme énergétique.

Exercice 14: Le lithium

■■□□

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

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

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

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.
- 2) Faire le bilan des forces qui s'exercent sur le système étudié sans aucune approximation et dénombrer ces forces.
- 3) En le justifiant à l'aide d'un calcul, préciser les forces qui sont négligeables.
- 4) Indiquer les deux approximations permettant de déterminer l'énergie de l'électron considéré dans le modèle quantique.

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 ?

Réponse : 120

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

■■□□

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

- 1) L'énergie ϵ_1 (en eV puis en J) et la fréquence ν_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 σ_1 du rayonnement et préciser dans quel domaine du spectre électromagnétique se trouve ce rayonnement.
- 2) L'énergie ϵ_2 (en eV puis en J) et la fréquence ν_2 du photon exciteur permettant d'ioniser l'atome d'hydrogène initialement dans son état excité $n=5$. Calculer également le nombre d'onde σ_2 du rayonnement et préciser dans quel domaine du spectre électromagnétique se trouve ce rayonnement.
- 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.

Réponse : $\nu_1 = 3,15 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$; $\lambda_1 = 95,2 \text{ nm}$; $\nu_2 = 1,32 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$; $\lambda_1 = 2,28 \cdot 10^3 \text{ nm}$;

Exercice 18: Spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde

■■□□

L'hélium a pour numéro atomique $Z=2$. On étudie la série de Pickering du spectre d'émission de l'ion 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 hydrogénoïdes. Qu'en est-il pour He^+ ?
- 2) Quelles sont les deux transitions possibles les moins énergétiques de la série de Pickering ?
- 3) Donner les longueurs d'onde des radiations de la série de Pickering appartenant au domaine du visible.
- 4) Quelle est la plus petite longueur d'onde de la série de Pickering ?

Réponse : $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$

Exercice 19: Niveau d'énergie du béryllium

■■□□

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 hydrogénoïde.
- 2) Rappeler l'expression de l'énergie d'un rayonnement électromagnétique de nombre d'onde σ .
- 3) Définir ce qu'est un hydrogénoïde. Comment en faire un avec du Béryllium ?
- 4) Définir puis calculer l'énergie de première ionisation de l'hydrogénoïde considéré.

- 5) Calculer l'énergie nécessaire pour exciter cet hydrogène du niveau $n=1$ au niveau $n=3$.
- 6) Calculer les longueurs d'onde des radiations émises lors du retour de l'état excité précédent au niveau fondamental. Ces radiations sont-elles situées dans le visible ?

Réponse : $\Delta E_{1 \rightarrow 3} = 193 \text{ eV}$; $\lambda = 641 \text{ nm}$;

Exercice 20: Niveau d'énergie et spectroscopie



- 1) Rappeler la formule de Rydberg.
- 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.
- 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 ?
- 4) Que prouve le spectre de l'hydrogène ?
- 5) La série de Balmer est formée de 4 raies dans le visible, aux nombres d'onde suivants : 15240, 20570, 23040, 24380, en cm^{-1} . En justifiant votre calcul, déterminer les nombres quantiques mis en jeu.
- 6) Représenter sur un diagramme énergétique la série de Balmer.

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

Exercice 21: Séries de Brackett et de Paschen



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

Réponse : Paschen : $[8,20 \cdot 10^{-7}; 1,87 \cdot 10^{-6}] \text{ m}$; Brackett : $[1,46 \cdot 10^{-6}; 4,05 \cdot 10^{-6}] \text{ m}$; $n=4$; $p>8,5$

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} .
- 2) Dénombrer le nombre d'états possibles pour un doublet (n, l) donné, noté $D_{n,l}$, en fonction de l .
- 3) Dénombrer le nombre d'états possibles pour un nombre quantique n , noté D_n , en fonction de n .
- 4) En déduire le nombre d'états possibles pour $n=1, 2, 3$ et 4 .
- 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.

Réponse : $D_n = 2n^2$; 11e période