

Exercice 1. Spectroscopie des systèmes hydrogéoïdes (4 points)

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

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

- Expliquer pourquoi cette énergie est dite « *quantifiée* ».
- Quel physicien a introduit cette quantification au travers d'un postulat en 1915 ?
- Sur quelle observation expérimentale ce physicien s'est-il basé pour introduire le postulat de quantification ?

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 .

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.

4) Réécrire cette expression en introduisant la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (R_H).

5) On donne ci-dessous les nombres d'ondes des trois premières transitions du spectre d'émission d'un ion hydrogéoïde de numéro atomique Z . Déduire de ces données la nature de l'ion hydrogéoïde.

| transition | λ (nm) | $1/\lambda$ (cm ⁻¹) |
|------------|----------------|---------------------------------|
| 2→1 | 13,525 | 739371,53 |
| 3→1 | 11,411 | 876347,38 |
| 4→1 | 10,820 | 924214,42 |

Exercice 2. Transitions électroniques dans les systèmes hydrogéoïdes (4 points)

On considère l'ion hydrogéoïde obtenu à partir du lithium (Li).

1) Calculer (en eV) l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogéoïde.

2) On étudie la série de raies qui correspondent à la désexcitation d'un niveau quelconque m vers le niveau $n = 5$. Etablir l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{m,5}$ d'une raie de cette série.

3) Déterminer, pour cette série de raies, les longueurs d'onde d'émission maximum (λ_{\max}) et minimum (λ_{\min}).

4) En prenant comme critère de visibilité $750 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$, donner les transitions de cette série qui correspondent à des raies dans le domaine du visible.

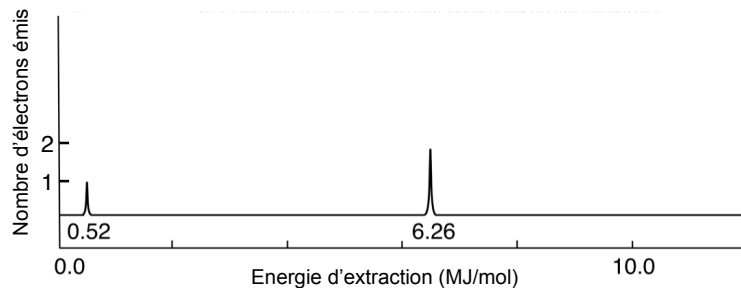
Exercice 3. Spectroscopie photoélectronique (4 points)

La spectroscopie photoélectronique (*PhotoElectron Spectroscopy*, PES) est une méthode expérimentale utilisée pour déterminer la structure électronique des atomes et des molécules. Le principe physique est similaire à celui de l'effet photoélectrique. Un spectromètre photoélectronique ionise l'échantillon en le bombardant avec des photons très énergétiques, tels que des UV ou des rayons X, et détecte ensuite le nombre d'électrons éjectés ainsi que leur énergie cinétique.

1) Ecrire l'équation décrivant le bilan énergétique du mécanisme d'extraction d'un électron d'un échantillon soumis à un rayonnement incident d'énergie $h\nu$. Définir les différents termes.

2) Le spectre PES simulé de l'atome de lithium, reportant le nombre d'électrons émis en fonction de l'énergie nécessaire à leur extraction (en 10^6 J/mol), est illustré ci-dessous. A partir de la configuration électronique du lithium, expliquer :

- pourquoi le pic à 6,26 MJ/mol est deux fois plus intense que le pic à 0,52 MJ/mol
- pourquoi il existe une telle différence d'énergie entre les deux pics

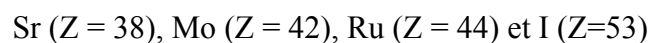


3) On utilise un rayonnement incident de longueur d'onde 1 nm. Calculer (en eV) l'énergie associée à ce rayonnement.

4) A partir des données du spectre, calculer (en eV) l'énergie cinétique des deux types de photoélectrons.

Exercice 4. Configuration électronique des éléments (5 points)

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



1) Ecrire la configuration électronique *complète* de Sr. Sachant que le numéro atomique du Krypton (Kr) est égal à 36, écrire 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.

- 2) Utiliser cette notation pour écrire la configuration électronique des autres éléments de la liste.
- 3) Donner le nom de la famille chimique de chaque élément.
- 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.
- 5) Ecrire la configuration électronique de valence de l'ion Ru^{2+} .

Exercice 5. Affinité électronique des éléments (3 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.
- 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
 - b) l'anomalie observée pour l'atome d'azote
- 3) Quels ions les éléments O et F auront-ils tendance à former ? Pourquoi ?
- 4) Quels seront les degrés d'oxydation les plus courants adoptés par ces deux éléments au sein d'une molécule ?

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 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 | [Q] | 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 | $T [°C] = (T[K] - 273.15)$ |