

**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 :

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

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. Transitions électroniques dans les systèmes hydrogénoïdes (4 points)

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

1) Calculer (en eV) l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogénoïde. **1 point**

$$EI = 13,6 Z^2 = 122,4 \text{ eV}$$

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. **0,5 point**

$$\frac{1}{\lambda_{m,5}} = R_H Z^2 \times \left( \frac{1}{25} - \frac{1}{m^2} \right)$$

3) Déterminer, pour cette série de raies, les longueurs d'onde d'émission maximum ( $\lambda_{\max}$ ) et minimum ( $\lambda_{\min}$ ). **1 point**

$\lambda_{\max} (\Delta E_{\min})$  correspond à la transition  $6 \rightarrow 5$ , soit  $\lambda_{\max} = 828 \text{ nm}$

$\lambda_{\min} (\Delta E_{\max})$  correspond à la transition  $\infty \rightarrow 5$ , soit  $\lambda_{\min} = 253 \text{ nm}$

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. **1,5 points**

$\lambda_{m,5}$  appartient au domaine du visible si  $m$  est tel que :

$$\frac{1}{750 \cdot 10^{-9}} < R_H Z^2 \times \left( \frac{1}{25} - \frac{1}{m^2} \right) < \frac{1}{400 \cdot 10^{-9}}$$

soit :  $6,14 < m < 8,25$ . Comme  $n$  est entier :  $7 \leq m \leq 8$

Les transitions  $7 \rightarrow 5$  (517 nm) et  $8 \rightarrow 5$  (415 nm) appartiennent donc au 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 le nombre et l'énergie cinétique des électrons qui en sont éjectés.

1) Ecrire l'équation décrivant l'échange d'énergie lors de l'extraction d'un électron d'un échantillon soumis à un rayonnement incident d'énergie  $h\nu$ . Définir les différents termes. **1 point**

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$

$h\nu$  : énergie du rayonnement incident

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

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

2) 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 :

a) pourquoi le pic à 6,26 MJ/mol est deux fois plus intense que le pic à 0,52 MJ/mol **0,5 point**

La configuration électronique de Li est  $1s^22s^1$ . Deux électrons sont arrachés de la sous-couche 1s (pic à 6,26 MJ/mol) et un seul de la sous-couche 2s (pic à 0,52 MJ/mol).

b) pourquoi il existe une telle différence d'énergie entre les deux pics **0,5 point**

L'énergie d'extraction d'un électron de la sous-couche 2s est beaucoup plus faible car il s'agit d'un électron de valence, occupant la partie périphérique du nuage électronique. Les électrons de la sous-couche 1s sont des électrons de cœur, beaucoup plus proches du noyau. Il faut fournir une énergie beaucoup plus importante pour les extraire.

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

$$h\nu = 1239,8 \text{ eV}$$

4) A partir des données du spectre, calculer (en eV) l'énergie cinétique des deux types de photoélectrons. **1 point**

$$W_{1s} = 6,26 \text{ MJ/mol} = 64,9 \text{ eV} \Rightarrow E_{c(1s)} = 1174,9 \text{ eV}$$

$$W_{2s} = 0,52 \text{ MJ/mol} = 5,39 \text{ eV} \Rightarrow E_{c(2s)} = 1234,4 \text{ eV}$$

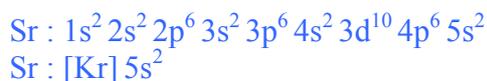
#### Exercice 4. Configuration électronique des éléments **(5 points)**

On considère les éléments suivants de la 5<sup>ème</sup> période de la classification périodique :

$$\text{Sr} (Z = 38), \text{Mo} (Z = 42), \text{Ru} (Z = 44) \text{ et } \text{I} (Z=53)$$

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**

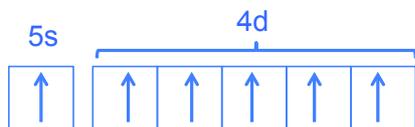


3) Donner le nom de la famille chimique de chaque élément. **1 point (-0,5 par erreur)**

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  $\text{Ru}^{2+}$ . **0,5 point**



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

### Exercice 5. Affinité électronique des éléments (3 points)

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 **0,5 point**



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 **0,5 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