université de BORDEAUX Collège Sciences et technologies	**Année 2019-2020** CYCLE PREPARATOIRE – DEVOIR SURVEILLE N°1 **Epreuve : Chimie générale (4TBX101U)** **Date : 25 octobre 2019** **Durée : 1h30** Sans documents, calculatrice autorisée Epreuve de F. Castet, C. Crespos et C. Guimpier

Exercice 1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

1) La valeur des longueurs d'ondes d'émission de l'atome d'hydrogène a pu être établie de manière empirique bien avant que Niels Bohr n'en propose une explication théorique en 1915. Donner l'expression permettant de calculer les différentes longueurs d'onde $\lambda_{p\to n}$ du spectre d'émission de l'hydrogène en fonction de la constante de Rydberg R_H.

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

2) En déduire l'expression de l'énergie d'un niveau n de l'atome d'hydrogène en fonction de R_H.

$$\Delta E_{p\to n} = E_p - E_n = \frac{hc}{\lambda_{p\to n}} = hcR_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = \frac{hcR_H}{n^2} - \frac{hcR_H}{p^2}$$

On en déduit l'expression de l'énergie d'un niveau n de l'atome d'hydrogène en fonction de R_H :

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

3) Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, et donner son expression en fonction de R_H. Calculer sa valeur en Joules et en eV.

L'énergie d'ionisation (EI) est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome d'hydrogène à partir de son état fondamental.

$\mathrm{EI} = E_\infty - E_1 = -E_1 = hcR_H$
$\mathrm{EI} = 2{,}18\ 10^{18} J = 13{,}6\ eV$

4) Etablir l'expression des longueurs d'onde des première (λ_{max}) et dernière raies (λ_{min}) au sein d'une même série (retour sur un même niveau n).

$\lambda_{max} \Leftrightarrow E_{min}$: Il s'agit de la transition entre deux niveaux consécutifs, soit $n+1 \to n$

$$\frac{1}{\lambda_{max}} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) = R_H\left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right)$$

$$\lambda_{max} = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1)R_H}$$

$\lambda_{min} \Leftrightarrow E_{max}$: Il s'agit de la transition entre les deux niveaux les plus éloignés, soit $\infty \rightarrow n$

$$\frac{1}{\lambda_{min}} = R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

$$\lambda_{min} = \frac{n^2}{R_H}$$

5) En déduire (en nm) les valeurs de λ_{max} et λ_{min} pour les séries de Lyman, Balmer et Paschen. Préciser à quel domaine du spectre électromagnétique ces radiations appartiennent.

Lyman (n = 1) : $\lambda_{min} = 91{,}1$ nm, $\lambda_{max} = 121{,}5$ nm
Balmer (n = 2) : $\lambda_{min} = 364{,}5$ nm, $\lambda_{max} = 656{,}1$ nm
Pashen (n = 3) : $\lambda_{min} = 820{,}1$ nm, $\lambda_{max} = 1874{,}6$ nm

6) Quel est le niveau d'énergie n atteint par l'atome d'hydrogène si, partant du niveau fondamental, on lui fournit une énergie correspondant à 99% de son énergie d'ionisation ?

$$\Delta E_{1n} = E_n - E_1 = 13{,}6\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$\Delta E_{1n} = 0{,}99 \times EI = 0{,}99 \times 13{,}6$$

D'où : $1 - \frac{1}{n^2} = 0{,}99 \Rightarrow n = 10$

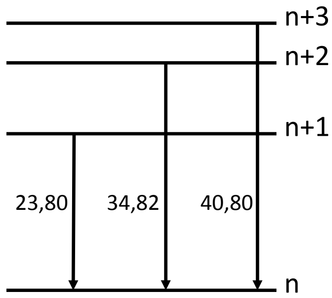
7) La série de Humphrey est une série d'émission de l'atome d'hydrogène pour laquelle λ_{max} = 12365 nm et λ_{min} = 3281 nm. Quelles sont les transitions impliquées dans cette série ?

D'après question 4, $\lambda_{min} = \frac{n^2}{R_H}$

D'où $n = \sqrt{R_H \lambda_{min}} = 6$

Exercice 2. Spectroscopie des ions hydrogénoïdes

Une partie du spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde de nombre de charge Z est représentée sur la figure ci-dessous, dans laquelle les énergies sont données en eV.



1) Ecrire la relation entre l'énergie de transition et le nombre quantique n pour les trois transitions représentées.

$$\Delta E_{(1)} = 13{,}6Z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) = 23{,}80$$
$$\Delta E_{(2)} = 13{,}6Z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2}\right) = 34{,}82$$
$$\Delta E_{(3)} = 13{,}6Z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+3)^2}\right) = 40{,}80$$

2) En raisonnant par essais successifs, déterminer la valeur du niveau n à partir des relations précédentes.

$$\frac{\Delta E_{(1)}}{\Delta E_{(2)}} = \frac{23{,}80}{34{,}82} = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2}} = 0{,}6836$$

Cette relation est vérifiée pour n = 3.

3) En déduire la nature de l'ion hydrogénoïde

$$\Delta E_{(1)} = 23{,}80 = 13{,}6Z^2\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

On en déduit que Z = 6. L'hydrogénoïde est B^{5+}.

Exercice 3. Effet photoélectrique

1) 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 (supérieures à 400nm) susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule.

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

Transition 3 → 2 : $\Delta E_{3\rightarrow 2} = 1{,}88\ eV, \lambda_{3\rightarrow 2} = 656\ nm$
Transition 4 → 2 : $\Delta E_{4\rightarrow 2} = 2{,}55\ eV, \lambda_{4\rightarrow 2} = 486\ nm$

Transition 5 → 2 : $\Delta E_{5\to2} = 2{,}86\ eV, \lambda_{5\to2} = 434\ nm$
Transition 6 → 2 : $\Delta E_{6\to2} = 3{,}02\ eV, \lambda_{6\to2} = 410\ nm$
Transition 7 → 2 : $\Delta E_{7\to2} = 3{,}12\ eV, \lambda_{7\to2} = 397\ nm$

Les longueurs d'onde associées aux transitions 3 → 2, 4 → 2, 5 → 2 et 6 → 2 se situent dans le domaine du visible. A partir de la transition 7 → 2, les longueurs d'onde se situent dans l'UV. Parmi les longueurs d'onde visibles, $\lambda_{3\to2}$ correspond à une énergie trop faible pour créer un effet photoélectrique avec cette cellule ($\Delta E_{3\to2} = 1{,}88\ eV < W_0$). Par conséquent, seules les longueurs d'onde associées aux transitions 4 → 2, 5 → 2 et 6 → 2 permettent d'extraire des électrons.

2) Calculer, pour chacune de ces transitions, la vitesse maximale des photoélectrons émis.

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

Transition 4 → 2 : $\frac{1}{2}mv^2 = 4{,}82\ 10^{-20}J \Rightarrow v = 325\ 441\ m/s$
Transition 5 → 2 : $\frac{1}{2}mv^2 = 9{,}73\ 10^{-20}J \Rightarrow v = 462\ 167\ m/s$
Transition 6 → 2 : $\frac{1}{2}mv^2 = 1{,}24\ 10^{-19}J \Rightarrow v = 521\ 627\ m/s$

Exercice 4. Nombres quantiques et orbitales atomiques

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.

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

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

a) $n, l, m = 3, 2, 0$ b) $n, l, m = 2, 2, -1$ c) $n, l, m = 3, 0, 3$ d) $n, l, m = 3, -2, 0$

b est impossible car $l = n$
c est impossible car $m > l$

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 :

a) 1p b) 3f c) 5d d) 4s e) 2d

$l = 0 \longrightarrow s$
$l = 1 \longrightarrow p$
$l = 2 \longrightarrow d$
$l = 3 \longrightarrow f$

a, b et e sont impossibles

4) Désigner les orbitales atomiques correspondant aux nombres quantiques suivants :

a) $n, l, m = 3, 2, 1$ b) $n, l, m = 2, 1, 0$ c) $n, l, m = 1, 0, 0$

d) $n, l, m = 3, 2, -2$ e) $n, l, m = 4, 2, 0$ f) $n, l, m = 3, 1, -1$

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

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

Exercice 5. Dualité onde/particule

1) Ecrire la relation fondamentale de la mécanique quantique permettant de traduire la manifestation du caractère ondulatoire de la matière.

Relation de De Broglie : $\lambda = \frac{h}{mv}$

2) Calculer la longueur d'onde d'un avion de 10 tonnes se déplaçant à deux fois la vitesse du son, la vitesse du son dans l'air étant de 340 $m.s^{-1}$.

$\lambda_{avion} = 1{,}95\ 10^{-40}\ m$

3) Calculer la longueur d'onde d'un proton accéléré dans un cyclotron à une vitesse de $3{,}5.10^{2}$ $km.s^{-1}$.

$\lambda_{proton} = 1{,}13\ 10^{-13}\ m$

4) Comparer les longueurs d'onde obtenues aux questions 2 et 3 et commenter le comportement classique ou quantique de ces deux objets.

λ_{avion} est négligeable par rapport à la taille de l'avion et la taille de l'espace dans lequel il évolue. L'avion ne manifeste donc pas de comportement quantique. Son mouvement peut être décrit par la mécanique classique. λ_{proton} n'est négligeable par rapport à l'espace dans lequel le proton évolue. Il manifeste un comportement quantique, son mouvement ne peut pas être décrit par la mécanique classique.

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	[Θ]	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)