

On se référera le cas échéant au tableau périodique des éléments distribué.

### Atomes

#### Exercice 1 : Configuration électronique de Fe

On propose les configurations électroniques pour  ${}_{26}\text{Fe}$  :

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 4p^2$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 4s^2 3d^4$

1. Déterminer quelle est celle de l'atome dans son état fondamental en précisant pour chacune des autres pourquoi elle ne convient pas.
2. En déduire la position de Fe dans la classification périodique. Quels sont ses électrons de cœur et de valence ?
3. Donner les configurations électroniques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Lequel de ces ions est le plus stable ?
4. Cet atome est-il dia ou paramagnétique ?

#### Exercice 2 : Nombres quantiques

Parmi les quadruplets de nombres quantiques  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$  suivants, quels sont ceux qui peuvent décrire l'état d'un électron dans un atome ? Indiquer le cas échéant l'orbitale atomique correspondante et la position dans la classification périodique des éléments dont cet état est celui d'un électron de plus haute énergie dans l'état fondamental.

$(2, 2, 1, 1/2)$ ;  $(3, -1, 1, -1/2)$ ;  $(3, 2, 2, 1/2)$ ;  $(4, 0, -1, 1/2)$ ;  $(4, 3, -2, 1/2)$ ;  $(5, 2, 0, 0)$ ;  $(8, 4, -4, 1/2)$

#### Exercice 3 : L'atome d'hydrogène

1. Rappeler la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. En déduire la plus courte longueur d'onde du photon qu'il puisse absorber sans être ionisé. Dans quel domaine des ondes électromagnétiques se situe-t-elle ?
2. Déterminer les couleurs des rayonnements visibles que peut émettre une lampe à vapeur de H.

#### Exercice 4 : Atomes hydrogénoïdes

On appelle ion hydrogénoïde un ion ne comportant qu'un seul électron. On note  $Z$  son numéro atomique.

1. Les ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$  sont-ils hydrogénoïdes ? Quel est l'ion hydrogénoïde correspondant à l'élément carbone ?

2. Les énergies de l'état fondamental, notées  $-E_1$  de  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$  valent respectivement  $-54,4 \text{ eV}$  et  $-122,4 \text{ eV}$ . Proposer une relation simple entre leur nombre de charge et  $E_{1,\text{H}}$  la valeur correspondante dans l'atome d'hydrogène.

3. Les énergies des niveaux de ces systèmes satisfont à la relation  $E_n = -\frac{E_{1,\text{H}}}{n^2}$ , avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

- (a) Calculer la valeur de l'énergie des quatre premiers niveaux d'énergie des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$  et les comparer à celles de l'atome d'hydrogène. Déterminer également le domaine des ondes électromagnétiques correspondantes.
- (b) Pourquoi peut-on dire que l'électron unique d'un système hydrogénoïde devient de plus en plus lié lorsque  $Z$  augmente ?

#### Exercice 5 : Configuration électronique des ions

1. Donner la configuration électronique de  ${}_{27}\text{Co}$  dans son état fondamental. En déduire la configuration électronique des ions  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Co(III)}$ .
2. Donner la configuration électronique des ions  ${}_{12}\text{Mg}^{3+}$  et  ${}_{23}\text{V}^{3+}$  dans leur état fondamental. Lequel ne pourra-t-on pas observer.
3. Donner la configuration électronique des ions  ${}_{8}\text{O}^{2-}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}^-$ ,  ${}_{19}\text{K}^+$ ,  ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$  et  ${}_{35}\text{Br}^-$ . Qu'ont ces ions en commun ?

### Noyaux

#### Exercice 6 : Isotopes de l'iode

L'élément  ${}_{53}\text{I}$  compte 37 isotopes parmi lesquels un seul est stable :  ${}_{53}^{127}\text{I}$ .

1. Donner la composition du noyau de  ${}_{53}^{127}\text{I}$ .
2. Les isotopes  ${}_{53}^{123}\text{I}$  et  ${}_{53}^{125}\text{I}$ , de périodes radioactives respectives 13 h et 59 jour, sont utilisés en médecine.
  - (a) Donner la composition de leurs noyaux.
  - (b) Lequel est le plus adapté à une utilisation en tant que traceur radioactif ?
3. L'isotope  ${}_{53}^{131}\text{I}$  se désintègre selon une émission de type  $\beta^-$ . Écrire l'équation de désintégration et identifier le noyau fils.

#### Exercice 7 : Défaut de masse

On donne les valeurs précises des masses au repos des particules suivantes :

particule	électron	proton	neutron
masse (kg)	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$

1. Convertir ces valeurs en  $\text{eV}/c^2$ .
2. La rencontre d'un électron et d'un positron conduit à leur annihilation en émettant deux photons.

- (a) Déterminer l'énergie totale de ces deux photons en négligeant l'énergie cinétique de l'électron et du positron. En déduire la longueur des photons émis. À quel domaine correspond ce rayonnement ?
- (b) Quelle est la grandeur qui ne pourrait pas être conservée si un seul photon était produit ?
3. La masse d'un noyau d'hydrogène est 1,007 u, celle d'un neutron est 1,009 u, celle d'un noyau d'hélium est 4,001 u.
- (a) Déterminer l'énergie libérée par la fusion de noyaux d'hydrogène  ${}^1_1\text{H}$  pour former l'hélium  ${}^4_2\text{He}$  dans la nucléosynthèse stellaire. On ne se préoccupera pas du mécanisme exact et on ne prendra pas en considération l'énergie des éventuels neutrinos émis ni l'énergie cinétique initiale des protons et neutrons intervenant.
- (b) Quelle précision sur les mesures des masses atomiques fallait-il avoir pour pouvoir envisager ces phénomènes ?

### Propriétés chimiques

#### Exercice 8 : Propriétés chimiques du strontium

Le strontium (Sr) a pour numéro atomique  $Z = 38$ .

- Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental. À quelle famille appartient-il ? Est-ce un métal ?
- Pourquoi le rencontre-t-on fréquemment au degré d'oxydation II et jamais à un degré supérieur ?
- Écrire les équations de ses réactions avec l'eau et le dioxygène en précisant l'oxydant et le réducteur de la réaction.
- Pourquoi ne trouve pas Sr à l'état de corps pur simple naturellement ?

#### Exercice 9 : Liaisons avec H

Le tableau suivant donne les valeurs des électronégativités de Pauling des éléments de la deuxième période.

${}^3\text{Li}$	${}^4\text{Be}$	${}^5\text{B}$	${}^6\text{C}$	${}^7\text{N}$	${}^8\text{O}$	${}^9\text{F}$	${}^{10}\text{Ne}$
0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	

- Comment se comparent les électronégativités de  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}$  et  ${}_{13}\text{Al}$  à celles de ces éléments ?
- L'électronégativité de Pauling de  ${}^1_1\text{H}$  est 2,2.
  - En déduire la répartition des charges dans les composés :  
LiH, BeH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF, NaH, MgH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub>.
  - Par analogie avec les ions halogénures, lesquelles des espèces précédentes nommeriez-vous hydrides ?

- (c) Expliquer pourquoi NaH a une structure franchement ionique et AlH<sub>3</sub> est une espèce plutôt covalente.

#### Exercice 10 : Électronégativité

Dans un modèle classique, l'énergie d'un électron de charge  $-e$  en orbite circulaire à la distance  $r$  d'un proton de charge  $e$  est :

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \text{avec: } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,98 \cdot 10^{19} \text{ J} \cdot \text{Å} \cdot \text{C}^{-2}.$$

On admet que les valeurs des énergies données par ce modèle restent valables dans une description quantique des atomes.

- Proposer une adaptation de cette formule pour un cation (dit « hydrogénoïde ») formé d'un noyau de charge  $Ze$  (avec  $Z \in \mathbb{N}^*$ ) et d'un unique électron.
- La taille caractéristique des orbitales atomiques varie avec le nombre quantique principal  $n$  et  $Z$  comme  $n^2 a_0 / Z$ , avec  $a_0$  le rayon de Bohr.
  - En déduire, dans ce modèle, l'énergie d'une orbitale  $n$  d'un cation hydrogénoïde.
  - Proposer une expression de l'énergie d'un électron de valence dans une orbitale atomique de valence en fonction de  $n$  et  $Z$  (pour les blocs  $s$  et  $p$ ) pour un atome
  - Justifier ainsi qualitativement les variations globales de l'électronégativité dans une ligne et dans une colonne de la classification périodique.

**Correction de l'exercice 1**

1. La première configuration remplit la  $3d$  ( $n + l = 5, n = 3$ ) avant la  $4s$  ( $n + l = 4, n = 4$ ), elle ne vérifie pas la règle de Klechkowsky, tout comme la troisième qui remplit la  $4p$  ( $n + l = 5, n = 4$ ) avant la  $3d$  ( $n + l = 5, n = 3$ ).
2. La quatrième place 8 électrons dans une orbitale  $p$  qui ne peut en contenir que 6 d'après le principe de Pauli.
3. La bonne configuration est la deuxième.

La couche de valence de  ${}_{26}\text{Fe}$  est  $4s^2 3d^6$ , il se trouve donc dans la 8ème colonne de la quatrième ligne.

On a, en commençant par vider la  $4s$  :

- $\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$
- $\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  a sa couche  $3d$  à demi-pleine, il sera plus stable.

La sous-couche  $3d$  comporte cinq états quantiques distincts suivant la valeur de  $m_l$ . Comme elle est peuplée par 6 électrons, la règle de Hund assure que 4 électrons ne seront pas appariés :  ${}_{26}\text{Fe}$  est paramagnétique.

**Correction de l'exercice 2**

- $(2, 2, 1, 1/2)$  ne convient pas puisque  $l = 2$  doit être strictement inférieur à  $n = 2$ .
- $(3, -1, 1, -1/2)$  ne convient pas puisque  $l = -1$  doit être strictement positif.
- $(3, 2, 2, 1/2)$  correspond à une orbitale  $3d$ . C'est la dernière sous-couche occupée par les éléments entre Sc et Zn dans leur état fondamental.
- $(4, 0, -1, 1/2)$  ne convient pas puisque  $m_l = -1$  doit être compris entre  $-l = 0$  et  $l = 0$ .
- $(4, 3, -2, 1/2)$  correspond à une orbitale  $4f$ . C'est la dernière sous-couche occupée par les éléments entre La et Lu dans leur état fondamental.
- $(5, 2, 0, 0)$  ne convient pas puisque  $m_s = 0$  ne peut valoir que  $\pm 1/2$ .
- $(8, 4, -4, 1/2)$  correspond à une orbitale  $8g$ , aucun élément stable découvert à ce jour ne peuple cette orbitale dans son état fondamental.

**Correction de l'exercice 3**

1. L'état fondamental de l'électron dans l'atome d'hydrogène a pour énergie  $-\mathcal{E}_1 = -13,6 \text{ eV}$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_0 = hc/\mathcal{E}_1 = 91 \text{ nm}$ , dans l'ultraviolet.
2. On peut envisager des transitions entre les niveaux d'énergie :  $\mathcal{E}_n = -\mathcal{E}_1/n^2$ . Entre deux niveaux  $n$  et  $p$ , on a donc :

$$\lambda_{n \rightarrow p} = \frac{hc}{E_1} \frac{1}{1/n^2 - 1/p^2}$$

On sera entre 400 nm et 800 nm uniquement pour  $n = 2$  et  $p = 3 \rightarrow \infty$

$p = 3 \rightarrow n = 2 \quad \lambda = 656 \text{ nm}$ , dans le rouge,

$p = 4 \rightarrow n = 2 \quad \lambda = 486 \text{ nm}$ , dans le bleu,

$p = 5 \rightarrow n = 2 \quad \lambda = 434 \text{ nm}$ , dans le bleu-violet,

$p = 6 \rightarrow n = 2 \quad \lambda = 416 \text{ nm}$ , dans le violet,

$p = 6 \rightarrow n = 2 \quad \lambda = 416 \text{ nm}$ , dans le violet-ultraviolet.

Les autres raies retournant à  $n = 2$  sont dans l'ultraviolet, tout comme celles retournant à  $n = 1$ . Celles retournant à  $n \geq 3$  sont en revanche dans l'infrarouge.

**Correction de l'exercice 4**

1. On a  ${}_4\text{Be}$  et  ${}_3\text{Li}$ .  $\text{Li}^{2+}$  est donc hydrogénoïde, tout comme  $\text{He}^+$ . Pour  ${}_6\text{C}$ , il faudra former  $\text{C}^{5+}$  pour avoir une structure hydrogénoïde.
2. On a  $Z = 2$  pour He et  $Z = 3$  pour Li. On observe que  $E_1 = Z^2 E_{1,\text{H}}$ . L'étude du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène permet de l'expliquer simplement.
3. (a) On a :

$\text{He}^+$  On a :

- $E_1 = -54,4 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 23 \text{ nm}$
- $E_2 = -13,6 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 91 \text{ nm}$
- $E_3 = -6,4 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 205 \text{ nm}$
- $E_4 = -3,40 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 364 \text{ nm}$

$\text{Li}^{2+}$  On a :

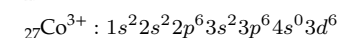
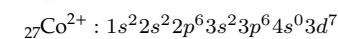
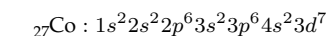
- $E_1 = -122,4 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 10 \text{ nm}$
- $E_2 = -30,6 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 40,5 \text{ nm}$
- $E_3 = -13,6 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 91,1 \text{ nm}$
- $E_4 = -7,65 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 162 \text{ nm}$

Toutes ces longueurs d'onde sont dans l'ultraviolet.

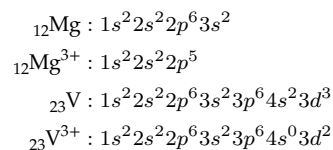
- (b)  $E_1$  représente l'énergie à fournir pour amener l'électron à l'infini du noyau, ie à l'ioniser l'atome. Comme elle croît comme  $Z^2$ , l'électron d'un ion hydrogénoïde est bien d'autant plus lié que  $Z$  est élevé, ce qui n'est pas surprenant puisque il est retenu par davantage de protons.

**Correction de l'exercice 5**

1. On a :

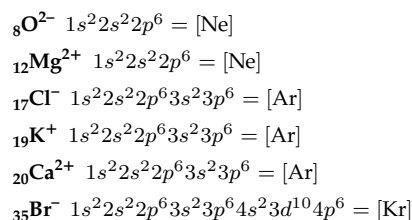


2. On a :



La formation de l'ion  ${}_{12}\text{Mg}^{3+}$  nécessiterait d'arracher un électron de la sous-couche  $2p$ , ie un électron de cœur. Les mécanismes chimiques usuels ne le permettent pas.

3. On a :

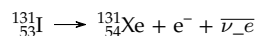


Ces ions sont particulièrement stables puisqu'ils ont la configuration électronique d'un gaz noble.

### Correction de l'exercice 6

- ${}_{53}^{127}$  comporte 53 protons et 74 neutrons.
- (a)  ${}_{53}^{123}$  comporte 53 protons et 70 neutrons,  ${}_{53}^{125}$  comporte 53 protons et 72 neutrons.  
(b) Un traceur radioactif devra avoir une durée de vie de l'ordre de quelques heures pour avoir le temps de diffuser dans l'organisme avant d'être complètement désintégré mais ne pas rester radioactif trop longtemps. On utilisera donc  ${}_{53}^{127}\text{I}$ .

3. On a la réaction :



### Correction de l'exercice 7

1. On a :

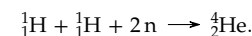
$$m_e = 511 \text{ keV}/c^2 \quad m_p = 938 \text{ MeV}/c^2 \quad m_n = 940 \text{ MeV}/c^2$$

- (a) La conservation de l'énergie assure que l'énergie totale de ces deux photons est  $2m_e c^2 = 1,02 \text{ MeV}$ . Si chaque photon emporte la moitié de cette énergie (ce qui sera le cas si les quantités de mouvement de l'électron et du positron sont opposées dans le référentiel considéré), leur longueur d'onde commune sera  $2,42 \text{ pm}$ , dans le domaine des rayons  $\gamma$ .

(b) Lors de l'annihilation des deux électrons, l'énergie  $E$  et la quantité de mouvement  $p$  doivent être conservés.

Comme celles du photon sont reliées par  $E = pc$ , on ne peut pas simultanément vérifier ces deux conservations avec un seul photon. Avec deux photons, dont on peut choisir la direction relative, le processus est possible.

- (a) On considère la réaction globale (il existe en fait plusieurs mécanismes différents, composés de plusieurs étapes qu'on ne détaille pas) :



La masse de  ${}^4_2\text{He}$  (4,001 u) est inférieure à la somme des masses des réactifs ( $2m_H + 2m_n = 4,032 \text{ u}$ ). Le défaut de masse, de l'ordre de  $\Delta m = 0,031 \text{ u}$  correspond à une énergie libérée de  $\Delta mc^2 = 29 \cdot 10^6 \text{ eV}$ .

On a négligé les énergies cinétiques des différents constituants, les énergies des électrons, positrons et neutrinos éventuellement produits car elles seront négligeables devant une telle énergie.

- (b) Si on avait arrondi les masses à un chiffre après la virgule, le bilan aurait été nul. Au deuxième chiffre après la virgule, on aurait commis une erreur de l'ordre de 30%.

### Correction de l'exercice 8

- Sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ . C'est un alcalino-terreux, donc un métal.
- Le cation  $\text{Sr}^{2+}$  a la structure électronique du gaz noble le plus proche : Kr.
- On aura :  
$$\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_{2(\text{g})} \quad \text{et} : \text{Sr}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{SrO}_{(\text{s})}.$$
Dans ces réactions, Sr est le réducteur,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}$  sont les oxydants.
- En raison de son bon caractère réducteur, sera toujours oxydé par l'eau et le dioxygène et on ne le trouvera qu'à l'état oxydé.

### Correction de l'exercice 9

- Les éléments Na, Mg et Al sont les trois premiers de la période, directement sous Li, Be et B. Leurs électronégativités leur sont donc deux à deux inférieures.
- (a) et (b) Les éléments Li, Be et B ont une électronégativité inférieure à celle de H : les électrons de valence seront donc plus proches du noyau de H, tout comme ils sont proches du noyau de l'halogène dans un halogénure : de Cl dans NaCl. On les nommera hydrures pour cette raison.  
Dans les autres espèces, l'hydrogène est plus électropositif et les électrons seront plus proches de l'autre noyau.

- (c) L'élément Na aura une électronégativité inférieure à celle de Li (immédiatement supérieur) : la différence d'électronégativité entre Na et H sera donc supérieure à  $2,2 - 0,98 = 1,22$ . Cette valeur est suffisamment élevée pour que les électrons de liaison soient complètement accaparés par H pour former l'ion  $H^-$  et l'ion  $Na^+$ , liés de manière électrostatique dans le cristal NaH. En revanche on peut attendre pour Al une électronégativité légèrement inférieure à celle de B. Il est néanmoins peu probable qu'elle soit significativement différente à  $\chi(H)2,2$ . Les électrons seront donc répartis équitablement et on aura des liaisons de type covalent.

### Correction de l'exercice 10

1. Au lieu de deux charges  $e$  et  $-e$ , on a une charge  $Ze$  pour le noyau et toujours  $-e$  pour l'électron. On peut donc proposer une énergie de la forme  $\mathcal{E} = -Ze^2/(8\pi\epsilon_0 r)$ .
2. (a) On a  $\mathcal{E}_n = -Ze^2/(8\pi\epsilon_0 r_n)$ , avec  $r_n = n^2 a_0/Z$ , soit  $\mathcal{E}_n = -Z^2 e^2/(8n^2 \pi \epsilon_0 a_0)$ .  
 (b) On peut supposer que les électrons de cœur écrantent la charge du noyau et prendre en première approximation un modèle hydrogénoïde avec une valeur de  $Z$ , notée  $Z_{eff}$  égale au nombre d'électrons de valence, entre 1 et 8 pour les sous-couches  $s$  et  $p$ .  
 (c) De gauche à droite dans une ligne,  $n$  ne change pas et  $Z$  croît. La valeur absolue de  $\mathcal{E}_n$  croît et il faut donc fournir plus d'énergie pour arracher un électron de la couche de valence : l'électronégativité croît.  
 De haut en bas dans une colonne,  $n$  croît de 1 mais  $Z_{eff}$  ne change pratiquement pas, la valeur absolue de  $\mathcal{E}_n$  décroît donc : l'électronégativité diminue.

**Remarques :** L'étude présentée procède de nombreuses approximations :

- on utilise une variation de l'énergie avec  $n$  et non pas avec  $n+l$  comme l'indique la règle de Klechkowski
- l'effet des électrons de cœur est traité de manière un peu violente, et on néglige complètement l'interaction entre les différents électrons de valence.

Elle donne cependant des approximations assez satisfaisantes de  $\mathcal{E}_n$ .