

Chapitre STR 06

Structure électronique des atomes

Enoncés

Entraînement 1

Centrale-Supélec PC 2013

1. Donner la position relative des éléments chlore et fluor dans la classification périodique. Comparer qualitativement l'électronégativité des atomes de chlore et de fluor.
2. Attribuer à chaque anion (chlorure et fluorure) le rayon R^- qui lui correspond (136 et 181 pm). Affecter à chaque anion la polarisabilité α qui lui correspond ($13 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ et $46 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) en justifiant simplement la réponse.

Entraînement 2

Adapté de Banque PT 2016

Des matières plastiques (PVC) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane CH_2Cl_2) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent dans des corps simples sous forme d'ions halogénure (ions chlorure Cl^- dans le sel de table, ions fluorure F^- dans le dentifrice) ou de dihalogènes.

Le brome Br est situé dans la 4ème période de la classification périodique des éléments, dans la 17ème colonne, au-dessous du chlore Cl et au-dessus de l'iode I.

1. Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'iode et identifier ses électrons de valence.
2. Classer les dihalogènes Cl_2 , Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
3. A l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$\text{Cl}_{2(\text{aq})}$	$\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
	$(\text{K}^+ + \text{Cl}^-)_{(\text{aq})}$	$(\text{K}^+ + \text{Br}^-)_{(\text{aq})}$	$(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{(\text{aq})}$
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

4. Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 ; acide hypochloreux ClOH ; ion triiodure I_3^- .
Donnée : Numéro atomique de l'oxygène O $Z = 8$
5. A 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide. Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.

Données : Potentiels standard à 298 K

Couple	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	$\text{Br}_{2(\ell)}/\text{Br}^{-}(\text{aq})$	$\text{I}_{2(\text{s})}/\text{I}^{-}(\text{aq})$
E° (V)	1,36	1,07	0,54

Entraînement 3

ENS Lyon PC 2015

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ont pour expression (en eV) :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

1. Situer, sur un diagramme d'énergie, les trois premiers niveaux d'énergie (en respectant les écarts relatifs) et y indiquer les transitions possibles.
2. Parmi ces transitions, préciser celle qui correspond à la longueur d'onde la plus grande.
3. Calculer la valeur de cette longueur d'onde puis commenter ce résultat.

Données : $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Entraînement 4

Les feux d'artifice mettent en jeu les spectres d'émission d'espèces contenant des métaux. Ces espèces sont excitées par l'énergie libérée par une réaction de combustion. La couleur obtenue est caractéristique de l'élément chimique présent. Nous considérerons par la suite que le spectre de ces espèces est proche du spectre du métal à l'état atomique.

Les spectroscopies d'absorption ou d'émission atomiques sont utilisées pour déceler la présence de certains métaux en archéologie, pour détecter des polluants ou encore pour contrôler la composition de l'acier durant sa fabrication. La couleur de la flamme obtenue en présence d'un métal fournit une indication sur la nature de celui-ci.

1. Les sels de strontium donnent une couleur rouge aux feux d'artifices. Quelle est l'énergie (en eV) de la transition correspondante ?
2. Une flamme en présence de cuivre prend une couleur bleu-vert. De quelle couleur apparaîtrait un atome de cuivre éclairé en lumière blanche ?
3. Parmi ces trois énergies de transitions, laquelle peut donner une couleur verte aux feux d'artifices en présence de baryum ? 1,91 eV ; 2,38 eV ; 2,82 eV

Données : $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Longueur d'onde d'émission d'un laser He-Ne (rouge) : 632,8 nm.

Entraînement 5

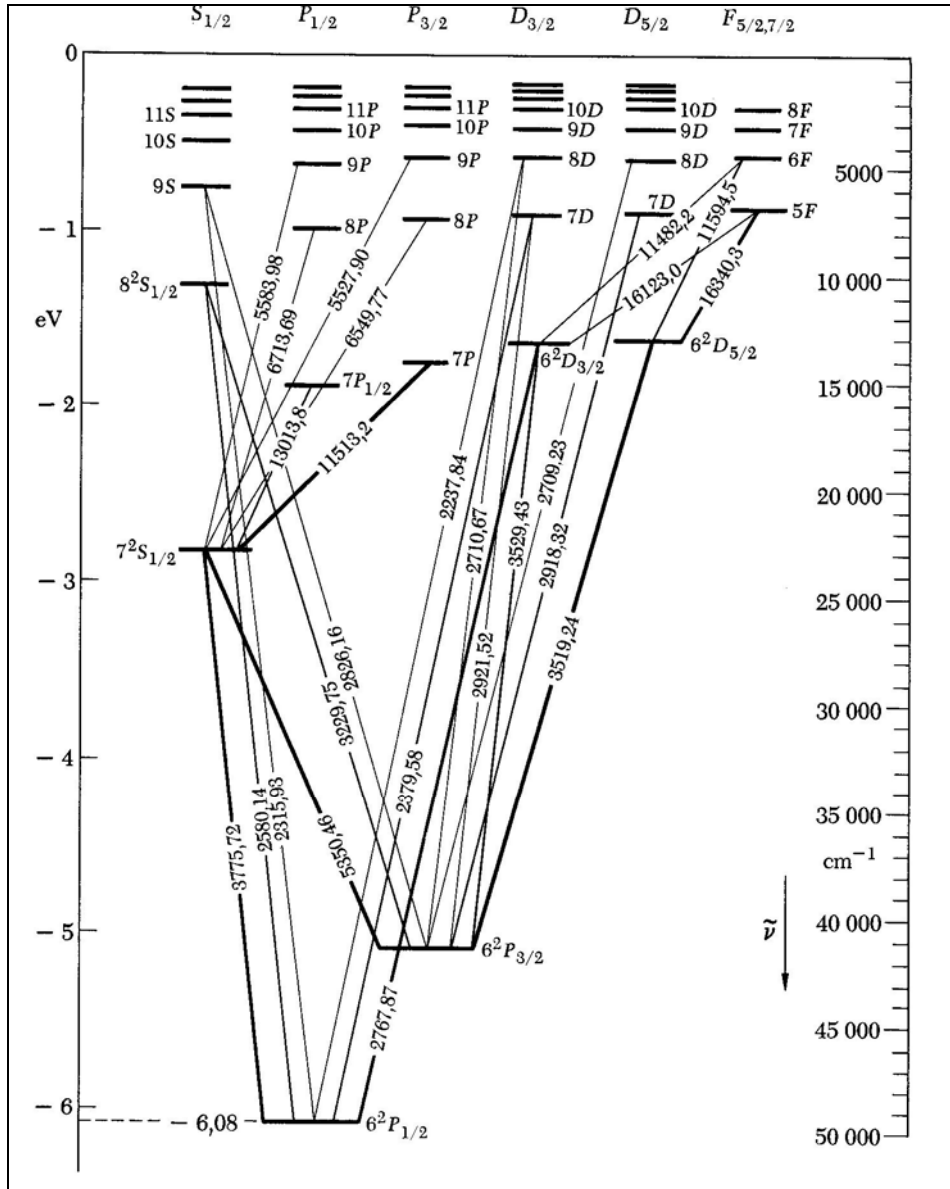
Adapté de Mines-Ponts MP 2004

En 1861, en étudiant par spectroscopie les boues résiduelles des chambres de plomb, réacteurs de fabrication de l'acide sulfurique, William Crookes observe la présence d'une raie verte inconnue dans le spectre d'émission. Le nom de thallium est donné au nouvel élément responsable de cette émission en 1862, du grec thallos = rameau vert. Claude Auguste Lamy, la même année, isole le thallium métallique. L'élément thallium a pour numéro atomique $Z = 81$.

1. Combien une sous-couche $4f$ ($n = 4$, $\ell = 3$) peut-elle comporter d'électrons ?
2. Quelle est la structure électronique de l'atome de thallium dans son état fondamental ?
Indication : La sous-couche $4f$ est remplie après $6s$.

3. Quels sont les degrés d'oxydation les plus probables pour le thallium ?

Le schéma représenté sur la figure suivante donne les raies d'émission du thallium. La connaissance de la nomenclature des niveaux d'énergie n'a pas d'importance pour répondre à la question suivante.



4. Quelle est la transition : niveau de départ et niveau d'arrivée, responsable de la raie verte observée par Crookes ?

Remarques :

- l'intensité des raies est suggérée par l'épaisseur du trait.
- Les valeurs indiquées sur les lignes sont les longueurs d'onde exprimées en Angström (Å). 1 Å = 10⁻¹⁰ m.

5. Quelle est la grandeur représentée sur l'axe vertical à gauche ?

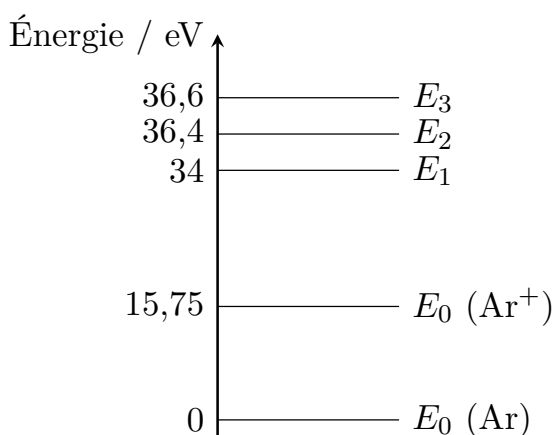
Entraînement 6*ENS Second concours 2015*

Le laser à ions d'argon émet dans le vert à une longueur d'onde $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ avec une puissance de $P = 0,50 \text{ W}$.

1. Quelle est la variation d'énergie correspondant à l'émission de la raie verte du laser ?
2. À l'aide du diagramme des niveaux d'énergie fourni, indiquer la transition correspondante.

Données :

- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Masse de l'électron : $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- Permittivité du vide : $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ SI}$
- Constante de PLANCK : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Célérité de la lumière : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Diagramme simplifié des niveaux d'énergie du laser à ions Argon :

**Entraînement 7***ENS Concours troisième année 2004*

1. Indiquer les configurations électroniques dans l'état fondamental et dans le premier état excité des atomes d'hydrogène, d'hélium et de lithium. Situer ces éléments dans le tableau périodique.
2. Le spectre d'émission de l'hydrogène met en jeu différentes séries de raies. Une série est caractérisée par l'état d'arrivée de la transition électronique. La série de Lyman correspond à un retour vers l'état fondamental alors que pour celle de Balmer le retour se situe vers le premier état excité. Calculer la fréquence et la longueur d'onde de la première raie des séries Lyman et Balmer pour les trois systèmes hydrogénoïdes suivants : H, He^+ et Li^{2+} . Rappel : le numéro atomique Z intervient au carré dans l'expression de l'énergie.

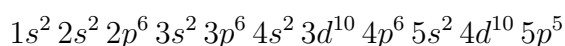
Corrections

Entraînement 1

1. L'atome de fluor est au-dessus de celui de chlore dans la classification périodique, et il est plus électronégatif.
2. L'atome de chlore possède un rayon atomique plus important que celui de fluor car ses orbitales externes sont de type $3p$ contre $2p$ pour le fluor. C'est également le cas pour les anions correspondants, l'ion chlorure possède donc le rayon ionique 181 pm et l'ion fluorure 136 pm. Une entité est d'autant plus polarisable que les électrons externes interagissent faiblement avec le noyau, donc qu'ils sont associés à un rayon supérieur. Ainsi la polarisabilité de l'ion chlorure vaut $46 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ et celle de l'ion fluorure $13 \times 10^{-30} \text{ m}^3$.

Entraînement 2

1. L'iode est situé à la cinquième ligne et la dix-septième colonne, soit la cinquième colonne du bloc p , donc sa configuration termine par $5p^5$. Il s'agit de :



Les électrons de valence sont ceux de la couche occupée de plus grande nombre quantique principal, et ceux de la sous-couche en cours de remplissage, soit ici $5s^2$ et $5p^5$.

2. Le pouvoir oxydant augmente quand le potentiel standard augmente. Le moins bon oxydant est donc le diiode, puis le dibrome, et le dichlore est le meilleur oxydant.
3. En effectuant le mélange $\text{Cl}_2 + \text{Br}^-$, la couleur de la solution évoluera du jaune pâle au orange par la réaction : $\text{Cl}_2 + 2 \text{Br}^- = 2 \text{Cl}^- + \text{Br}_2$.
En effectuant le mélange $\text{Br}_2 + \text{I}^-$, la couleur de la solution évoluera du orange au brun par consommation du dibrome et formation du diiode : $\text{Br}_2 + 2 \text{I}^- = 2 \text{Br}^- + \text{I}_2$.
4.
 - Dichlore Cl_2 : $2 \times 7 = 14$ électrons soit 7 doublets.

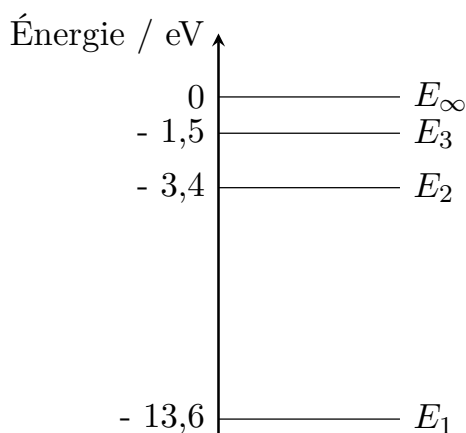
- Acide hypochloreux ClOH : $7 + 6 + 1 = 14$ électrons soit 7 doublets.

- Ion triiodure I_3^- : $3 \times 7 + 1 = 22$ électrons soit 11 doublets.

5. L'atome d'iode est beaucoup plus polarisable que celui de chlore, donc le diiode est plus polarisable que le dichlore. Les interactions de London sont donc bien plus importante pour le diiode, ce qui entraîne son état solide.

Entraînement 3

1.



Les transitions possibles (en absorption) sont $E_1 \rightarrow E_2$, $E_1 \rightarrow E_3$ et $E_2 \rightarrow E_3$.

- La longueur d'onde la plus grande est l'énergie de photon la plus faible, donc la différence d'énergie électronique la plus faible. Il s'agit par conséquent de la transition $E_2 \rightarrow E_3$.
- La différence d'énergie est 1,9 eV soit $3,0 \times 10^{-19}$ J. On en déduit :

$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{3,0 \times 10^{-19}} = 6,6 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 660 \text{ nm}$$

Cette longueur d'onde correspond au domaine visible orange.

Entraînement 4

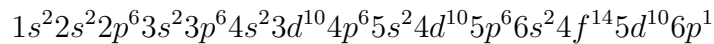
- La relation entre longueur d'onde et énergie est la suivante :

$$E \text{ (eV)} = \frac{E \text{ (J)}}{1,602 \times 10^{-19}} = \frac{hc}{1,602 \times 10^{-19} \times \lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{632,8 \times 10^{-9} \times 1,602 \times 10^{-19}} = 1,96$$

- Si le cuivre émet dans le bleu-vert lorsqu'il est excité, il absorbe le bleu-vert lorsqu'il est éclairé par une lumière blanche, et apparaît la couleur complémentaire, soit rouge-orangé.
- Par la relation de la première question nous pouvons déduire la longueur d'onde associée à chaque énergie : 649 nm pour 1,91 eV ; 521 nm pour 2,38 eV et 440 nm pour 2,82 eV. La couleur verte correspond plutôt à la longueur d'onde de 521 nm, soit une énergie de 2,38 eV.

Entraînement 5

1. La configuration électronique à l'état fondamental du thallium est :

**Rapport de jury**

Question qui a donné lieu à beaucoup d'erreurs (30 % des candidats environ) : on a appris l'existence de sous-niveaux 4e au lieu de 4f, il semble que compter jusque 81 est une grosse difficulté...

2. Les degrés d'oxydation les plus probables sont ceux qui conduisent à des sous-couches complètes, soit +I, +III (électrons 6s) (et - V).

**Rapport de jury**

Les candidats qui ont bien répondu à la question précédente ont eu du mal à donner les degrés d'oxydation alors que ceux-ci étaient donnés dans la suite du sujet. Ils ne font pas le lien entre la structure électronique externe et les degrés d'oxydation. C'est inquiétant.

3. La raie observée par Crookes est autour de 530 nm soit 5300 Å, qui correspond au vert. Il s'agit donc probablement de la raie intense à 5350,46 Å entre les niveaux $7^2S_{\frac{1}{2}}$ et $6^2P_{\frac{3}{2}}$.

**Rapport de jury**

On a eu tout et n'importe quoi. Très peu de bonnes réponses.

4. Sur l'axe de gauche est représentée l'énergie en électron-volt.

Entraînement 6

- 1.

$$\Delta E = E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{514,5 \times 10^{-9}} = 3,86 \times 10^{-19} \text{ J}$$

2. $1,00 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$ donc $3,86 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,41 \text{ eV}$. Compte-tenu des niveaux d'énergie du diagramme, il s'agit de la transition entre E_2 et E_1 .

Entraînement 7

1. A l'état fondamental les configurations électroniques sont $1s^1$ (H), $1s^2$ (He) et $1s^2 2s^1$ (Li). Dans le premier état excité elles deviennent $2s^1$ (H), $1s^1 2s^1$ (He) et $1s^2 2p^1$ (Li). L'hydrogène et le lithium sont dans la première colonne (respectivement première et seconde ligne), l'hélium est à la première ligne et à la dernière colonne.
2. La première raie Lyman est la transition du niveau E_2 vers E_1 , quand la première raie Balmer est du niveau E_3 vers E_2 .
Pour l'hydrogène $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ donc $E_1 = -13,6$ eV, $E_2 = -3,4$ eV et $E_3 = -1,5$ eV. On en déduit :

$$\begin{aligned}\nu_{\text{Lyman,H}} &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{(-3,4 - (-13,6)) \times 1,602 \times 10^{-19}}{6,626 \times 10^{-34}} = 2,47 \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \nu_{\text{Balmer,H}} &= \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{(-1,5 - (-3,4)) \times 1,602 \times 10^{-19}}{6,626 \times 10^{-34}} = 4,57 \times 10^{14} \text{ Hz} \\ \lambda_{\text{Lyman,H}} &= \frac{c}{\nu_{\text{Lyman,H}}} = \frac{3,00 \times 10^8}{2,47 \times 10^{15}} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m} = 122 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Balmer,H}} &= \frac{c}{\nu_{\text{Balmer,H}}} = \frac{3,00 \times 10^8}{4,59 \times 10^{14}} = 6,57 \times 10^{-7} \text{ m} = 657 \text{ nm}\end{aligned}$$

Pour l'ion He^+ $E_n = -\frac{13,6 \cdot 2^2}{n^2}$ donc $E_1 = -54,4$ eV, $E_2 = -13,6$ eV et $E_3 = -6,0$ eV. On en déduit de manière analogue :

$$\begin{aligned}\nu_{\text{Lyman,He}^+} &= 9,86 \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \nu_{\text{Balmer,He}^+} &= 1,83 \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \lambda_{\text{Lyman,He}^+} &= 30,4 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Balmer,He}^+} &= 164,2 \text{ nm}\end{aligned}$$

Pour l'ion Li^{2+} $E_n = -\frac{13,6 \cdot 3^2}{n^2}$ donc $E_1 = -122,4$ eV, $E_2 = -30,6$ eV et $E_3 = -13,6$ eV. On en déduit de manière par le même raisonnement :

$$\begin{aligned}\nu_{\text{Lyman,Li}^{2+}} &= 2,22 \times 10^{16} \text{ Hz} \\ \nu_{\text{Balmer,Li}^{2+}} &= 4,11 \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \lambda_{\text{Lyman,Li}^{2+}} &= 13,5 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Balmer,Li}^{2+}} &= 73,0 \text{ nm}\end{aligned}$$