

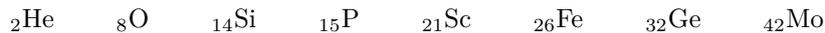
Structure électronique des atomes

Exercices

Exercice 1 : Configurations électroniques

[◆◆◆]

1 - Donner la configuration électronique, identifier les électrons de cœur et de valence et décompter les électrons non-appariés de chacun des éléments de la liste ci-dessous.



2 - Reprendre les mêmes questions pour le chrome ${}^{24}\text{Cr}$ et l'argent ${}^{47}\text{Ag}$, sachant que leur structure électronique présente une irrégularité à justifier : la sous-couche $3d$ du chrome contient cinq électrons, et la sous-couche $5s$ de l'argent n'en contient qu'un seul.

3 - Parmi tous les éléments étudiés dans cet exercice, trois paires impliquent des éléments adjacents dans la classification périodique. Identifier ces paires, et préciser si les éléments sont l'un à côté de l'autre ou bien l'un en dessous de l'autre.

Exercice 2 : Étude expérimentale de la série de Balmer

[◆◆◆]

Les raies du spectre d'émission de l'hydrogène sont regroupées en séries en fonction du niveau d'énergie final auquel les transitions associées conduisent. Seule la série de Balmer, conduisant au niveau $n = 2$, donne lieu à des raies dans le domaine visible. On s'intéresse dans cet exercice à l'étude expérimentale du spectre d'une lampe à vapeur d'eau. Le dispositif d'étude est représenté figure 1 alors que le spectre de la lampe est représenté figure 2.

Donnée : comme il ne contient qu'un électron, les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène prennent une forme particulièrement simple,

$$E_n = -\frac{E_{\text{ion}}}{n^2}$$

où n est le nombre quantique principal et $E_{\text{ion}} = 13,6 \text{ eV}$ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

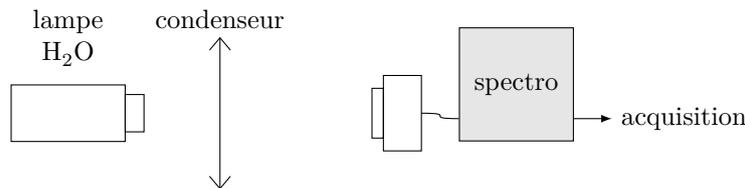


Figure 1 – Schéma du dispositif. La lumière émise par une lampe à vapeur d'eau est focalisée par un condensenseur (lentille très convergente) sur l'entrée d'une fibre optique, puis analysée par un spectromètre à réseau.

1 - Commençons par analyser le dispositif expérimental.

1.a - Quel peut être l'intérêt du condensenseur dans le montage ?

1.b - Pourquoi utilise-t-on une lampe à vapeur d'eau plutôt qu'une lampe à dihydrogène ?

1.c - Proposer une origine aux raies parasites du mercure visibles dans le spectre.

2 - En *supposant* qu'elles appartiennent à la série de Balmer, identifier le niveau de départ des transitions associées aux quatre raies H_α à H_γ .

3 - Cherchons maintenant à *vérifier* à partir du spectre expérimental que les raies étudiées appartiennent bien à la série de Balmer. Quelle régression linéaire peut-on envisager ? Tracer la courbe adéquate.

4 - Dédurre de la régression linéaire l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'énergie limite du niveau $n \rightarrow \infty$.

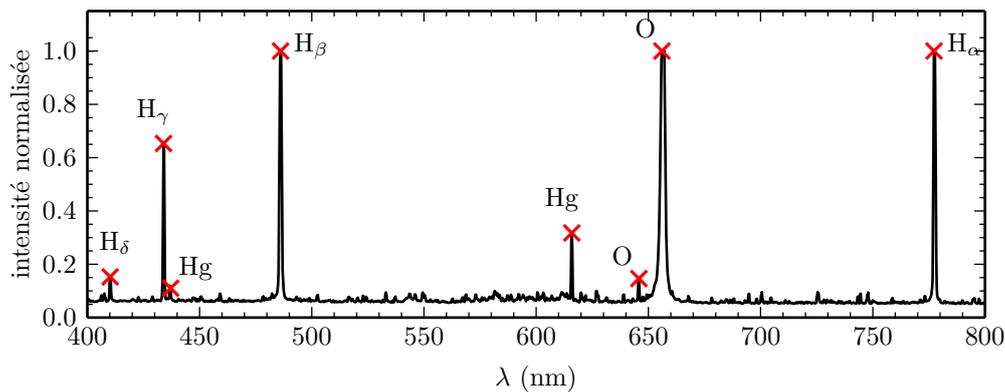


Figure 2 – Spectre de la lampe à vapeur d'eau. Le spectre de la lampe se compose des spectres de l'oxygène et de l'hydrogène. Des raies du spectre du mercure, parasites, sont également présentes.

Annales de concours

Exercice 3 : Le magnésium

[oral banque PT, ♦♦♦]

- 1 - Donner la structure électronique du magnésium dans son état fondamental ($Z = 12$). Combien compte-t-il d'électrons non-appariés ?
- 2 - En déduire sa position dans le tableau périodique des éléments (colonne, période).
- 3 - Représenter qualitativement son diagramme énergétique.
- 4 - Donner la structure électronique des ions Mg^+ et Mg^{2+} dans leurs états fondamentaux.
- 5 - Commenter l'électronégativité du magnésium. S'agit-il plutôt d'un oxydant ou d'un réducteur ?

Exercice 4 : Le soufre

[oral CCP, ♦♦♦]

Dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe dans le quatrième colonne du bloc p et dans la troisième période.

- 1 - Quelle est la configuration électronique fondamentale de l'atome de soufre ? En déduire son numéro atomique.
- 2 - Quelles sont les différentes valeurs du nombre quantique secondaire qui correspondent aux électrons de valence de l'élément soufre à l'état fondamental ?
- 3 - Comparer l'électronégativité du soufre à celles du lithium, du chlore et de l'oxygène.
- 4 - Quels sont les ions monoatomiques les plus chargés du soufre ? Quels sont les plus fréquents ?

Exercice 5 : Pouvoir oxydant des dihalogènes

[écrit PT 2016, ♦♦♦]

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

- 1 - Écrire la configuration électronique fondamentale de l'iode et identifier ses électrons de valence.
- 2 - À partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes Cl_2 , Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
- 3 - À l'aide du tableau donné figure 3, proposer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

Espèce	$Cl_{2(aq)}$	$Br_{2(aq)}$	$I_{2(aq)}$ (*)	$(K^+ + Cl^-)_{(aq)}$	$(K^+ + Br^-)_{(aq)}$	$(K^+ + I^-)_{(aq)}$
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun	Incolore	Incolore	Incolore

Figure 3 – Couleur d'espèces halogénées en solution aqueuse. (*) Se présente sous forme d'ions $I_{3(aq)}^-$ en présence d'ions iode $I_{(aq)}^-$.

Structure électronique des atomes

Exercices

Exercice 1 : Configurations électroniques

1 Rien de bien compliqué dans cette question : il suffit d'appliquer mécaniquement les règles de remplissage, en s'aidant du diagramme en triangle. Le soulignement indique les électrons de valence. Le nombre d'électrons non appariés se déduit de la règle de Hund.

- ▷ ${}^2\text{He} \rightarrow 1s^2$, aucun électron célibataire ;
- ▷ ${}^8\text{O} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$, deux électrons célibataires (les trois « premiers » électrons occupent toutes les OA $2p$, le quatrième s'apparie avec l'un d'eux, et il en reste deux célibataires) ;
- ▷ ${}^{14}\text{Si} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, deux électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{15}\text{P} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, trois électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{21}\text{Sc} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, un électron célibataire ;
- ▷ ${}^{26}\text{Fe} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, quatre électrons célibataires (les cinq « premiers » électrons occupent toutes les OA $3d$, le sixième s'apparie avec l'un d'eux, et il en reste quatre célibataires) ;
- ▷ ${}^{32}\text{Ge} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$, deux électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{42}\text{Mo} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$, quatre électrons célibataires.

2 ${}^{24}\text{Cr} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$: des sous-couches à moitié remplies donnent un gain de stabilité.

${}^{47}\text{Ag} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$: remplir complètement la sous-couche $4d$ donne là aussi un gain de stabilité.

3 Deux éléments adjacents dans la classification périodique ont ou bien des numéros atomiques qui se suivent s'ils sont l'un à côté de l'autre, ou bien des configurations de valence identiques s'ils sont l'un au dessus de l'autre. Les trois paires indiquées concernent **le silicium et le phosphore** qui sont côte à côte, **le chrome et le molybdène** qui sont l'un au dessus de l'autre (ce qui laisse penser que la configuration électronique du molybdène doit avoir la même irrégularité que celle du chrome), et **le silicium et le germanium** qui sont l'un au dessus de l'autre.

Exercice 2 : Étude expérimentale de la série de Balmer

1.a Le condenseur est une lentille très convergente. Il sert à faire rentrer davantage de lumière dans le spectromètre, ce qui minimise le bruit de fond et rend les signaux expérimentaux plus simples à analyser et les mesures plus précises.

1.b Le dihydrogène est explosif. Garder une lampe à dihydrogène serait donc déjà dangereux, sans parler de l'allumage de la lampe qui se fait via la production d'une étincelle ...

1.c Ces raies proviennent du revêtement de l'ampoule de la lampe à vapeur d'eau (mais de là à le deviner ...).

2 L'énergie d'un photon ε_{n2} émis lors de la transition entre un niveau $n \geq 3$ vers le niveau 2 est donnée par

$$\varepsilon_{n2} = E_n - E_2 = -\frac{E_{\text{ion}}}{n^2} + \frac{E_{\text{ion}}}{4}$$

Comme pour un photon $\varepsilon_{n2} = hc/\lambda_{n2}$,

$$\frac{hc}{\lambda_{n2}} = \frac{E_{\text{ion}}}{4} - \frac{E_{\text{ion}}}{n^2} \quad \text{soit} \quad \frac{E_{\text{ion}}}{n^2} = \frac{E_{\text{ion}}}{4} - \frac{hc}{\lambda_{n2}} \quad \text{donc} \quad n^2 = \frac{E_{\text{ion}} h \lambda_{n2}}{\lambda_{n2} E_{\text{ion}} - 4hc}$$

Numériquement, on peut attribuer dans l'ordre les raies α à δ aux niveaux 3 à 6.

3 D'après la question précédente, pour une raie appartenant à la série de Balmer et dont le niveau de départ n est correctement identifié, la longueur d'onde de la raie vérifie la relation

$$\frac{hc}{\lambda_{n2}} = \frac{E_{\text{ion}}}{4} - \frac{E_{\text{ion}}}{n^2} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\lambda_{n2}} = \frac{E_{\text{ion}}}{hc} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Ainsi, la courbe représentant $Y = 1/\lambda_{n2}$ en fonction de $X = 1/4 - 1/n^2$ est une droite de pente E_{ion}/hc si les raies appartiennent bien à la série de Balmer.

Le rapport $R_H = E_{\text{ion}}/hc$ a une signification très importante en physique atomique au point qu'il porte un nom propre : il s'agit de la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène.

La courbe est représentée figure 4, il s'agit clairement d'une droite, et on peut donc conclure que les raies ont été correctement identifiées.

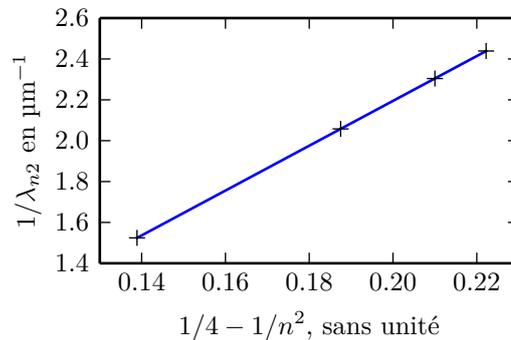


Figure 4 – Test de l'appartenance des raies à la série de Balmer. La droite de régression linéaire a pour équation $Y = 1,1 \cdot 10^{-2} X$.

4 La pente R_H de la droite de régression linéaire est reliée à l'énergie d'ionisation par

$$R_H = \frac{E_{\text{ion}}}{hc} \quad \text{soit} \quad E_{\text{ion}} = hc R_H = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 14 \text{ eV}$$

ce qui correspond bien à la valeur attendue.

Annales de concours

Exercice 3 : Le magnésium

[oral banque PT]

1 La structure électronique du magnésium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Une sous-couche $1s$ ne contient qu'une orbitale, remplie par deux électrons : il n'y a donc **aucun électron non-apparié dans l'état fondamental du magnésium**.

2 Le magnésium est situé dans la **deuxième colonne du bloc s**, c'est-à-dire dans la deuxième colonne (« tout court ») de la classification. Comme la valeur maximale de n impliquée dans la configuration électronique vaut 3, **le magnésium appartient à la troisième ligne de la classification**.

3

E

↑

↑↓ 3s

↑↓ ↑↓ ↑↓ 2p

↑↓ 2s

↑↓ 1s

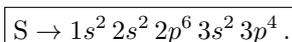
4 L'ion Mg^+ s'obtient en retirant un électron de la sous-couche la plus externe, soit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. De même, l'ion Mg^{2+} s'obtient en retirant deux électrons de la couche externe, ce qui vide complètement la sous-couche $3s$ et donne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$.

5 Pour obtenir une configuration de type gaz noble, le plus simple pour le magnésium est de vider la sous-couche $3s$. Comme il cherche à se séparer d'électrons, il est plutôt **électropositif** (comme tous les éléments du bloc s) et **réducteur**.

Exercice 4 : Le soufre

[oral CCP]

1 Compte tenu de la place du soufre dans la classification périodique, on sait d'une part que sa sous-couche en cours de remplissage est en np^4 et d'autre part que la valeur maximale de n impliquée dans sa configuration est $n = 3$. Les éléments du bloc p ne posant pas de difficulté (au contraire de ceux du bloc d), on en déduit la configuration



2 Les électrons de valence du soufre sont ceux de la couche $n = 3$, associés au nombre quantique secondaire valant $\ell = 0$ (sous-couche s) et $\ell = 1$ (sous-couche p).

3 Le soufre est situé sur la droite de la classification alors que le lithium est un alcalin, situé dans la colonne la plus à gauche : **le soufre est donc plus électronégatif que le lithium**. Le soufre et le chlore appartiennent à la

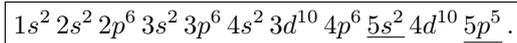
même période, le soufre se trouvant à gauche du chlore : **le soufre est donc moins électronégatif que le chlore**. Le soufre et l'oxygène appartiennent à la même famille, le soufre se trouvant sous l'oxygène : **le soufre est donc moins électronégatif que l'oxygène**.

4 Les ions monoatomiques les plus chargés sont ceux qui conduisent à remplir ou vider complètement la couche de valence. En supposant que seule la couche p peut être vidée, les ions les plus chargés sont respectivement S^{4+} et S^{2-} . L'ion le plus fréquent est celui pour lequel la charge est en valeur absolue la plus petite, soit S^{2-} .

Exercice 5 : Pouvoir oxydant des dihalogènes

[écrit PT 2016]

1 D'après les données, on déduit que l'iode est situé dans la 5^e période du tableau périodique (valeur maximale de n) et comme il s'agit d'un halogène on sait que sa configuration électronique se termine en p^5 . Ainsi, la configuration électronique de l'iode est



Les électrons de valence sont soulignés.

2 Le pouvoir oxydant augmente avec l'électronégativité, qui au sein d'une même famille est plus élevée pour les éléments les plus hauts dans le tableau périodique. Ainsi, **le dichlore est plus oxydant que le dibrome, lui-même plus oxydant que le diiode**.

3 Raisonnons sur la comparaison entre le couple redox du chlore et celui du brome. On compare deux tubes à essais :

▷ Dans le premier, on place une solution (incolore) de KBr à laquelle on ajoute quelques gouttes d'eau de chlore $Cl_{2(aq)}$ jaune pâle. La transformation qui pourrait avoir lieu serait



mais la couleur jaune pâle perdure, signe que le dichlore demeure dans la solution et que la transformation n'a pas lieu.

▷ Dans le second, on place une solution (incolore) de KCl à laquelle on ajoute quelques gouttes d'eau de brome $Br_{2(aq)}$ orange. La transformation qui pourrait avoir lieu serait



La couleur orange disparaît et devient jaune pâle, signe que le dibrome s'est transformé en dichlore. La transformation a bien lieu.

On en conclut que le dichlore est un oxydant plus fort que le dibrome. On procède de même pour comparer chaque couple redox.