

TD 3 : Modèle quantique de l'atome

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. L'existence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, soumis à irradiation lumineuse, a été prouvée expérimentalement. Les nombres d'onde σ des diverses raies sont empiriquement liés par la relation de Ritz :

$$\sigma_{p \rightarrow n} = R_H \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right] \quad n < p \quad ; \quad n \text{ et } p \text{ entiers naturels non nuls}$$

I1a - Exprimer la longueur d'onde $\lambda_{p \rightarrow n}$ correspondante en fonction de R_H , n et p .

I1b - Etablir, à partir de la relation de Ritz, l'expression de l'énergie d'un niveau E_n .

I1c - Calculer en J et en eV. l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un tel atome.

I1d- Déterminer les valeurs des longueurs d'onde des première et dernière raies des séries de Lyman ($n=1$) ; de Balmer ($n=2$); de Paschen ($n=3$) de l'atome d'hydrogène.

I1e - Une cellule photoélectrique contient un élément pour lequel l'énergie d'extraction (énergie minimale à fournir pour lui arracher un électron ou *énergie d'ionisation du solide*) est $E_0 = 2,25$ eV. Elle est éclairée par un faisceau polychromatique constitué de raies du spectre d'émission de l'hydrogène après excitation de celui-ci par de la lumière blanche.

Identifier toutes les transitions $p \rightarrow n$ susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule.

Soumis à un rayonnement de forte énergie, l'atome d'hélium est ionisé à l'état d'ion hydrogénoïde

${}^4\text{He}^+$ dans divers états excités. Les raies les plus intenses du spectre d'émission se caractérisent alors par les longueurs d'onde (en nm) suivantes :

$\lambda_1 = 23,435$	$\lambda_2 = 23,733$	$\lambda_3 = 24,303$	$\lambda_4 = 25,632$	$\lambda_5 = 30,378$
$\lambda_6 = 102,53$	$\lambda_7 = 108,49$	$\lambda_8 = 121,52$	$\lambda_9 = 164,05$	$\lambda_{10} = 273,33$
$\lambda_{11} = 320,31$	$\lambda_{12} = 468,57$	$\lambda_{13} = 656,01$	$\lambda_{14} = 1\,012,4$	$\lambda_{15} = 1\,863,7$

I2a – rappeler la définition d'une espèce hydrogénoïde .

I2b - Démontrer que le nombre d'onde $\sigma_{p \rightarrow n}$ d'une radiation associée à la transition d'un électron d'un niveau énergétique E_p vers un niveau inférieur E_n correspond au moins à la somme de deux autres nombres d'onde caractéristiques, lorsque n et p ne sont pas consécutifs.

I2c- Vérifier que les raies 2 et 7 ne correspondent pas à une transition entre deux niveaux consécutifs .

I2d - Évaluer la constante de Rydberg R_H , de l'ion He^+ sachant que la transition $\sigma_{4 \rightarrow 3}$ se situe dans le domaine du visible.

I2e – Déterminer la relation entre l'énergie d'un niveau E_n de l'ion He^+ et celle d'un niveau de l'atome d'hydrogène.

Données : Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js Célérité de la lumière : $C_0 = 2,998 \cdot 10^8$ ms⁻¹
Constante de Rydberg de l'hydrogène $R_H = 1,0974 \cdot 10^7$ m⁻¹

Q2 : Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires .

1. Quelles sont les structures électroniques possibles pour cet élément ?

2. Quel est le symbole de cet élément sachant qu'il appartient à la période du lithium ($Z = 3$) et à la même colonne que l'étain ($Z = 50$) ?

Q3 : Pour l'élément rhodium , la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^8$.

Déterminer sa position dans la classification périodique puis son numéro atomique

Déterminer le numéro atomique de l'élément situé au dessus et au dessous de lui dans la classification périodique .

Préciser les nombres quantiques permettant de caractériser les orbitales et les électrons de valence .

Préciser le nombre d'électrons non appariés

Les ions les plus stables du rhodium sont Rh^+ et Rh^{3+} : préciser leur configuration électronique dans l'état fondamental

Q4 : déterminer le nombre d'électrons de valence du mercure (Hg , $Z = 80$)

Q5. Le carbone possède deux isotopes stables : le ^{12}C , isotope le plus abondant et le ^{13}C . Parmi d'autres isotopes, le ^{14}C est radioactif et le moins instable. Cet isotope est produit en permanence dans la haute atmosphère constituant ainsi un réservoir en ce radionucléide. Comme tout isotope du carbone, le ^{14}C se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone $^{14}\text{CO}_2$. Par le biais du $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique ou de celui dissous dans les océans, le ^{14}C est incorporé dans tous les végétaux via le processus de la photosynthèse. Les organismes vivants l'ingèrent à travers la chaîne alimentaire. Si les échanges avec le réservoir de ^{14}C cessent au sein d'un échantillon de carbone (mort d'un organisme), la teneur en ^{14}C décroît alors du fait de sa désintégration radioactive selon une cinétique d'ordre 1.

On note λ , la constante radioactive ou constante cinétique de la désintégration du ^{14}C et T , la période radioactive ou temps de demi-vie. L'activité $A(t)$ d'un radionucléide tel que le ^{14}C est définie, à l'instant t , par :

$$A = -\frac{dN}{dt}$$

$N(t)$ représentant à l'instant t la population de radionucléides de ^{14}C .

La datation au ^{14}C repose sur la connaissance, à l'instant de la mort d'un organisme, de l'activité du ^{14}C prise comme activité initiale A_0 . La mesure de l'activité $A(t)$, due à la quantité de ^{14}C résiduel, permet de déterminer la durée écoulée depuis la mort du fossile.

1. Préciser la composition du noyau du carbone ^{14}C .

2. Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de t , de la constante radioactive λ et de N_0 , population des noyaux de ^{14}C à un instant choisi comme instant initial $t = 0$. En déduire l'expression de l'activité $A(t)$ du ^{14}C en fonction de l'activité initiale, notée A_0 .

3. Définir le terme " période " dans ce contexte et établir son expression en fonction de la constante radioactive λ .

Découverte en 1994, la grotte Chauvet recèle de nombreux charbons de bois issus de torches, de feux d'éclairage et de foyers destinés à la fabrication des pigments picturaux des nombreuses fresques qui ornent ses nombreuses salles. Un échantillon de $10 \mu\text{g}$ de pigment pictural, prélevé dans la grotte Chauvet et assimilé à du carbone, présente une activité de $0,25 \cdot 10^{-5}$ désintégrations par minute.

Actuellement, 1 g de carbone en équilibre avec l'atmosphère a une activité de 13,6 désintégrations par minute. L'écart relatif $\Delta^{14}\text{C}$ exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du ^{14}C et celle du ^{12}C est défini par :

$$\Delta^{14}\text{C} = 1000 \left(\frac{r(t)}{r(\text{actuel})} - 1 \right)$$

étant le rapport isotopique $r = \frac{N_{^{14}\text{C}}}{N_{^{12}\text{C}}}$ à t ou actuel

La période radioactive du ^{14}C est de 5 730 ans .

L'évolution de $\Delta^{14}\text{C}$, de - 8 000 ans/avant JC jusqu'à nos jours, est représentée figure 1.

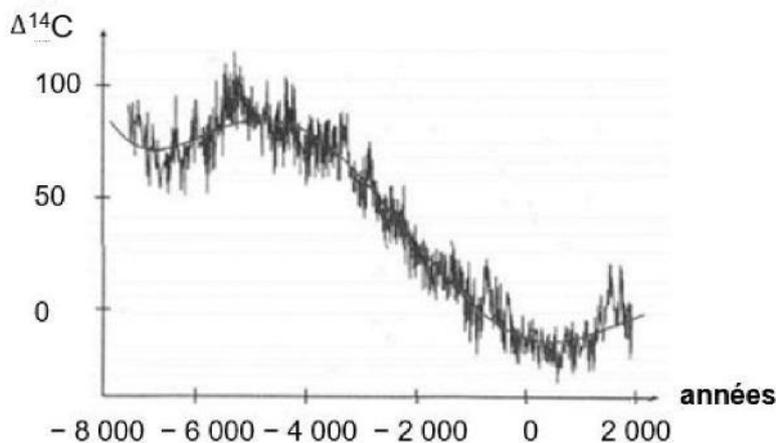


Figure 1 - Évolution de l'écart relatif $\Delta^{14}\text{C}$ de - 8 000 ans/JC jusqu'à nos jours¹

4. Déterminer l'âge approximatif des peintures de la grotte Chauvet. Quelles critiques peut-on apporter à cette méthode de datation au vu de la figure 1 ?

II-Exercices

Quelques questions posées aux concours

CCINP, PC, 2021

L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Il s'agit d'un métal très dense présentant un éclat jaune caractéristique, particulièrement ductile et facile à travailler. Sa structure cristallographique à l'état solide est une structure cubique faces centrées. Le rayon métallique de l'or est de 144 pm. On le trouve généralement aux nombres d'oxydation + I et + III sous forme complexée par des ligands tels que les ions chlorures Cl^- ou les ions cyanures CN^- .

1. Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.
2. Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses.
3. Justifier, à l'aide d'un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal " très dense ".

$$M(\text{Au}) = 197 \text{ g mol}^{-1}$$

Centrale PC 2021

- Q 1.** Écrire la configuration électronique de valence de l'atome de fluor dans son état fondamental. ($Z=9$)
- Q 2.** Indiquer la position de la famille des halogènes dans la classification périodique en précisant le numéro de leur colonne. Justifier la structure des ions halogénure.
- Q 3.** Justifier qualitativement l'évolution du rayon de Van der Waals des halogènes et de la polarisabilité des ions halogénure.

XPC, 2021

- B.1.** Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental, selon la règle de Klechkowski. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.
- B.2.** Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .
- B.3.** La masse molaire atomique du cuivre est égale à 63,546 g.mol⁻¹. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

$$Z(\text{Cu}) = 29$$

Mines Ponts MP 2023

Le chrome se situe à la 4ème ligne et 6ème colonne de la classification périodique. Quel est le nombre d'électrons de valence ? Quel est le nombre d'oxydation maximal attendu pour le chrome ?

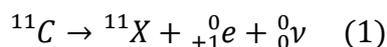
Exercice 1 :

La Tomographie par Émission de Positons (TEP) est une technique d'imagerie médicale in vivo à haute résolution et haute sensibilité. Elle permet d'élucider des mécanismes biologiques naturels d'organismes vivants, de détecter la présence de dysfonctionnements métaboliques dans des organismes vivants affectés par des maladies comme le cancer, la maladie de Parkinson ou la maladie d'Alzheimer, ou encore d'évaluer le potentiel thérapeutique d'un constituant chez des patients volontaires.

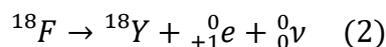
Dans ce problème, on étudiera tout d'abord le principe d'une analyse TEP.

Lors d'une analyse TEP, on injecte au patient, en général par voie intraveineuse, une solution d'une molécule porteuse d'un atome radioactif émetteur d'un rayonnement β^+ , c'est-à-dire de positons. Après son transport dans l'organisme, cette molécule, appelée radiotracteur, se fixe voire réagit chimiquement sur l'organe ou le tissu cible d'où elle émet des positons. Après un court parcours (à quelques millimètres de la cible, en moyenne), ces positons entrent en collision avec des électrons naturellement présents dans le milieu et s'annihilent avec eux en émettant des photons γ capables de traverser sans dommage le corps du patient. Ces photons sont alors comptés par des détecteurs placés tout autour du patient et un traitement mathématique final permet de reconstituer une image tridimensionnelle de la cible.

Les nucléides radioactifs classiquement utilisés pour la TEP sont le carbone 11 et le fluor 18. L'équation incomplète modélisant l'émission β^+ du carbone 11 s'écrit :



et celle du fluor 18 :



Dans ces équations incomplètes, ${}_{+1}^0\text{e}$ représente le positon et ${}_0^0\nu$ le neutrino.

1. Déterminer la composition d'un atome de fluor 18.
2. Donner le nucléide le plus courant du carbone. Indiquer ce qui le différencie du carbone 11. Indiquer le lien qui relie ces deux nucléides.
3. Indiquer la nature des transformations modélisées par les équations (1) et (2). Dans chacune de ces deux équations, préciser la nature des éléments X et Y mis en jeu.
4. Un photon γ possède une énergie plus importante qu'un photon infrarouge. En déduire si sa longueur d'onde est plus ou moins importante que celle d'un photon infrarouge.

Quelques-unes des propriétés du carbone 11 et du fluor 18 sont données dans le **tableau 1**.

Nucléide	Demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Parcours moyen avant annihilation du positon émis (mm)
${}^{11}\text{C}$	20,4	4,11
${}^{18}\text{F}$	109,8	2,39

Tableau 1 - Propriétés des atomes émetteurs β^+ usuels en TEP

Les radiotraceurs synthétisés pour la TPE dérivent en général soit d'espèces naturellement présentes dans l'organisme étudié, soit de médicaments déjà connus, soit de produits de dégradation dans l'organisme de ces médicaments : dans un radiotracteur, un atome d'une molécule d'une de ces trois catégories est remplacé par un atome radioactif émetteur β^+ .

Dans le cas de l'utilisation de carbone 11, un atome de celui-ci remplace, dans la molécule à marquer, un atome du nucléide usuel et non radioactif du carbone. Par conséquent, vis-à-vis de la cible étudiée, le radiotracteur se comporte comme son analogue non marqué. Ceci notamment justifie l'utilisation du carbone 11 en TEP.

Dans le cas de l'utilisation de fluor 18, un atome de celui-ci remplace, dans la molécule à marquer, soit un atome du nucléide usuel et non radioactif du fluor, si elle en possède un, soit un atome d'hydrogène non radioactif. Dans ce dernier cas, on doit vérifier que, vis-à-vis de la cible étudiée, la chimie du radiotracteur ne diffère pas de celle de son analogue non marqué.

5. Rappeler ce que représente la demi-vie d'un radionucléide. Indiquer pourquoi la demi-vie, plus importante pour le fluor 18 que pour le carbone 11, peut constituer un avantage pour son utilisation en TEP.

6. Toujours pour une utilisation en TEP, indiquer s'il vaut mieux que le parcours moyen des positons soit plus court ou plus long.

7. Justifier le fait qu'un radiotracteur porteur d'un atome de carbone 11 se comporte comme son analogue non marqué vis-à-vis de la cible étudiée.

Numéro atomique B : 5 C : 6 N : 7 O : 8 F : 9