Modèle quantique de l'atome

I- Pour s'entrainer 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 :

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

I1a - Exprimer la longueur d'onde $\lambda_{p\to n}$ 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 —> 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 $^4He^+$ dans divers états excités. Les raies les plus intenses du spectre d'émission se caractérisent alors par les longueurs d'onde (en nm) suivantes :

λ_1 = 23,435	λ_2= 23,733	λ_3= 24,303	λ_4= 25,632	λ_5= 30,378
λ_6 = 102,53	λ_7= 108,49	λ_8= 121,52	λ_9= 164,05	λ_{10}= 273,33
λ_{11}= 320,31	λ_{12} = 468,57	λ_{13}= 656,01	λ_{14}= 1 012,4	λ_{15}= 1 863,7.

I2a – rappeler la définition d'une espèce hydrogénoïde .

I2b - Démontrer que le nombre d'onde $\sigma_{p\to n}$ 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 $\sigma_{4\to3}$ 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 .10^{-34} Js Célérité de la lumière : C_0= 2,998 .10^8 ms^{-1}
Constante de Rydberg de l'hydrogène R_H = 1,0974 .10^7 m^{-1}

I1a. Par définition le nombre d'onde est égal à l'inverse de la longueur d'onde , on a donc simplement :

$$\frac{1}{\lambda_{p\to n}} = R_H\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right] \quad \text{ou} \quad \lambda_{p\to n} = \frac{n^2p^2}{R_H(p^2-n^2)}$$

I1b. Une raie est associée à une transition entre deux niveaux d'énergie tels que

$$\Delta E_{p\to n} = h\nu = hc\sigma_{p\to n} = \frac{hc}{\lambda_{p\to n}} \quad \text{soit} \quad \Delta E_{p\to n} = hcR_H\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right],$$

or $\Delta E_{p\to n} = E_p - E_n$; on en déduit $E_n = -\dfrac{hcR_H}{n^2}$

I1c) l'énergie d'ionisation est l'énergie minimale pour extraire l'électron . Cette énergie s'identifie à la valeur absolue d e l'énergie associée à l'état fondamental :

$E_{ion} = E_\infty - E_{fond} = -\frac{hcR_H}{n_\infty} + \frac{hcR_H}{1^2}$ avec $n_\infty \to \infty$ $\boxed{E_{ion} = hcR_H}$

A.N . **E_{Ion} = 2,179.10^{-18} Joule ou 13,6 eV**

I1d. Les séries de raies correspondent à un meme niveau d'arrivée et d'autre part les première et dernière raies correspondent à la plus petite et à la plus grande longueur d'onde possibles ; soit

D'une façon générale $\sigma_{\infty\to n}$ et $\sigma_{n+1\to n}$

	Lyman	Balmer	Paschen
Niveau d'arrivée	n=1	n=2	n=3
$\sigma_{\infty\to n}$	91,1 nm	364,6 nm	820 nm
$\sigma_{n+1\to n}$	121,5 nm	656,3 nm	1875,2 nm
	UV	Visible	IR

I1e. Une raie d'émission met en jeu une énergie $\Delta E_{p\to n} = \frac{hc}{\lambda_{p\to n}}$

Pour que cette énergie permette d'extraire un électron , elle doit vérifier $\Delta E_{p\to n} > E_0$.

D'autre part la lumière blanche ne peut engendrer que des rayonements dans le domaine du visible ; les raies doivent don appartenir à la série de Balmer , et on a donc n = 2 .

Les valeurs de p doivent alors vérifier $\frac{hc}{\lambda_{p\to 2}} > E_0$, soit $hcR_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2}\right) > E_0$

Ou $\frac{1}{p^2} < \frac{1}{4} - \frac{E_0}{hcR_H}$

A.N . longueur d'onde minimale $\lambda_{p\to 2,\,min}$ = hC / E_0 = 551 nm

On trouve les valeurs possibles pour $\boxed{\text{p : 4 , 5 et 6}}$

I2a. Espèce n'ayant qu'un seul électron , le numéro atomique pouvant être différent de 1

2b. Si n et p ne sont pas deux entiers consécutifs , on peut trouver au moins un entier m entre les deux .

Alors $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) + \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2}\right)$

D'où $\sigma_{p\to n} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) + R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2}\right)$

Soit $\boxed{\sigma_{p\to n} = \sigma_{p\to m} + \sigma_{m\to n}}$

I2c. Il faut évaluer pour chaque raie donnée son nombre d'onde , puis calculer $\sigma_i - \sigma_{i+1}$.

Les raies associées à des transitions entre niveaux consécutifs sont celles dont la nombre d'onde ne peut pas s'exprimer en une somme de deux autres : cases grises dans le tableau

i	σ_i (cm^{-1})	$\sigma_i - \sigma_{i+1}$ (cm^{-1})		i	σ_i (cm^{-1})	$\sigma_i - \sigma_{i+1}$ (cm^{-1})
1	426712	5358 ≈ σ_{15}		9	60 957	24371
2	421354	9882 ≈ σ_{14}		10	36586	5366 ≈ σ_{15}
3	411472	21332 ≈ σ_{12}		11	31 220	9878 ≈ σ_{14}
4	390140	60 950 ≈ σ_9		12	21 342	6098
5	329 190	231258		13	15244	5366 ≈ σ_{15}
6	97932	5758 ≈ σ_{15}		14	9878	4512
7	92174	9883 ≈ σ_{14}		15	5366	

8	82291	20334≈ σ_{12}				

Parmi les raies déterminées ci-dessus , celle qui appartient au domaine du visible est la n° 12 .
On a donc $\sigma_{4\to3} = \sigma_{12} = 21\,342\ \text{cm}^{-1}$
Or $\sigma_{4\to3} = R_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ d'où $\boxed{R_{He} = 4{,}390 \, . \, 10^{-7}\ \text{m}^{-1}}$
I2e On a $R_{He} / R_H = 4$; on en déduit que

$E_n(He) = -\frac{hcR_{He}}{n^2} = -\frac{4hcR_H}{n^2}$ soit $E_n(He) = 4\,E_n(H)$, c'est-à-dire

$$\boxed{\mathbf{E_n(He) = Z_{He}^2\,E_n(H)}}$$

Q 2 : 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) ?

Z< 18 = Z (Ar) : l'élément se trouve sur les 3 premières périodes .
2 électrons célibataires : 2 électrons dans la meme sous couche , il ne peut donc s'agir que de la sous couche p . L'élément doit appartenir au bloc p et donc à la deuxième ou troisième période.
Plus précisément , on ne peut observer pour la dernière sous couche remplie que les deux cas de figure suivant :

np^2 np^4

On en déduit les structures électroniques de l'élément
2ème période : n = 2 $1s^2\,2s^2\,2p^2$ (C, Z=6) $1s^2\,2s^2\,2p^4$ (O, Z=8)
3ème période : n = 3 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,2s^2\,2p^2$ (Si ,Z=14) $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$ (S , Z = 16))

2.Li: 2ème période
Pour l'étain la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit :
$1s^2 2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^2\,4d^{10}\,5p^2$ ou $[_{36}Kr]\,5s^2\,4d^{10}5p^2$
Couche de valence : $5s^2\,5p^2$
L'élément cherché doit présenter la même structure de valence que l'étain (même colonne)
Conclusion : il s'agit du $\boxed{\text{carbone}}$.

Q3 : Pour l'élément rhodium , la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit : [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

La position dans la classification se déduit de la structure de la couche de valence obtenue en appliquant la règle de Kleschkowski , c'est-à-dire [Kr] $5s^2 4d^7$
Le rhodium est donc sur la 5ème période et la 7ème colonne du bloc d , soit

$$\boxed{5^{ème}\ \text{période} - 9^{ème}\ \text{colonne}}$$

Pour le rhodium Z = 36 + 1 + 8 = 45
Elément au dessus de lui : 45 – 18 = **27** Elément au dessous de lui : 45 + 18 + 14 = **77**
Electrons de valence : $5s^1$: n = 5 , l=0 , m=0 , m_s = ½
$4d^8$ n = 4 , l = 2 , m_s = -2 , -1 , 0 , 1 , 2 , 5 électrons à ½ et 3 électrons à -1/2

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

Nombre d'électrons non appariés : 3

Configuration électronique des ions : elle se déduit de celle de l'atome Rh^+ : [Kr] $4d^8$ Rh^{3+} : [Kr] $4d^6$

Q4 : déterminer le nombre d'électrons de valence du mercure (Hg , Z = 80)
….Il faut écrire la configuration électronique dans l'état fondamental…
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$ ou **[$_{54}$Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$**
n_{max} = 2 : $\boxed{\text{2 électrons de valence } (6s^2)}$

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 $^{14}CO2$. Par le biais du $^{14}CO2$ 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 décroit 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 µg 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 $\Delta^{14}C$ exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du ^{14}C et celle du ^{12}C est défini par :

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

étant le rapport isotopiqu $r = \frac{N_{^{14}C}}{N_{^{12}C}}$ ıt t ou actuel

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

L'évolution de Δ ^{14}C, de – 8 000 ans/avant JC jusqu'à nos jours, est représentée figure 1.

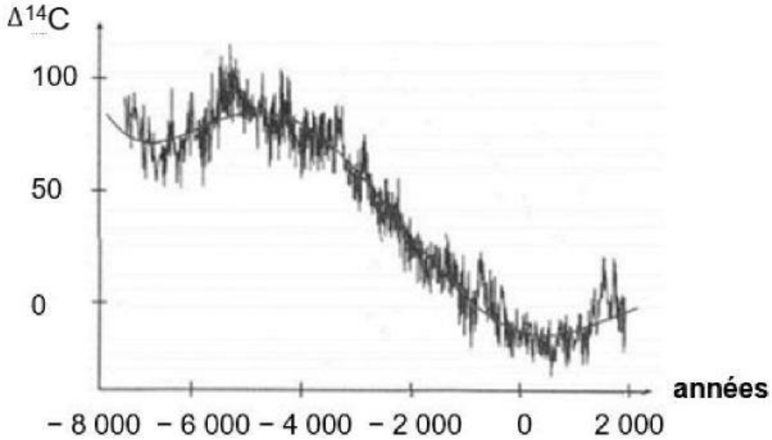


Figure 1 - Évolution de l'écart relatif $\Delta^{14}C$ de – 8 000 ans/JC jusqu'à nos jours[1]

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 ?

(extrait CCINP , PC , 2022)

Q1. Les nucléons sont au nombre de A = 14 et sont répartis en deux groupes :

les protons au nombre de Z = 6 et les neutrons au nombre de A-Z = 8 .

Q2. La désintégration suit une cinétique d'ordre 1 : $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$

Par intégration : N (t) = N_0 exp (- λ t)

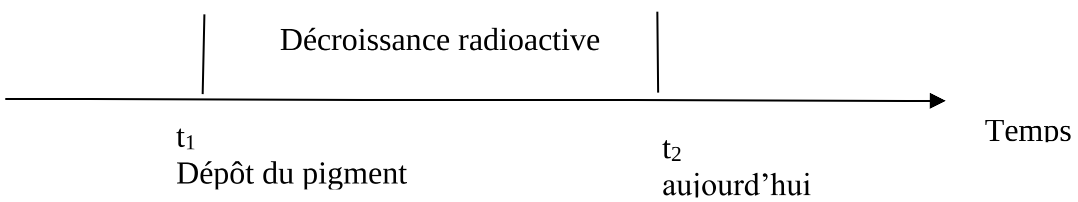
On en déduit l'expression de l'activité : $A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N(t) = \lambda N_0 \exp(-\lambda t)$, soit

$$\boxed{\boldsymbol{A(t) = A_0 \exp(-\lambda t)}}$$

Q3. La période désigne la durée au bout de la quelle la population a été réduite de moitié .

Ainsi : N (T) = N_0 / 2 ou N_0 exp(- λ T) = N_0 / 2 : $\boxed{\boldsymbol{T = \frac{ln2}{\lambda}}}$

Q4. La date à laquelle un pigment est déposé correspond à la mort d'un organisme vivant et donc au début de la décroissance radioactive du carbone .



L'âge de grotte s'identifie à Δt = $t_2 - t_1$

Par ailleurs , juste avant cette date , le carbone était en équilibre avec l'atmosphère comme aujourd'hui d'où l'hypothèse

Hypothèse **: lors du dépôt du pigment l'activité du carbone est égale à celle d'aujourd'hui .**

Pour l'échantillon prélevé dans la grotte :
L'activité à t_2 s'identifie $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ désintégrations par minute pour 10µg ou 0,25 désintégrations par minute pour 1 g
L'activité à t_1 s'identifie à 13,6 désintégrations par minute pour 1 g
Or $A(t_2) = A_0 \exp(-\lambda t_2)$ et $A(t_1) = A_0 \exp(-\lambda t_1)$ d'où
$\ln A(t_2) - \ln A(t_1) = -\lambda (t_2 - t_1)$: $\Delta t = -\frac{1}{\lambda} Ln\left(\frac{A(t_2)}{A(t_1)}\right)$ ou $\Delta t = -\frac{T}{Ln2} Ln\left(\frac{A(t_2)}{A(t_1)}\right)$

A.N. $\boxed{\Delta t = -\frac{5730}{Ln2} Ln\left(\frac{0{,}25}{13{,}6}\right) \approx 33000\ ans}$

Le graphe montre que l'activité du carbone en équilibre aces l'atmosphère évolue au cours du temps : l'hypothèse sur laquelle repose le calcul précédent n'est pas validée et donc l'age est approximatif .