



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.

- ▷ ${}^2\text{He} \rightarrow \underline{1s^2}$, aucun électron célibataire ;
- ▷ ${}^8\text{O} \rightarrow 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$, 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) ;
- ▷ ${}^{14}\text{Si} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^2}$, deux électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{15}\text{P} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^3}$, trois électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{21}\text{Sc} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^1}$, un électron célibataire ;
- ▷ ${}^{26}\text{Fe} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^6}$, 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) ;
- ▷ ${}^{32}\text{Ge} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10} 4p^2}$, deux électrons célibataires ;
- ▷ ${}^{42}\text{Mo} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} \underline{4p^6 5s^2 4d^4}$, quatre électrons célibataires.

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

${}^{47}\text{Ag} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^1 4d^{10}}$: 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 1, il s'agit clairement d'une droite, et on peut donc conclure que les raies ont été correctement identifiées.

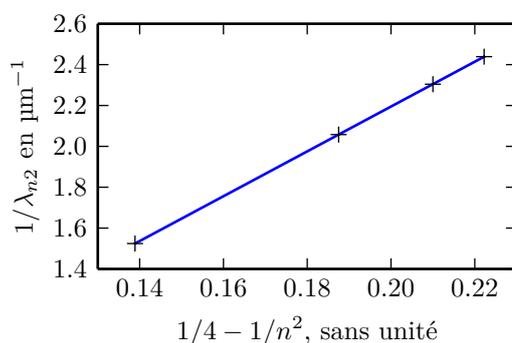


Figure 1 – Test de l'appartenance des raies à la série de Balmer. La droite de régression linéaire a pour équation $Y = 1,1 \cdot 10^{-2} X$.

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

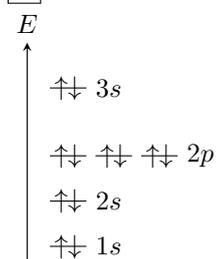
Exercice 3 : Le magnésium

[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

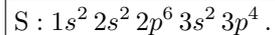


4 L'ion Mg^+ s'obtient en retirant un électron de la sous-couche la plus externe, soit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. De même, l'ion Mg^{2+} s'obtient en retirant deux électrons de la couche externe, ce qui vide complètement la sous-couche $3s$ et donne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$.

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 MP]**

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



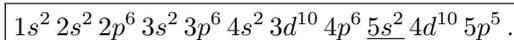
2 Les électrons de valence du soufre sont ceux de la couche $n = 3$, associés au nombre quantique secondaire valant $\ell = 0$ (sous-couche s) et $\ell = 1$ (sous-couche p).

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

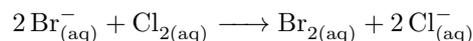


Les électrons de valence sont soulignés.

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 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 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 $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ 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.