

## Série N°4, Structure de la Matière

### Exercice 1 :

On éclaire une cellule photoélectrique dont la cathode est en césium (Cs) avec une radiation de longueur d'onde  $\lambda_1 = 495 \text{ nm}$ , puis avec une autre radiation de longueur d'onde  $\lambda_2 = 720 \text{ nm}$ . L'énergie d'extraction d'un atome de césium est  $E_0 = 3.10^{-19} \text{ J}$ .

1. C'est quoi l'effet photoélectrique ?
2. Quel type de radiation permet d'observer l'effet photoélectrique ?
3. Quel aspect de la lumière permet d'interpréter l'effet photoélectrique ?
4. Quelle relation existe-t-il entre le seuil de fréquence d'un métal et l'énergie d'extraction d'un électron ?
5. Calculer la longueur d'onde correspondant au seuil photoélectrique ?
6. Vérifier que l'effet photoélectrique n'existe qu'avec une seule des deux radiations précédentes ? Justifier.
7. Quelle est l'énergie cinétique maximale (en joule et en eV) d'un électron émis dans le cas de la radiation qui produit un effet photoélectrique ?

**Données :**  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$ .

### Exercice 2

I- Une lampe de cadmium éjecte des électrons d'énergie de 2,7 eV qui sont éjectés d'une surface dont l'énergie d'extraction est de 4 eV.

1. Calculer la fréquence de la lumière incidente.
2. Les mêmes surfaces sont maintenant éclairées avec une lumière de  $1500\text{\AA}$ . En négligeant l'énergie cinétique des électrons expulsés, calculer l'énergie d'extraction de ces électrons.

II- Un faisceau de lumière d'intensité  $I$  tombe sur un métal et provoque l'émission de photoélectrons :

1. Faire le schéma énergétique des électrons éjectés si  $hv > E_0$ .
2. Calculer la vitesse des électrons éjectés si  $hv = 4 \text{ eV}$ ,  $E_0 = 2 \text{ eV}$ .
3. Calculer l'énergie cinétique des électrons éjectés si  $v = 4.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ,  $E_0 = 2.5 \text{ eV}$ .

**Données :**  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$  ;  $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ .

### **Exercice3**

**I.** Démontrer les formules de Bohr qui expriment le rayon de l'orbite ( $r_n$ ) et l'énergie ( $E_n$ ) d'un électron dans une couche n pour un atome d'hydrogène et pour un ion hydrogénoïde déduire  $\frac{1}{\lambda}$ .

**II.** Le spectre d'émission d'hydrogène se compose de séries de raies dont les longueurs d'onde dans le spectre visible sont mesurées dans les unités d'Å :

1. Donner la valeur des longueurs d'onde des raies qui permettent le passage de l'électron : de l'état fondamental au premier état excité (première raie) et au deuxième état excité ainsi que celle de la raie limite.
2. Calculer l'énergie du photon émis lors de la transition  $n=3$  à  $n=2$ .
3. Calculer le rayon de l'orbite au niveau ( $n=2$  et  $n=3$ ).
4. Quelle est la nature du photon émis lors de cette transition (visible, UV ou IR) ?
5. Donner le schéma de transition correspondant.

### **Exercice 4**

L'atome d'hydrogène se trouvant dans son état fondamental est excité par une décharge électrique. On observe l'émission de séries de raies dans le spectre d'émission.

1. Calculez l'énergie absorbée par un atome si  $n=6$  (l'énergie correspondant à  $n=6$ ).
2. Calculez la longueur d'onde du saut entre  $n=6$  et  $n=2$  (série de Balmer) ainsi que la fréquence et l'énergie du photon émis au cours de ce saut.
3. Identifiez la raie correspondante à la première raie de la série de Balmer.
4. Calculez l'énergie émise si un électron retombe dans la série de Balmer.

**Données :**  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ,  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ,  $R_H = 1,09 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ,  $E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$ ,  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

### **Exercice 5 :**

Un hydrogénoïde  $zX^{y+}$  absorbe dans son état stable un rayonnement. Sachant que son énergie d'ionisation est égale à 54,4 eV.

1. De quel hydrogénoïde s'agit-il?
2. Calculer la longueur d'onde (en nm) de la radiation qui permettrait d'arracher cet électron.
3. Calculer l'énergie totale de cet électron s'il est dans son second état d'excitation.
4. Calculer le rayon de l'orbite de l'électron quand il se trouve au niveau  $n=3$ .
5. Montrer que l'absorption d'un photon de nombre d'onde  $\sigma = 1,56 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$  par l'hydrogénoïde  $Be^{3+}$  à l'état fondamental est possible. Préciser le niveau énergétique de

l'électron dans l'ion excité résultant de cette absorption.

**Données:**  $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ;  $RH=1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ;  $a_0=0,53 \text{ \AA}$ ;  $1 \text{ eV}=1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

### Exercice 6 :

1. Quelle est la longueur d'onde associée à:
  - Un électron dont l'énergie cinétique est de 54eV?
  - Un proton accéléré sous une différence de potentiel de  $10^6 \text{ V}$  ?
  - Un avion de chasse de 15tonnes volant à 2800 km/h?
2. Dans quel(s) cas les propriétés ondulatoires se manifestent-elles ?
3. Appliquer le principe d'incertitude d'Heisenberg et calculer l'incertitude sur la vitesse  $\Delta V_x$  de :
  - Un électron se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x= 1 \text{ \AA}$ ),
  - Une bille de masse 1g se déplaçant sur une droite dont la position est connue à 1mm près.
4. Quelle conclusion en tirez-vous?

### Exercice 7 :

- 1) Rappeler les valeurs possibles des différents nombres quantiques.
- 2) Quels sont les nombres quantiques associés aux électrons de la couche de valence du phosphore  $^{15}\text{P}$  et du calcium  $^{20}\text{Ca}$  ?
- 3) Quels sont les nombres quantiques caractérisant la forme des orbitales d ? Préciser le nombre d'orbitales atomiques d.
- 4) Quelle est le nombre d'électron maximale envisageable dans une sous-couche  $l=2$  ?

### Exercice 8 :

Soient les éléments et ions suivants :  ${}_2\text{He}$ ;  ${}_3\text{Li}$ ;  ${}_5\text{B}$ ;  ${}_{19}\text{K}^+$ ;  ${}_{26}\text{Fe}$ ;  ${}_{30}\text{Zn}$ ;  ${}_{34}\text{Se}$ .

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental des éléments ci-dessus.
2. Représenter la couche de valence de chaque élément par les cases quantiques et préciser le caractère magnétique de chacun d'eux.
3. Calculer  $Z^*$ (charge nucléaire effective) relative à l'électron de la dernière orbitale de He, Li, B, Zn et Se.
4. Calculer les énergies de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> ionisation de l'Hélium.
5. Calculer  $Z^*$  de l'électron 4s du fer. Comparer la stabilité d'un électron de la sous-couche 3d avec celle d'un électron de la sous-couche 4s.

## Exercice 9

1. Calculer la charge effective  $Z^*$  de chaque électron pour les atomes suivants : O ( $Z=8$ ), Mg ( $Z=12$ ), Ar ( $Z=18$ ), Ca ( $Z=20$ ).
2. Calculer l'énergie totale de chaque atome.

## Exercice supplémentaires

### Exercice 1

Une surface de cuivre ( $h\nu=246 \text{ kJ}$ ) est éclairée par une radiation lumineuse de longueur d'onde  $\lambda = 3800\text{\AA}$ . Cette radiation lumineuse déclenche-t-elle une photoémission (effet photoélectrique) ?

1. Rappeler le phénomène
2. Calculer l'énergie d'un photon incident.
3. Comparer le résultat avec l'énergie minimale requise pour arracher l'électron du métal.

### Exercice 2 :

I- L'électron d'un hydrogène isolé a pour longueur d'onde (De Broglie)  $\lambda = 0,33 \text{ \AA}$ , et une impulsion  $p$  qui provient du niveau fondamental.

Calculer la vitesse  $v$  de l'électron.

II- Par effet photoélectrique, on détermine la longueur d'onde (en  $\text{\AA}$ ) et l'énergie (en eV) qui correspond à une énergie d'ionisation de 13,6 eV.

1. À partir du photon incident, déterminer l'énergie du photon incident.
2. Déterminer la longueur d'onde de la raie inconnue = 4861  $\text{\AA}$ . Sur quoi mesure-t-on l'électron ou le photon incident?

Données :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ;  $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ;  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

électron j/électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0,30					
2s 2p	0,85	0,35				
3s 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

## Corrige de la série 4

### Exercice 1

1. L'effet photoélectrique est la libération d'électrons d'une surface métallique lorsqu'elle est irradiée par des photons d'énergie suffisante (dépasse énergie d'extraction  $E_0$ )
2. Les radiations de photon dont l'énergie  $E = h\nu$  sont au-dessus du seuil limite  $E_0$ , avec une fréquence suffisamment élevée (longueur d'onde suffisamment courte). ( $E > E_0$ ,  $\nu > \nu_0$  et  $\lambda < \lambda_0$ )
3. L'aspect de la lumière qui permet d'interpréter l'effet photoélectrique est l'aspect corpusculaire (énergie quantifiée des photons).
4. La relation qui existe entre seuil de fréquence et énergie d'extraction est:

$$W_{\text{extraction}} = E_0 = h\nu_0$$

où  $\nu_0$  est la fréquence du seuil pour laquelle les électrons sont juste éjectés, sans énergie cinétique.

5. Calcul de la longueur d'onde de seuil :

$$W_{\text{extraction}} = E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda_0 = h \frac{c}{E_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3 \times 10^{-19}} = 662 \times 10^{-9} \text{ m} = 662 \text{ nm}$$

6. Vérification de l'effet avec radiations :

- $\lambda = 495 \text{ nm} < 662 \text{ nm} \Rightarrow \lambda < \lambda_0$  donc effet photoélectrique observé.

Ou bien

$$-E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{495 \times 10^{-9}} = 4,012 \times 10^{-19} \text{ J} \text{ donc } E > E_0,$$

$$-\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{3 \times 10^8}{495 \times 10^{-9}} = 4,53 \times 10^{14} \text{ Hz} \text{ et } \nu = \frac{E}{h} = \frac{3 \times 10^{-19}}{6,62 \times 10^{-34}} = 4,53 \times 10^{14} \text{ Hz} \text{ donc } \nu > \nu_0$$

- $\lambda = 720 \text{ nm} > 662 \text{ nm} \Rightarrow \lambda > \lambda_0$  donc effet non observé, car l'énergie du photon est insuffisante.

Ou bien  $E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{720 \times 10^{-9}} = 2,76 \times 10^{-19} \text{ J}$  donc  $E < E_0$

-  $\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{3 \times 10^8}{720 \times 10^{-9}} = 4,16 \times 10^{14} \text{ Hz}$  donc  $\nu < \nu_0$

7. Energie cinétique maximale de l'électron émis ( $\lambda = 495 \text{ nm}$ )

$$E = E_0 + E_c \Rightarrow E_c = E - E_0$$

$$E_{cin} = 4,012 \times 10^{-19} - 3 \times 10^{-19} = 1,012 \times 10^{-19} \text{ J}$$

En eV :

$$E_c = \frac{1,01 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} = 0.63 \text{ eV}$$

## Exercice 2

a. La fréquence de la lumière incidente.

L'énergie des électrons émis est liée à l'énergie photon incidente par :

$$E_0 = h\nu = E_0 + E_c$$

Ici :

$$E_c = 2.7 \text{ eV}, E_0 = 4 \text{ eV}$$

On a donc :

$$E = 2.7 + 4 = 6.7 \text{ eV}$$

Convertir en joules :

$$E = 6.7 \times 1.6 \times 10^{-19} = 1.072 \times 10^{-18} \text{ J}$$

La fréquence  $\nu$  est :

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{1.072 \times 10^{-18}}{6.62 \times 10^{-34}} = 1.62 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

b. Calcul de l'énergie d'extraction de ces électrons.

Longueur d'onde  $\lambda = 1500 \text{ \AA} = 1500 \times 10^{-10} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m.}$

L'énergie du photon :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.5 \times 10^{-7}} = 1.324 \times 10^{-18} J$$

Convertir en eV :

$$E = \frac{1.324 \times 10^{-18}}{1.6 \times 10^{-19}} = 8.28 \text{ eV}$$

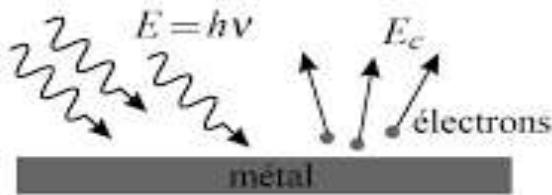
En négligeant l'énergie cinétique émise :

$$E_0 = E - E_c = 8.28 - 0 = 8.28 \text{ eV}$$

## 2.

a. Le schéma énergétique des électrons éjectés si  $h\nu > E_0$ .

Le schéma énergétique montre que le photon incident d'énergie  $h\nu$  doit être supérieur à l'énergie d'extraction  $E_0$  pour extraire un électron. L'excès d'énergie constitue l'énergie cinétique maximale des électrons éjectés.



**Effet photoélectrique.** Chaque électron de masse  $m_e$  et vitesse  $v_e$  emporte une énergie cinétique :  $E_c \leq h\nu - W$ .

b. La vitesse des électrons éjectés si  $h\nu = 4 \text{ eV}$ ,  $E_0 = 2 \text{ eV}$ .

L'énergie cinétique maximale :

$$E_c = h\nu - E_0 = 4 - 2 = 2 \text{ eV}$$

Convertir  $E_c$  en joules :

$$E_c = 2 \times 1.6 \times 10^{-19} = 3.2 \times 10^{-19} J$$

La vitesse :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 3.2 \times 10^{-19}}{9.11 \times 10^{-31}}} = \sqrt{7.03 \times 10^{11}} = 8.38 \times 10^5 \text{ m/s}$$

a. L'énergie cinétique des électrons éjectés si  $\nu = 4.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ,  $E_0 = 2.5 \text{ eV}$ .

Calcul de l'énergie photon :

$$E = h\nu = 6.63 \times 10^{-34} \times 4.9 \times 10^{15} = 3.25 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Convertir en eV :

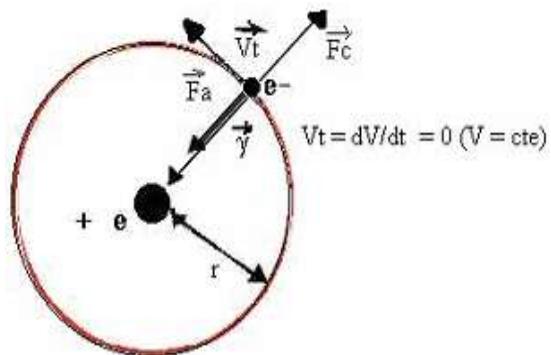
$$E = \frac{3.25 \times 10^{-18}}{1.6 \times 10^{-19}} = 20.3 \text{ eV}$$

L'énergie cinétique :

$$E_c = E - E_0 = 20.3 - 2.5 = 17.8 \text{ eV}$$

### Exercice 3

I-



#### Postulats de Bohr

- L'électron décrit un mouvement circulaire autour du noyau sous l'influence de la force électrostatique de Coulomb.
- Le moment cinétique de l'électron est quantifié :  $mvr = \frac{n\hbar}{2\pi}$
- Seules certaines orbites (rayons) et énergies sont permises.

#### ➤ Pour l'hydrogène :

a. Rayon de Bohr  $r_n$

**Force de Coulomb (attraction nucléaire) = Force centrifuge :**

L'hydrogène  ${}^1_1 H$  est constitué d'un noyau de charge ( $+e$ ) et d'un électron de charge ( $-e$ ) séparés par une distance  $\mathbf{r}$ .

$$\overrightarrow{Fe} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{Kqq'}{r_n^2} = \frac{-Ke^2}{r_n^2}$$

$$\overrightarrow{Fc} = \frac{mv^2}{r}.$$

$\vec{F}_e$ : Force d'attraction       $\vec{F}_c$ : Force centrifuge.

Pour que l'électron soit stable sur une orbite circulaire, il faut que

$$\| \vec{Fc} \| = \| \vec{Fe} \|$$

Par ailleurs on a :

On remplaçant (1) dans (2) on obtient :

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 k m e^2} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

On pose  $r_1 = a_0$  = rayon de la première orbite de Bohr tel que :

$$r_1 = a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 k m e^2}$$

$$r_1 = a_o = 0.53A^o$$

On aura donc :  $r_n = a_o n^2 = 0,53 n^2$

où :

- $Z$  = numéro atomique ( $Z=1$  pour H)
  - $e$  = charge de l'électron
  - $\epsilon_0$  = permittivité du vide
  - $r_n$  = rayon de l'orbite
  - $v$  = vitesse de l'électron à l'orbite n

- $m$  = masse de l'électron

b-L'énergie totale d'un électron sur son orbite :

$$E_T = E_c + E_p$$

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \dots\dots\dots(4)$$

En remplaçant (1) dans (4) on obtient on obtiendra l'expression de  $E_c$  :

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{K e^2}{2r}$$

L'énergie potentielle est définie comme la force qui ramène l'électron de l'infini vers son orbite et aura comme expression :  $E_p = \int_{\infty}^r \parallel \vec{F}_e \parallel . dr = -\frac{K e^2}{r}$

L'expression de  $E_T$  s'écrit donc comme suit :

$$E_T = \frac{k_e^2}{2r} - \frac{K_e^2}{r} = \frac{-k_e^2}{2r} \dots \dots \dots (5)$$

En remplaçant (3) dans (4) on aura :

$$E_T = \frac{-2k^2\pi^2m}{h^2} * \frac{e^4}{n^2}$$

### On pose :

$$E_1 = \frac{-2k^2\pi^2m}{h^2} e^4$$

Tel que  $E_1$  est l'énergie de l'électron sur la première orbite ( $E_1 = -13,6\text{eV}$ ).

On obtient :

$$E_T = E_n = E_1 * \frac{1}{n^2} = -13,6 * \frac{1}{n^2}$$

L'expression de  $E_T$  montre bien que l'énergie totale de l'électron est quantifiée.

## Transition entre niveaux électroniques : $\frac{1}{\lambda}$

Le passage de l'électron d'un niveau supérieur m à un niveau inférieur n s'accompagne d'émission d'un rayonnement d'énergie

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = |E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}| = |E_n - E_m|$$

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = |E_1 \times \frac{1}{n^2} - E_1 \times \frac{1}{m^2}| \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{hc} \times \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

$$\text{On pose : } R_H = \frac{E_1}{hc} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \times \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

$R_H$ : constant de Rydberg

$h$ : constant de Planck

$C$ : Vitesse de la lumière

➤ Pour un hydrogénoidé :

$$\Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = m \frac{V^2}{r_n} \Rightarrow \frac{KZe^2}{r_n} = mV^2$$

Quantification du moment cinétique :

$$mVr_n = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow V = n \frac{h}{2\pi mr_n}$$

$V$  dans l'équation de la force :

$$\begin{aligned} mV^2 &= \frac{KZe^2}{r_n} \rightarrow m \left( \frac{nh}{2\pi mr_n} \right)^2 = \frac{KZe^2}{r_n} \\ &\Rightarrow r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m Z e^2} \end{aligned}$$

Donc,

$$r_n = a_0 n^2 / Z$$

$$\text{-L'énergie de Bohr : } E_n = EC + EP = \frac{kZ e^2}{2r} - \frac{KZe^2}{r} = \frac{-kZ e^2}{2r}$$

En remplaçant  $r_n$  par l'expression trouvée plus haut :

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{-2Zk^2\pi^2 m e^4}{h^2} * \frac{1}{n^2} \\ E_n &= -13,6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} \end{aligned}$$

- $\frac{1}{\lambda}$  :

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = |E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} - E_1 \times \frac{Z^2}{m^2}| \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{hc} \times Z^2 \times \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

On pose :  $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \times Z^2 \times \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$

II-

1. Longueur d'onde d'une transition :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

avec  $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

- (premier état excité) Première raie :  $n = 1 \rightarrow n = 2$ :

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{R_H \left( \frac{1^2}{1^2} - \frac{1^2}{2^2} \right)} = 121.6 \text{ nm (UV).}$$

- (deuxième état excité) Transition  $n = 1 \rightarrow n = 3$  :

$$\lambda_{1 \rightarrow 3} = 102,55 \text{ nm},$$

- Raie limite  $n = 1 \rightarrow n = \infty$ :

$$\lambda_{1 \rightarrow \infty} = 50,76 \text{ nm},$$

2. Énergie de photon de la transition

$n = 3 \rightarrow n = 2$  (pour la raie de la série Balmer, dans le visible)

$$\Delta E = E_2 - E_3 = 13.6 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 13.6 \times (0.25 - 0.111) = 13.6 \times 0.139 = 1.89 \text{ eV}$$

Rayon des niveaux :

$$r_n = 0.53 n^2$$

- pour  $n = 2, r_2 = 2.12 \text{ \AA}$ .

- pour  $n = 3, r_3 = 4.77 \text{ \AA}$ .

**7. Nature du photon :** La transition du niveau 3 à 2 émet dans le visible, de longueur d'onde  $\approx 656 \text{ nm}$ , correspondant à la série de Balmer.

#### Exercice 4 :

1. Calcul de l'énergie absorbée par l'atome pour  $n=6$

L'énergie d'un électron dans un niveau  $n$  de l'atome d'hydrogène est donnée par la formule de Bohr :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2}$$

$$\text{Pour } n=6 : E_6 = -13,6 \times \frac{1}{6^2} = -13,6 \times \frac{1}{36} = -0,378 \text{ eV}$$

L'énergie absorbée par l'atome pour passer de l'état fondamental  $n=1$  à  $n=6$  :

$$\Delta E = E_6 - E_1 = (-0,378) - (-13,6) = 13,222 \text{ eV}$$

#### 2. Calcul de : fréquence et énergie d'un photon émis lors du saut $n=6$ à $n=2$ (série de Balmer)

##### La longueur d'onde

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= 1,097 \times 10^7 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 1,097 \times 10^7 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{36} \right) = 1,09 \times 10^7 \times \frac{8}{36} \\ &= 1,09 \times 10^7 \times 0,222 = 2,422 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

Donc :

$$\lambda = \frac{1}{2,422 \times 10^6} = 4,12 \times 10^{-7} \text{ m} = 412 \text{ nm}$$

La fréquence est :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{4,12 \times 10^{-7}} = 7,28 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

L'énergie du photon émis lors de cette transition est donnée par :

$$E = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{4,12 \times 10^{-7}} = 4,82 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = \frac{5,41 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} = 3,38 \text{ eV}$$

### 3. Identification de la première raie de la série de Balmer

La série de Balmer correspond aux transitions vers le niveau  $n=2$  à partir de niveaux  $n > 2$ .

La première raie correspond à la transition  $n=3 \rightarrow n=2$ .

### 4. Calcul de l'énergie émise si un électron retombe dans la série de Balmer

L'énergie émise correspond à la différence d'énergie entre les niveaux de l'atome pour la transition en question.

Par exemple, pour la transition  $n=3 \rightarrow n=2$  :

$$E_3 = -13,6 \times \frac{1}{9} = -1,51 \text{ eV}$$

$$E_2 = -13,6 \times \frac{1}{4} = -3,4 \text{ eV}$$

$$E = E_2 - E_3 = (-3,4) - (-1,51) = -3,4 + 1,51 = -1,89 \text{ eV}$$

### Exercice 5:

#### 1. Identification de l'hydrogénoides $zX^{y+}$

L'énergie d'ionisation d'un hydrogénoides est donnée par :

$$E_i = \Delta E = E_2 - E_3 = -13,6Z^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = -13,6Z^2 \left( \frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = Z^2 \times 13,6 \text{ eV}$$

On a :

$$Z = \sqrt{\frac{E_i}{13,6}} = 2$$

Il s'agit donc de l'ion  $\text{He}^+$ .

#### 2. Longueur d'onde du rayonnement

L'énergie du photon est :  $|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = h\frac{c}{\Delta E}$

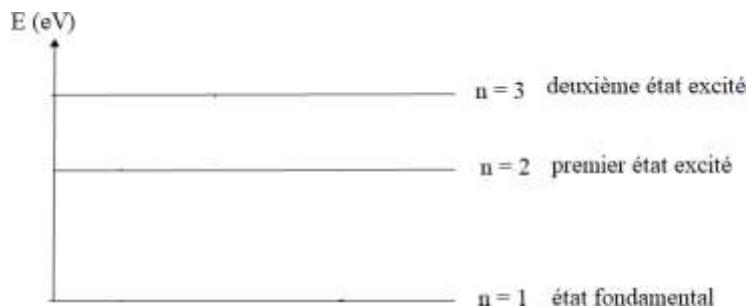
$$\lambda = 6,62 \times 10^{-34} \frac{3 \times 10^8}{54,4 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 22,81 \times 10^{-9} \text{ nm}$$

### 3. Énergie totale de l'électron au second état d'excitation

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

$n=3$  :

$$E_3 = -\frac{13,6 \times 4^2}{3^2} = -6,04 \text{ eV}$$



### 4. Rayon de l'orbite à $n=3$

$$r_3 = \frac{0,53 \times n^2}{Z}$$

$$r_3 = \frac{0,53 \times 3^2}{2} = 2,385 \text{ Å}$$

### 5. Absorption d'un photon par $\text{Be}^{3+}$

Z pour  $\text{Be}^{3+}$  :

Énergie d'un photon avec nombre d'onde:

$$E_{\text{photon}} = hc\tilde{\sigma}$$

Calcul :

$$E = 6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 1,56 \times 10^8 = 3,098 \times 10^{-17} \text{ J}$$

En eV :

$$E = \frac{3,098 \times 10^{-17}}{1,6 \times 10^{-19}} = 193,6 \text{ eV}$$

L'énergie de l'état fondamental n=1 :

$$E_1 = -Z^2 \times 13,6 = -16 \times 13,6 = -217,6 \text{ eV}$$

La transition possible :

$$\Delta E = E_{n_f} - E_1 \approx +193,6 \text{ eV}$$

Ce qui permet au électron d'être excité à un niveau n<sub>f</sub> dont l'énergie est près de :

$$E_{n_f} = E_1 + 193,6 = -217,6 + 193,6 = -24 \text{ eV}$$

En utilisant la formule :

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

On peut approximer n<sub>f</sub> par :

$$n_f = \sqrt{\frac{Z^2 \times 13,6}{24}} = \sqrt{\frac{16 \times 13,6}{24}} = \sqrt{\frac{217,6}{24}} = \sqrt{9,07} \approx 3$$

La transition est possible, et l'électron se trouve dans le niveau excité approximatif n=3.



### Exercice 6 :

#### 1. Calcul des longueurs d'onde de de Broglie

La longueur d'onde de de Broglie associée à une particule est donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

**a) Pour un électron d'énergie cinétique  $E_c = 54 \text{ eV}$**

L'énergie cinétique est reliée à la vitesse par :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Convertir l'énergie en joules :

$$E_c = 54 \times 1,6 \times 10^{-19} = 8,64 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Calcul de la vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,64 \times 10^{-18}}{9,1 \times 10^{-31}}} = \sqrt{1,897 \times 10^{13}} = 4,35 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 4,35 \times 10^6} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{3,96 \times 10^{-24}} = 1,67 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,67 \text{ Å}$$

**b) Pour un proton accéléré sous une différence de potentiel  $V = 10^6 \text{ V}$**

L'énergie cinétique acquise est :

$$E_c = eV = 1,6 \times 10^{-19} \times 10^6 = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$$

Masse du proton :

$$m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Calcul de la vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_p}} = \sqrt{\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-13}}{1,67 \times 10^{-27}}} = \sqrt{1,916 \times 10^{14}} = 1,38 \times 10^7 \text{ m/s}$$

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{1,67 \times 10^{-27} \times 1,38 \times 10^7} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{2,31 \times 10^{-20}} = 2,87 \times 10^{-14} \text{ m}$$

c) Pour un avion de chasse de masse 15 tonnes, V=2800 km/h

$$v = 2800 \times \frac{1000}{3600} = 777,78 \text{ m/s}$$

Calcul de la quantité de mouvement :

$$p = mv = 15 \times 10^3 \times 777,78 = 1,167 \times 10^7 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$$

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{15 \times 10^3 \times 777,78} = 5,68 \times 10^{-41} \text{ m}$$

2. Les propriétés ondulatoires sont observables lorsque la longueur d'onde est de l'ordre de la taille atomique :

- Pour l'électron :  $\lambda = 1,67 \text{ \AA}$ .
- Pour le proton :  $\lambda = 2,87 \times 10^{-14} \text{ m}$ .
- Pour l'avion :  $\lambda = 10^{-41} \text{ m}$  (extrêmement petit, phénomène non observable).

### 3. Application du principe d'incertitude de Heisenberg

Formule :

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

a) Électron avec  $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Incertitude sur la vitesse :

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-10} \times 2 \times 3,14 \times 9,11 \times 10^{-31}} = 5,76 \times 10^5 \text{ m/s}$$

b) Bille de masse 1 g avec  $\Delta x = 1 \text{ mm}$

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-10} \times 2 \times 3,14 \times 10^{-3}} = 5,25 \times 10^{-29} \text{ m/s}$$

#### 4. Conclusion

Pour les particules lourdes et macroscopiques (exemple l'avion ou la bille), les incertitudes de vitesse sont pratiquement nulles, par contre pour les particules légères et petites (électron), les incertitudes sont importantes, et les propriétés ondulatoires doivent être prises en compte.

#### Exercice 7 :

##### 1) Valeurs possibles des nombres quantiques

- **Nombre quantique principal  $n$  :**

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Il caractérise la couche électronique, indique le niveau d'énergie principal.

- **Nombre quantique secondaire ou azimuthal  $l$  :**

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Il caractérise la forme de l'orbitale (s, p, d, f correspondent respectivement à  $l = 0, 1, 2, 3$ ).

- **Nombre quantique magnétique  $m_l$  :**

$$m_l = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$$

Il indique l'orientation spatiale de l'orbitale.

- **Nombre quantique de spin S :**

$$S = \pm \frac{1}{2}$$

Il définit l'état de spin de l'électron (deux possibilités).

##### 2) Nombres quantiques des électrons de valence du $^{15}\text{P}$ et du $^{20}\text{Ca}$

- $^{15}\text{P}$ :  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^3$ .

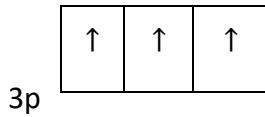
- Pour la dernière couche  $n = 3$ ,  $l = 0$  et  $1$  (orbitales S et p).

- Les électrons de valence :



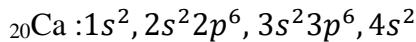
$$n = 3, l = 0, \quad m_l = 0$$

$$S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$



$$n = 3, l = 1, m = -1 \quad 0 \quad +1, \quad S = +\frac{1}{2}.$$

- Calcium (<sub>20</sub>Ca):



configuration valence  $4s^2$ .

Dernière couche  $n = 4, l = 0$  (orbitale s).



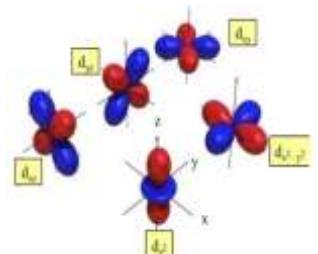
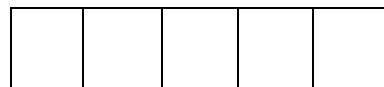
Pour les électrons de valence :  $n = 4, l = 0, m_l = 0, S = \pm \frac{1}{2}$ .

### 3) Nombres quantiques caractérisant la forme des orbitales d

$l = 2$  définit les orbitales  $d$ .

Les valeurs de  $m_l = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

donc **5 orbitales d** différentes possibles.



Le nombre d'OA associé à une sous-couche :  $2l+1=2\times 2=5$

Chaque orbitale peut contenir deux électrons de spin opposé : ↑↓

### 4) nombre d'électrons maximale dans une sous-couche $l = 2$

Nombre d'orbitales  $d : 5$

Nombre maximal d'électrons = nombre d'orbitales  $\times$  2 (spin)  
 $= 5 \times 2 = 10$  électrons.

## Exercice 8 : Configuration électronique, charge nucléaire effective, énergies d'ionisation et stabilité relative

1, 2) Configuration électronique à l'état fondamental, couche de valence, et caractère magnétique : ( Le caractère magnétique est déterminé par la présence ou non d'électrons célibataires). Pas d'électrons célibataires donc Diamagnétique ; présence d'électrons célibataire donc Paramagnétique.

Éléments/Ions	Configuration électronique	Couche de valence	Caractère magnétique
2 He	$1s^2$	$1s^2$	Diamagnétique
3 Li	$1s^2 2s^1$	$2s^1$	Paramagnétique
5 B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^1$	Paramagnétique
$^{19}K^+$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3p^6$	Diamagnétique
26 Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$3d^6 4s^2$	Paramagnétique
30 Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$3d^{10} 4s^2$	Diamagnétique
34 Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4s^2 4p^4$	Paramagnétique

## 2) Calcul de la charge nucléaire effective $Z^*$ pour l'électron de la dernière orbitale

La charge nucléaire effective peut être estimée par :

$$Z^* = Z - \sigma$$

où  $\sigma$  est la constante d'écran.

Valeurs typiques pour  $\sigma$  sont données par des règles de Slater, adaptées par orbitale.

Estimation approximative :

**(He), Z = 2:**  $1s^2$  donc l'électron ciblé : 1s

- Électrons qui font écran : 1 autre électron 1s dans la même couche et même orbitale :  $\sigma = 0,30$
- Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 2 - 0.30 = 1.7$$

**(Li), Z = 3:**  $1s^2 2s^1$  donc l'électron ciblé : 2s

- Electrons qui font écran : 2 électrons dans la couche sous-jacente (1s<sup>2</sup>) :  $\sigma = 2 \times 0,85 = 1,70$

$$\sigma = 1.70$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 3 - 1.70 = 1.30$$

**(B), Z = 5 : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>** doc l'électron ciblé : 2p

Électrons qui font écran : 2 Électrons dans la même couche (2s<sup>2</sup>),

- 2 Électrons dans la couche n-1 (1s<sup>2</sup>)

$$\text{Total d'écranage } \sigma = 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,40$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 5 - 2,40 = 2,60$$

**(Zn), Z = 30 : [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>** Électron ciblé : 4s

Electrons qui font écran : électron dans la même couche (4s<sup>2</sup>) → 1 × 0.35 = 0.35

10 électron dans la couche précédente 3d<sup>10</sup> → 10 × 0,85 et 8 électron 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup> → 10 × 0,85

- Électrons plus internes (1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>) total 10 électrons × 1.00 = 18

Total d'écranage :

$$\sigma = 0.35 + 10 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 25,65$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 30 - 25,65 = 4.35$$

**(Se), Z = 34 :[Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>4</sup>**, Électron ciblé : 4p

- Électrons dans la même couche (4s<sup>2</sup>, 4p<sup>4</sup>) : 5 × 0,35
- Électrons dans la couche 3d<sup>10</sup> : 10 × 0,85 et Électrons dans la couches 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup> : 8 × 0,85
- Électrons encore plus internes (1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>) total 10 électrons × 1.00 = 18

Total d'écranage :

$$\sigma = 5 \times 0.35 + 10 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 27,05$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 34 - 27,05 = 6,95$$

### 3) Énergies de première et deuxième ionisation de l'Hélium

L'énergie de première ionisation correspond à arracher un électron de 1s:

$$E_n = -13.6 \text{ eV} \times \frac{Z_{\text{effectif}}^2}{n^2}$$

avec  $n = 1$  pour l'état fondamental.

Donc,

$$E_1 = -13.6 \times (1.7)^2 = -39.3 \text{ eV}$$

La deuxième ionisation (de  $\text{He}^+$ ) correspond à ioniser un ion hydrogénoides  $Z = 2$ , énergie approximée par la formule : Après avoir retiré un électron, le système est un ion  $\text{He}^+$  avec un seul électron (hydrogénoides) donc pas d'écran ( $\sigma = 0$ ).

- L'énergie du niveau fondamental pour cet ion est :

$$E_1 = -13.6 \times 2^2 = -54.4 \text{ eV}$$

#### 4) Charge effective $Z^*$ de l'électron 4s du fer et stabilité comparée des électrons 3d et 4s

- Fer  $Z = 26$

- Calcul approximatif :

Pour l'électron sur 4s donc

$$\sigma = 1 \times 0.35 + 6 \times 0.85 + 8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 22,5$$

$$Z_{4s}^* = 26 - 22,25 = 3.75$$

Pour l'électron sur 3d donc

$$\sigma = 5 \times 0.55 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 22,5$$

$$Z_{3d}^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

Selon Slater, l'électron 3d ressent un  $Z_{\text{eff}}$  beaucoup plus élevé que l'électron 4s, ce qui signifie une attraction nucléaire effective plus forte. Ceci explique pourquoi, bien que les orbitales 4s soient occupées avant les 3d dans l'atome neutre, les électrons 4s sont généralement retirés en premier lors de l'ionisation : ils sont moins fortement liés.

#### Exercice 9

##### 1 Pour l'oxygène (O, Z = 8) :

Configuration électronique :  $1s^2, 2s^2 2p^4$ .

La charge nucléaire effective pour les électrons 2s, 2p est calculée par :

$$Z_{2s,2p}^* = Z - (3 \times \sigma_{2s,2p \rightarrow 2s,2p} + 2 \times \sigma_{1s \rightarrow 2s,2p})$$

avec  $\sigma_{2s,2p \rightarrow 2s,2p} = 0.35$  et  $\sigma_{1s \rightarrow 2s,2p} = 0.85$ , ce qui donne :

$$Z_{2s,2p}^* = 8 - (5 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 4.55$$

Pour les électrons 1s :

$$Z_{1s}^* = 8 - 0.3 = 7.7$$

L'énergie totale de l'atome est donnée par :

$$E = -13.6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$$

Donc,

$$E_{2s,2p} = -13.6 \times \left(\frac{4.55}{2}\right)^2 = -70.39 \text{ eV}$$

$$E_{1s} = -13.6 \times (7.7)^2 = -804.25 \text{ eV}$$

L'énergie totale de l'oxygène :

$$E_{\text{tot}}(O) = 2 \times E_{1s} + 6 \times E_{2s,2p} = -2030.84 \text{ eV}$$

## 2. Magnésium (Mg, $Z = 12$ )

Configuration :  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2$

Charge nucléaire effective :

- $Z_{3s3p}^* = 12 - (0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 2.85$
- $Z_{2s,2p}^* = 12 - (7 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 7.85$
- $Z_{1s}^* = 12 - 0.3 = 11.7$

Énergie par sous-niveau :

$$E = -13.6 \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$$

- $E_{3s3p} = -13.6 \times (2.85/3)^2 = -12.27 \text{ eV}$
- $E_{2s,2p} = -13.6 \times (7.85/2)^2 = -209.52 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13.6 \times (11.7)^2 = -1858.52 \text{ eV}$

Énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s,2p} + 2 \times E_{3s3p} = -5417.74 \text{ eV}$$

### 3. Argon (Ar, Z = 18)

Configuration : :  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6$ ,

Charge nucléaire effective :

- $Z_{3s3p}^* = 18 - (7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 6.75$
- $Z_{2s,2p}^* = 18 - (7 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 13.85$
- $Z_{1s}^* = 18 - 0.3 = 17.7$

Énergies :

- $E_{3s3p} = -13.6 \times (6.75/3)^2 = -68.85 \text{ eV}$
- $E_{2s2p} = -13.6 \times (13.85/2)^2 = -652.20 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13.6 \times (17.7)^2 = -4255.93 \text{ eV}$

Énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s2p} + 8 \times E_{3s3p} = -14280.26 \text{ eV}$$

### 4. Calcium (Ca, Z = 20)

Configuration :  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 3d^2$

Charge nucléaire effective :

- $Z_{3d}^* = 20 - (1 \times 0.35 + 18 \times 1) = 1.65$
- $Z_{3s3p}^* = 20 - (7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 8.75$
- $Z_{2s,2p}^* = 20 - (7 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 15.85$
- $Z_{1s}^* = 20 - 0.3 = 19.7$

Énergies :

- $E_{3d} = -13.6 \times (1.65/3)^2 = -4.11 \text{ eV}$

- $E_{3s3p} = -13.6 \times (8.75/3)^2 = -115.69 \text{ eV}$
- $E_{2s2p} = -13.6 \times (15.85/2)^2 = -854.15 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13.6 \times (19.69)^2 = -5272.67 \text{ eV}$

Énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s2p} + 8 \times E_{3s3p} + 2 \times E_{3d} = -18312.28 \text{ eV}$$