

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE



EXERCICES

Chapitre 1

Pour tous les exercices qui le nécessitent, on rappelle la valeur du nombre d'Avogadro :

$$N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

1 LE MAGNÉSIUM

Cet exercice est le début du problème du concours Mines-Ponts 2005.

La partie structure cristalline est un exercice de cours sur la structure hexagonale compacte, l'une des plus fréquentes rencontrée pour les métaux (avec la cubique faces centrées). La question la plus classique est une variante de l'établissement du rapport $\frac{c}{a}$... à savoir refaire impérativement !

Le magnésium fut isolé par Davy en 1808 et préparé sous forme solide par Bussy en 1831. Le magnésium est un concurrent de l'aluminium en raison de sa légèreté. Il est présent également dans les composés de Grignard, indispensables en synthèse organique et dans les chlorophylles qui permettent la photosynthèse.

L'élément magnésium

- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de magnésium dans son état fondamental. On donne : $Z(\text{Mg}) = 12$.
- 2) Donner la position de l'élément magnésium (numéros de ligne et de colonne) dans la classification périodique.
- 3) Envisager les différentes possibilités de formation d'ions à partir de l'atome de magnésium.

Structure cristalline

Le métal magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

- 4) Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
- 5) Montrer que la relation donnant la hauteur h de la maille en fonction de la distance interatomique d peut se mettre sous la forme $h = k \cdot d$, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte.
- 6) Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure.
- 7) La densité du magnésium métal par rapport à l'eau est $d_{\text{Mg}} \approx 1,7$. En déduire une valeur approchée du rayon atomique du magnésium. On donne : $M(\text{Mg}) \approx 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 LE NIOBIUM

Exercice extrait du concours e3a 2003...

La structure cubique centrée est non compacte, mais la compacité, que vous calculerez dans cet exercice, est assez voisine de celle des structures compactes (74%). Cette structure se rencontre essentiellement pour les métaux des colonnes 1 (alcalins), 5 et 6 du tableau périodique.

Le niobium est un métal brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période.

Le nom « niobium » dérive de Niobé, la fille de Tantale. Ce choix est dû au fait que le tantale découvert antérieurement s'est avéré par la suite être un mélange avec le niobium.

Le niobium a été découvert en 1801 par Charles Hatchett sous forme d'oxyde Nb_2O_5 . Il l'avait baptisé « colombium ». En 1866, du niobium (relativement impur) a été préparé par Christian Wilhelm Blomstrand puis le niobium pur par Werner von Bolton en 1907.

Les États-Unis ont longtemps utilisé le nom « colombium » (symbole Cb), du district de Columbia où le minéral a été découvert. Bien que « niobium » soit le nom officiel, on trouve encore « colombium » dans diverses publications.

À température ambiante, le niobium cristallise avec une structure de type cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330$ pm.

La masse molaire du niobium est de : $M(Nb) = 92,9$ g·mol⁻¹.

- 1) Dessiner la maille élémentaire du cristal de niobium.
- 2) Déterminer la population de cette maille élémentaire.
- 3) Calculer la masse volumique attendue pour le niobium et comparer avec la masse volumique expérimentale : $\rho = 8570$ kg·m⁻³.
- 4) Dans un modèle de sphères dures, déterminer le rayon atomique du niobium.
- 5) Définir et calculer la compacité de la structure cubique centrée.

3 FER ET ACIERS

Structures métalliques cubiques et leurs sites interstitiels...

Le fer α

Jusqu'à 910°C, le fer cristallise avec un réseau cubique centré, connu sous le nom de variété α . Le rayon du fer vaut $R_1 = 124$ pm.

Dans le fer α , des atomes de carbone peuvent s'insérer aux centres des faces de la maille ou aux milieux des arêtes. La ferrite est un acier correspondant à une solution solide de formule FeC_x , obtenue par occupation partielle de ces positions.

- 1) Montrer qu'il s'agit d'interstices octaédriques non réguliers.
- 2) Déterminer la formule du composé X qui aurait tous les sites octaédriques occupés.
- 3) Calculer la taille de l'interstice octaédrique, c'est-à-dire le rayon théorique R' de l'atome de carbone inséré dans ces aciers en supposant qu'il y a tangence des atomes de fer et de carbone, sans déformer le réseau cubique centré. En déduire la compacité théorique de X.
- 4) Le rayon atomique du carbone est en réalité de $R = 77$ pm. Évaluer la composition limite de la solution solide FeC_x , en admettant que la compacité soit celle calculée pour X mais que le réseau ne soit globalement pas déformé.

Le fer γ

Au-delà de 910°C, la forme stable du fer est nommée fer γ . Le réseau est cubique à faces centrées. Dans cette structure, le rayon du fer vaut $R_2 = 127$ pm.

Dans le fer γ , des atomes de carbone peuvent s'insérer dans les interstices octaédriques.

- 5) Calculer la taille des interstices octaédriques. Quelle hypothèse peut-on faire a priori sur la solubilité du carbone dans le fer γ par rapport au fer α ?
- 6) Pour vérifier cette hypothèse, calculer la nouvelle composition limite FeC_y avec les mêmes hypothèses qu'au 4) de la question précédente.

4 LE TITANE ET SES ALLIAGES

Le titane pur

Le titane existe sous deux variétés allotropiques, le Ti_α et le Ti_β . Le Ti_α , stable à température et pression ordinaires, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

- 1) Définir le terme de « variété allotropique ». Des variétés allotropiques possèdent-elles les mêmes propriétés physiques ?
- 2) Décrire le mode d'empilement hexagonal compact en termes d'empilement de couches compactes. Dessiner une maille élémentaire extraite ; connaissant la valeur d'un côté du losange de base, $a = 0,295 \text{ nm}$, déterminer la valeur de la hauteur de la maille, c . *Le calcul doit être expliqué.*
- 3) Calculer le rayon de l'atome de titane dans cette espèce cristallographique, puis la compacité γ du système.

On peut montrer qu'un métal est passivé (protégé de la corrosion) lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue : il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal.

- 4) Montrer que le couple TiO_2/Ti est un couple d'oxydoréduction, puis déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde.

On donne :

Masses volumiques : $\rho(\text{Ti}_\alpha) = 1503 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho(\text{TiO}_2) = 4260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Masses molaires : $M(\text{Ti}) = 47,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Structure d'un alliage du titane, $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane y est présent sous la forme β : son système cristallographique est cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut $a = 0,589 \text{ nm}$.

- 5) Représenter la maille en perspective.
- 6) Déterminer la formule de l'alliage.
- 7) À partir du rayon atomique $R(\text{Ti})$ du titane dans le tableau de données ci-dessous, déterminer quel serait le paramètre de maille a' si l'empilement du titane était compact. Comparer au paramètre réel a et commenter.
- 8) Exprimer la taille des sites octaédriques et celle des sites tétraédriques en fonction de $R(\text{Ti})$ et du paramètre a ; faire l'application numérique. Conclusion : l'inversion de l'occupation des sites est-elle possible ?
- 9) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
- 10) Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, compacité = 0,70. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Tableau de données :

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ti	0,147	47,90
Al	0,143	26,98
Ni	0,124	58,70

5 RAYON IONIQUE DU CÉSIIUM

Les rayons ioniques sont définis de proche en proche à partir d'un rayon de référence. On voit ici comment le rayon d'un ion permet de déduire les autres à partir de données expérimentales comme les masses volumiques.

On donne les masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Chlore = 35,5 ; Sodium = 23,0, Césium = 132,9.

La masse volumique de NaCl vaut $2,163 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, celle de CsCl vaut $3,990 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Sachant que le rayon ionique de Na^+ est de $0,098 \text{ nm}$, en déduire le rayon ionique du césium.

6 STRUCTURE DE L'OXYDE CHROMIQUE

On teste la validité du modèle du cristal ionique parfait sur une structure non vue en cours.

L'oxyde chromique est décrit traditionnellement comme un réseau cubique simple d'ions du chrome avec des ions O^{2-} seulement au milieu des arêtes.

- 1) Représenter la maille élémentaire d'après la description. Préciser le motif par les coordonnées des ions.
- 2) Quel est le nombre d'oxydation du chrome ?
- 3) Quel est l'environnement autour du chrome ? de l'oxygène ?
Les rayons ioniques habituellement admis sont de 0,140 nm pour O^{2-} et 0,052 nm pour les ions du chrome considérés ici. Les ions sont-ils dans un environnement normal ?
- 4) La masse volumique mesurée est $\rho = 2,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Est-ce en accord avec la valeur théorique ?

La masse molaire de l'oxygène est de $16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle du chrome est de $52,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7 ÉTUDE COMPARATIVE DE QUELQUES STRUCTURES CRISTALLINES

On se propose d'étudier l'évolution de la structure des oxydes dans une ligne de la classification périodique en étudiant le cas des oxydes : Na_2O , MgO et Al_2O_3 (variété polymorphique α , corindon).

- Na_2O cristallise dans une structure de type « anti-fluorine » : les ions O^{2-} occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions Na^+ occupent les sites tétraédriques de ce réseau.
 - MgO cristallise dans un réseau de type NaCl .
 - Dans la structure cristalline de Al_2O_3 (variété corindon), les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact et les ions Al^{3+} occupent les deux tiers des sites octaédriques de cet empilement.
- 1) Justifier l'évolution du rayon ionique dans la série Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , après avoir donné la configuration électronique de ces ions.
Classer par ordre croissant le pouvoir polarisant de chacun de ces ions.
 - 2) Dessiner la maille élémentaire de Na_2O : pourquoi cette structure est-elle qualifiée de type « anti-fluorine » ?
 - 3) Dessiner la maille élémentaire de MgO .
 - 4) Dessiner le prisme droit à base losange caractéristique du réseau hexagonal et y placer les ions O^{2-} de la structure Al_2O_3 . Donner le nombre et la position des sites octaédriques formés par les ions O^{2-} et vérifier que la structure du corindon correspond bien à la formule Al_2O_3 .
 - 5) Déterminer la coordinence de l'ion O^{2-} dans chacune des trois structures.
 - 6) Calculer la valeur du rayon de O^{2-} dans chacune des trois structures et justifier les différences observées.
 - 7) Justifier qualitativement l'évolution du caractère ionique du cristal dans la série Na_2O , MgO et Al_2O_3 .

Données :

Numéros atomiques : Na :11 ; Mg :12 ; Al : 13

Rayons ioniques (pm) : Na^+ : 113 ; Mg^{2+} : 86 ; Al^{3+} : 67

Arêtes de maille (pm) : Na_2O : 556,5 ; MgO : 424 ; Al_2O_3 : 270 (arête du losange de base)

8 STRUCTURES DU DIAMANT, DU SILICIUM ET DU GRAPHITE

Exercice de cours sur les cristaux macrocovalents les plus usuels : le diamant et le graphite.

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques à température ambiante et sous la pression atmosphérique :

- une forme métastable, le diamant : le réseau est cubique à faces centrées, de paramètre $a = 356 \text{ pm}$, et le motif contient deux atomes, de coordonnées $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.
- une forme stable, le graphite : le réseau est hexagonal. Il peut être considéré comme un assemblage de feuillets distants de $c = 335 \text{ pm}$, la distance entre deux atomes de carbone dans un feuillet étant de $b = 142 \text{ pm}$.

Le silicium cristallise selon la structure diamant, avec un paramètre $a' = 543$ pm.

- 1) Dessiner une maille élémentaire du carbone diamant, d'après la description précédente. Combien d'atomes de carbone ou de silicium y a-t-il dans cette maille élémentaire ? Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) d'un atome dans le cristal ? Calculer le rayon d'un atome de carbone et celui d'un atome de silicium. Comparer. De quel rayon atomique s'agit-il ici ? Justifier.
Les énergies des liaisons simples C – C (dans le diamant) et Si – Si sont respectivement 345,6 et 222 kJ·mol⁻¹. Calculer les énergies de sublimation du carbone diamant et du silicium. Commenter.
Calculer la compacité dans la structure diamant. Commenter.
- 2) Dessiner une maille élémentaire hexagonale du graphite et calculer le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient.
Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) d'un atome dans le cristal ? Calculer le rayon d'un atome de carbone et comparer avec la valeur trouvée pour le diamant. Interpréter la différence observée.
Montrer qu'on peut définir un deuxième type de rayon atomique pour l'atome de carbone dans le graphite. Calculer ce rayon.
- 3) Calculer les masses volumiques du diamant, du silicium et du graphite, sachant que les masses molaires du carbone et du silicium sont respectivement de 12,0 et 28,1 g·mol⁻¹.

9 IODURE CUIVREUX : COMPOSÉ IONIQUE OU COVALENT ?

Dans les composés de structure blende, la liaison chimique est souvent de nature intermédiaire entre covalente et ionique...

L'iodure cuivreux CuI cristallise avec une structure de type blende qui peut s'analyser suivant les deux modèles, ionique ou covalent, de la liaison chimique.

- 1) Les ions iodure, de rayon $R(I^-) = 220$ pm, occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, les ions Cu⁺, de rayon $R(Cu^+) = 96$ pm, s'insérant dans les sites tétraédriques.
 - a) Indiquer les coordonnées relatives des ions iodure de la maille.
 - b) Préciser le nombre de cations cuivre (I).
 - c) Le site tétraédrique intérieur à la maille, le plus proche de l'origine, est occupé par un ion Cu⁺. Indiquer les coordonnées relatives des autres cations situés à l'intérieur de la maille.
 - d) En déduire la nature du réseau des ions Cu⁺.
- 2) Dans l'édification d'un cristal ionique, les ions les plus petits tendent à écarter les ions les plus gros, de charges opposées.
 - a) Établir la double inégalité que doit vérifier le rapport $\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)}$.
 - b) Évaluer le paramètre de maille théorique a^* de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.
 - c) Comparer cette valeur a^* à la valeur réelle $a = 615$ pm.
Commenter la validité du schéma ionique.
- 3) La structure blende présente de fortes analogies avec une importante structure covalente X.
 - a) Expliquer comment la structure de la blende dérive de celle de X ; indiquer leurs différences.
 - b) En déduire la contribution électronique respective des éléments cuivre et iode à une éventuelle liaison covalente Cu – I après avoir écrit la configuration électronique des éléments cuivre ($Z = 29$) et iode.
 - c) Analyser la cohérence de ce modèle sur la base des rayons covalents du cuivre et de l'iode , respectivement égaux à 117 et 133 pm.
- 4) Le carbure de silicium SiC ou carborundum est isostructural de CuI. Le paramètre de la maille est $a = 436$ pm.
 - a) Calculer le rayon $R(Si)$ de l'atome de silicium, celui de l'atome de carbone étant de $R(C) = 77$ pm.

- b) Déterminer la masse volumique, puis évaluer la compacité du réseau de carborundum ($M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Si}) = 28,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

10 « GAZ » NOBLES À L'ÉTAT SOLIDE

Les éléments de la colonne 18 sont des gaz inertes monoatomiques à température ambiante, d'où le nom de « gaz nobles » donné aux éléments de cette famille. Il faut les porter à des températures très basses (voir tableau) pour obtenir des cristaux.

On obtient alors des structures cubiques faces centrées compactes, comme pour les métaux... pourtant, de par leurs propriétés physiques et chimiques, ce sont bien des cristaux moléculaires !

Le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées.

- 1) Représenter une maille élémentaire cubique à faces centrées et calculer la compacité.
- 2) Calculer la masse volumique à l'état solide pour chacun des « gaz » nobles.
- 3) Quelles sont les valeurs des rayons atomiques ?
- 4) Pourquoi classe-t-on ces cristaux parmi les cristaux « moléculaires » ? Quel type de force unit les atomes ? Pourquoi l'empilement est-il compact ?
- 5) Calculer l'énergie d'une liaison entre deux atomes d'argon sachant que l'enthalpie standard de sublimation de l'argon vaut $\Delta_{sub}H^0 = 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 6) Justifier l'évolution des températures de fusion quand on passe du néon au xénon.

Données :

Gaz noble	néon	argon	krypton	xénon
Numéro atomique	10	18	36	54
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20,2	39,9	83,8	131,3
Paramètre de maille (pm)	452	543	559	618
Température de fusion (K)	24,5	83,9	116	161

11 LA GLACE I-H

Dans la glace-Ih, les atomes d'oxygène occupent toutes les positions des atomes d'une maille élémentaire de type hexagonal compact (HC), de paramètres a et c , c étant la hauteur de la maille. De plus, des atomes d'oxygènes supplémentaires sont positionnés par rapport aux précédents par une translation de $\frac{3c}{8}$.

- 1) Représenter une maille élémentaire de la glace-I (placer les atomes d'oxygène).
- 2) Quel type d'interstices du réseau HC sont occupés ? En quelle proportion ?
- 3) Proposer une position pour les atomes d'hydrogène en expliquant.
- 4) Préciser le nombre de molécules d'eau par maille.
- 5) Quelles sont les forces intermoléculaires que l'on peut envisager ? On décrira l'origine des interactions citées.

12 PROBLÈME : ÉTUDE DE COMPOSÉS DU BORE

Les parties 1), 2) et 3) sont indépendantes.

Données :

- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Zr : 91,22 ; B : 10,81 ; N : 14,01.
- Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Dans les différentes structures, les atomes sont assimilés à des sphères.

On rappelle que l'atomicité d'une maille est le nombre d'atomes par maille.

La chimie du bore B est très riche. Cet élément peut s'associer à un grand nombre de métaux pour former des composés de stœchiométrie très variée : TiB_2 , V_3B_2 , Ni_4B_3 , CeB_4 , AsB_6 , NaB_{15} ,... mais aussi

avec d'autres éléments comme l'azote pour donner des composés réfractaires résistant à de hautes températures.

- 1) Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de **plans compacts** d'atomes de zirconium, où la figure de base est un triangle équilatéral (figure 1), et de plans d'atomes de bore où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers (figure 2).

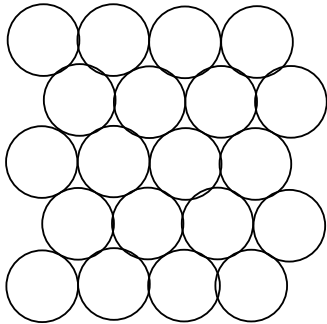


Figure 1 : plans formés par les atomes de zirconium

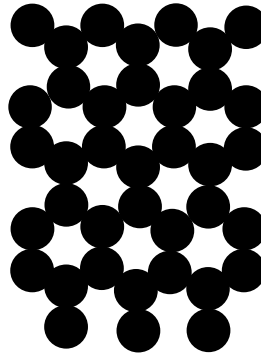


Figure 2 : plans formés par les atomes de bore

Les rayons des atomes de zirconium et de bore, que l'on notera R_{Zr} et R_B , permettent l'empilement représenté figure 3 où chaque atome de bore se trouve en contact de 3 atomes de zirconium du plan inférieur et de 3 autres atomes de zirconium du plan supérieur.

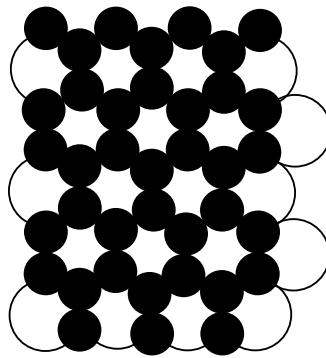


Figure 3 : positions relatives des plans d'atomes de zirconium et des plans d'atomes de bore

- Représenter la maille de borure de zirconium (on prendra comme maille un prisme droit à base losange, on appellera a le côté du losange et c la hauteur du prisme).
 - En raisonnant sur l'atomicité de la maille, déterminer la formule du borure de zirconium.
 - Quelle relation y a-t-il entre R_B et R_{Zr} ? En déduire une relation entre a et c .
 - Calculer la masse volumique de ce solide. On donne la valeur de a : 330 pm.
 - Quelle est la taille du plus gros site d'insertion dans cette structure ?
 - Déterminer la compacité de cette structure, c'est-à-dire le pourcentage de volume réellement occupé par les atomes.
- 2) Dans d'autres borures métalliques de formule M_yB , les atomes métalliques M occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées (cfc) et les atomes de bore occupent les sites octaédriques (tous ou une partie selon le cas).

- a) Représenter les sites octaédriques d'une structure cfc. Quelle est la valeur minimale de y ?
- b) Quelle est la valeur de y si le bore occupe en alternance un centre de maille sur deux ?
- c) Quelle inégalité doivent vérifier les rayons des atomes R_B et R_M pour que le métal forme un réseau compact ?
- d) Montrer que la mesure de la masse volumique permet de déterminer la valeur de y . On exprimera la masse volumique en fonction de y , des masses molaires M_M , M_B , du rayon de l'atome métallique R_M et de la constante d'Avogadro N .
- 3) Dans le borure d'azote de formule BN, les atomes de bore et d'azote sont en alternance stricte et constituent une structure de type graphite avec une longueur de liaison B – N égale à $a = 145$ pm et une distance entre deux plans successifs égale à $\frac{c}{2} = 334$ pm. La figure 4 rappelle la structure correspondante.
- a) Quelle est l'atomicité du prisme droit à base hexagonale représenté figure 4 ?
- b) Exprimer le volume de ce prisme en fonction de a et de c .
- c) Déterminer la masse volumique de cette variété polymorphique du borure d'azote.

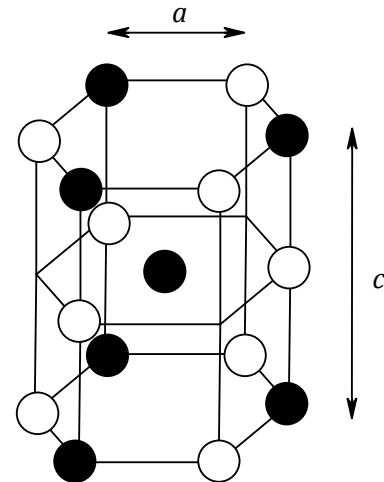


Figure 4 : structure de BN

Chapitre 2

Données numériques :

Constante de Planck : $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ J·s

Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2,9979 \cdot 10^8$ m·s⁻¹

Charge élémentaire : $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C

13 STRUCTURE DU SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE ET DES IONS HYDROGÉNOÏDES

Spectre de l'hydrogène

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène fait apparaître une multitude de raies, comme on le voit sur le document « Spectres d'émission et d'absorption » (ligne « totale »).

- 1) Décrire un dispositif expérimental permettant d'observer ce spectre.
- 2) Quel résultat fondamental est révélé par l'existence de ce spectre de raies plutôt que d'un spectre continu ?
- 3) Expliquer sur un schéma le processus conduisant à une raie d'émission ; rappeler la relation entre la longueur d'onde de la raie et l'énergie des niveaux mis en jeu.
- 4) Pourquoi les raies du spectre ne sont-elles pas infiniment fines ?
- 5) En utilisant une raie bien choisie du spectre ci-dessus dont on relèvera soigneusement la longueur d'onde, calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, en joules et en électronvolts.
- 6) Retrouver la formule de Ritz et la valeur de la constante de Rydberg.

Une analyse minutieuse du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène montre que ce dernier peut être résolu en différentes séries de raies, qui s'organisent de manière similaire : une raie de base, puis une succession de raies vers les courtes longueurs d'onde, de plus en plus rapprochées vers une raie limite. Quatre séries de raies ont été représentées sur le spectre du document « Spectres d'émission et d'absorption » (partie « analyse »). Elles portent le nom du physicien qui les a observées le premier.

- 7) Dire pourquoi la série de Balmer a été historiquement la première à être observée.

- 8) Qu'ont en commun les différentes raies d'une série ? Expliquer la structure en raies de plus en plus resserrées de chaque série.
- 9) Calculer les longueurs d'onde des quatre raies visibles de la série de Balmer, notées α , β , γ et δ et vérifier sur le spectre.

Spectre de l'ion He⁺

- 10) Pourquoi dit-on que l'ion He⁺ est un ion hydrogénoïde ?
- 11) Pourquoi le spectre de l'ion He⁺ est-il organisé en séries de raies de la même manière que le spectre de l'atome d'hydrogène ?
- 12) Calculer, pour l'ion He⁺, les longueurs d'onde limites de la série de Pickering (niveau d'arrivée $p = 3$).

14 EXCITATION-DÉSEXCITATION

Des nuages peu denses d'atomes peuvent se trouver dans le milieu interstellaire. L'analyse spectrale de la lumière qui a traversé de tels nuages peut nous renseigner sur leur composition car chaque élément a un spectre d'absorption caractéristique.

Un nuage peu dense d'atomes d'hydrogène est éclairé par un rayonnement UV polychromatique continu, refermant toutes les longueurs d'ondes dans un intervalle $\lambda \in [96; 100 \text{ nm}]$.

L'analyse du rayonnement issu de la traversée de ce nuage montre une forte absorption d'une unique longueur d'onde du rayonnement d'origine, alors que le reste de l'intervalle spectral n'a pas subi d'absorption.

- 1) Déterminer quelle longueur d'onde a été absorbée par les atomes d'hydrogène.
- 2) Dans quel niveau d'énergie n se trouvent les atomes d'hydrogène ainsi excités ? Quelle est la dégénérescence de ce niveau (nombre d'états quantiques n, ℓ, m_ℓ possibles) ?
- 3) Quelles sont les longueurs d'onde des différentes radiations que peuvent émettre ces atomes lorsqu'ils se dés excitent ?

15 HYDROGÈNE ET DEUTÉRIUM

La spectroscopie peut permettre de distinguer des isotopes.

On a relevé avec précision les quatre longueurs d'onde du domaine du visible des séries de Balmer pour l'hydrogène (¹H) et son isotope naturel, le deutérium D (²H) :

λ_H (nm)	656,11	486,01	433,94	410,07
λ_D (nm)	655,93	485,88	433,82	409,96

La formule de Ritz donne l'expression de la longueur d'onde des raies d'émission en fonction des nombres quantiques définissant les niveaux d'énergie mis en jeu dans la dés excitation :

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

avec $p > n$ et R constante de Rydberg.

- 1) Déterminer la constante de Rydberg avec cinq chiffres significatifs pour l'hydrogène et le deutérium.
- 2) En déduire l'énergie $E_n = -\frac{A}{n^2}$ d'un niveau d'énergie dans le cas de l'hydrogène et du deutérium en calculant la valeur de A en électronvolts dans chaque cas.
- 3) Comment peut-on expliquer la très légère différence observée entre les niveaux d'énergie de ces deux isotopes ?

16 LES ORBITALES 1s ET 2s DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

Dans un atome d'hydrogène dans son état fondamental 1s, la densité de probabilité de présence de l'électron s'exprime en coordonnées sphériques par la fonction :

$$\rho_{1s} = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

où $a_0 = 0,0529$ nm est une constante appelée rayon de Bohr.

- 1) Quelle est la symétrie de l'orbitale 1s ? D'une orbitale ns en général ? Dessiner les surfaces d'isodensité électronique.
- 2) Vérifier que la fonction de distribution ci-dessus est normalisée, c'est-à-dire que la probabilité de trouver la particule dans l'espace entier est de 1.
On pourra utiliser le résultat suivant :

$$\int_0^{+\infty} x^2 \exp(-Kx) dx = \frac{2}{K^3}$$

où K est une constante réelle quelconque.

- 3) Quelle est la probabilité de présence de l'électron dans l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène entre $r = \frac{a_0}{2}$ et $r = 5a_0$?
- 4) Quelle est la probabilité de présence dP_r de l'électron dans une coquille sphérique d'épaisseur dr centrée au noyau et de rayon r ?
- 5) En déduire la fonction de distribution radiale $D_{r,1s} = \frac{dP_r}{dr}$. Étudier cette fonction (le graphe est fourni sur la figure ci-après) et donner une signification physique à la constante de Bohr a_0 .

L'orbitale 2s a pour densité de probabilité de présence la fonction :

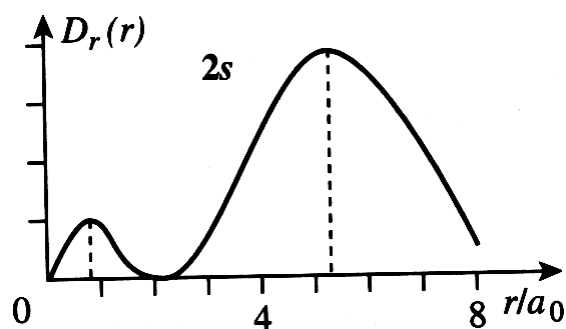
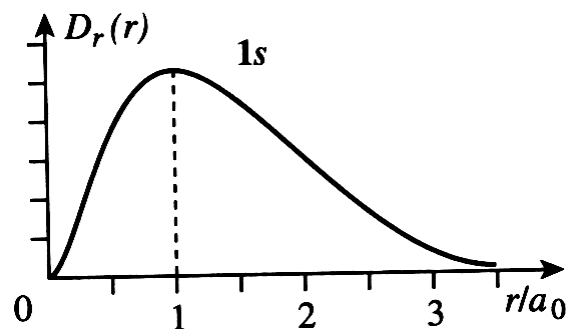
$$\rho_{2s} = \frac{1}{8\pi a_0^3} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

...et pour fonction de distribution radiale la fonction :

$$D_{r,2s} = 4\pi r^2 \times \rho_{2s}$$

dont le graphe est fourni ci-après.

- 6) Dessiner les surfaces d'isodensité de probabilité de présence de l'orbitale 2s et comparer avec l'orbitale 1s.



17 LES ORBITALES $2p$ DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

- 1) Rappeler les nombres quantiques associés aux orbitales $2p$. Combien y a-t-il d'orbitales $2p$?
- 2) La densité de probabilité de présence dans l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$\rho_{2p_z} = \frac{1}{32\pi a_0^5} r^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cos^2 \theta$$

Commenter l'influence des coordonnées θ et ϕ pour cette orbitale. Quelles sont ses propriétés de symétrie ?

- 3) Dessiner et expliquer la représentation schématique de chacune des orbitales $2p$.
- 4) Que peut-on dire de l'énergie d'un électron dans un état $2p$ par rapport à un électron dans l'état $2s$? Même question pour le moment cinétique.