

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE – corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Énergie des photons et réactions chimiques

• Les photons ont une énergie $E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 5,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; pour une mole de photons, ceci correspond à : $E = N_A E_\gamma = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

• La longueur d'onde considérée correspond au violet.

◊ remarque : à l'autre extrémité du spectre visible, le rouge va jusqu'à $\lambda = 700 \text{ nm}$.

• L'énergie précédente est du même ordre de grandeur que les énergies usuellement mises en jeu dans les réactions chimiques ; on peut en déduire que certaines réactions peuvent être provoquées par l'absorption de tels photons (catalyses photochimiques), et qu'en inversement certaines réactions peuvent causer l'émission de tels photons (par exemple la lumière émise par les lucioles, ou "vers luisants").

II. Spectre lumineux de l'atome d'hydrogène

• Les niveaux d'énergie des électrons de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation $E_n = \frac{E_0}{n^2}$ avec $E_0 = -13,6 \text{ eV}$.

• Les énergies des raies spectrales pour la "série de Balmer" de l'atome d'hydrogène correspondent au passage d'un électron au niveau 2 à partir d'un niveau $n > 2$: $E_{n2} = E_n - E_2 = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{4} \right)$.

• Les longueurs d'onde correspondantes sont : $\lambda_{n2} = \frac{c}{\nu_{n2}} = \frac{hc}{E_{n2}}$.

◊ remarque : ceci est souvent écrit sous la forme : $\frac{1}{\lambda_{n2}} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$ avec la "constante de Rydberg" $R_H = \frac{|E_0|}{hc} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

$$R_H = \frac{|E_0|}{hc} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

• On obtient ainsi :

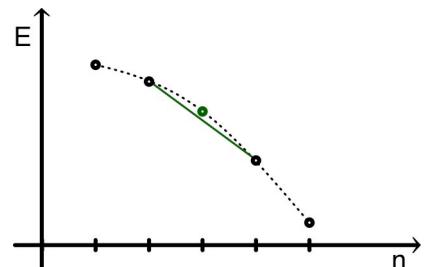
$$\lambda_{32} = 656 \text{ nm (rouge)} ; \lambda_{42} = 486 \text{ nm (bleu-vert)} ;$$

$$\lambda_{52} = 434 \text{ nm (bleu-violet)} ; \lambda_{62} = 410 \text{ nm (violet)} \dots$$

III. Notion d'électronégativité

1. • L'expression de Parr correspond à l'opposé de la pente de la tangente à une courbe imaginaire : l'énergie de l'atome n'est définie que pour un nombre entier d'électrons (sauf si on généralise par une "moyenne" sur un ensemble d'atomes).

• L'expression de Mulliken correspond à l'opposé de la pente d'un segment voisin (associé au gain ou à la perte d'un électron) ; les deux formulations sont donc en ce sens équivalentes.



2. • Les paires d'électrons de valence partagées dans une liaison covalente double (ou à fortiori triple) se "génèrent" mutuellement (en plus de la répulsion électrostatique, il intervient une perturbation quantique). Entre autres, une liaison double est ainsi plus solide qu'une liaison simple, mais moins solide que deux liaisons simples indépendantes.

• D'une certaine façon, on peut donc penser qu'un atome de carbone impliqué dans une liaison multiple est plus accepteur d'électrons de valence (son niveau de valence étant "moins bien complété"), ce qui correspond à un comportement plus électronégatif.

3.a. • La "proportion ionique" des liaisons considérées correspond à :

$$I(\text{HF}) = 56\% ; I(\text{HCl}) = 20\% ; I(\text{HBr}) = 18\% ; I(\text{HI}) = 4\%.$$

3.b. • En première approche, on peut suggérer que l'acidité, associée à la facilité à libérer des ions H^+ , devrait être d'autant plus forte que le caractère ionique de la liaison plus marqué. Ceci conduirait à penser que, si l'un des acides est faible, il devrait s'agir de HI. Or, l'expérience montre que c'est au contraire HF.

• En seconde approche, les atomes dont le numéro du niveau de valence est plus grand correspondent à des énergies de liaison plus faibles pour ces électrons (ils sont plus souvent à la périphérie de l'atome et leurs interactions avec le noyau sont atténuées par les autres électrons, situés entre les deux). De ce fait, ces atomes sont souvent moins polarisés, mais plus polarisables : plus sensibles à une action extérieure.

• Les molécules HI sont peu polarisées, mais très polarisables par leur interaction avec les molécules du solvant H_2O , qui en provoque systématiquement la rupture. Au contraire, les molécules HF sont très polarisées, mais peu polarisables : le solvant H_2O ne parvient pas à tout solvater sous forme d'ions séparés.

◊ remarque : le $\text{pK}_a \approx 3$ correspond toutefois à un acide "relativement fort" parmi les faibles.

B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

IV. Expérience de Franck et Hertz

1. • Des électrons sont émis par la cathode chauffée (effet thermoélectrique dû à l'agitation thermique), ils sont ensuite accélérés par la tension électrique entre cathode et grille, puis une partie d'entre eux poursuit le mouvement jusqu'à la plaque. Cela provoque la circulation d'un courant de plaque I_p .

◊ remarque : les électrons passant dans les trous de la grille continuent sous l'effet de leur énergie cinétique ; ils ne sont que peu repoussés par la plaque.

• Dans une ampoule "vide", l'augmentation de U_{gc} tend à augmenter l'accélération des électrons en direction de la plaque, ce qui augmente d'autant le courant I_p .

◊ remarque : pour les grandes valeurs de U_{gc} (partie de la courbe non représentée dans l'énoncé) il y a tout de même un courant maximum : I_p ne peut atteindre la limite où TOUS les électrons émis par la cathode arrivent sur la plaque (la faible tension grille/plaque limite au moins un peu) et il ne peut de toute façon pas arriver plus d'électrons qu'il n'en part.

• En présence de gaz sous faible pression, le courant I_p est un peu plus faible que dans le vide : les collisions "élastiques" des électrons sur les atomes H ont tendance à les dévier aléatoirement de leur mouvement accéléré vers la plaque.

• On remarque par contre surtout une nette diminution du courant à intervalles réguliers : cela correspond à la possibilité de collisions "inélastique" lors desquelles les électrons perdent une quantité d'énergie cinétique égale à l'énergie d'excitation fournie aux atomes H : $\Delta E = E_n - E_1 = E_0 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - 1 \right) \approx 10,2 \text{ à } 13,6 \text{ eV}$

(pour n entre 2 et ∞). Ceux des électrons ayant perdu ainsi de l'énergie cinétique n'en ont plus assez pour rejoindre la plaque portée à un potentiel légèrement négatif par rapport à la grille.

• Les pics successifs correspondent aux seuils de réaction pour les électrons faisant plusieurs chocs inélastiques successifs ; ils sont donc séparés par des intervalles égaux : $\Delta E \approx 10,2 \text{ à } 13,6 \text{ eV}$.

2. • Les différents pics dont on pourrait imaginer l'existence, compte tenu de la possibilité d'excitation aux différents niveaux n , ne sont en fait pas distincts car ils sont trop "larges" (à cause des incertitudes sur l'accélération et sur les collisions élastiques) : on n'observe (pour les électrons ayant fait un nombre de chocs donné) qu'un seul pic "large" correspondant à toutes les valeurs possibles de n .

• Ainsi la "largeur" du premier pic (intervalle d'énergie pour lequel le courant I_p décroît) correspond à : $\Delta E \approx E_\infty - E_2 = 3,4 \text{ eV}$; de même la "largeur" du second pic est : $\Delta E \approx 2 \cdot (E_\infty - E_2) = 6,8 \text{ eV}$.