

Devoir surveillé SPEIT

2020至 2021 学年,第2学期
Année universitaire 2020-2021, 2^e semestre

课程名称: 物质结构导论
Cours : Structure de la matière
CA041 (PHY1302P)

TD分组 N° de groupe TD		学号 N° d'étudiant(e)	
中文姓名 Nom, prénom chinois		法文名字 Prénom français	Jou's LALEQUIS
成绩 Note			

说明 INFORMATIONS GÉNÉRALES

- 考试时间: 1小时40分钟。
Durée du DS : 1 heure 40 minutes.
- 可以使用计算器, 但不能使用任何其它电子设备 (包括手机、平板电脑) 和参考资料, 也不能带自己的草稿纸。
L'utilisation d'une calculatrice est autorisée. Les autres outils électroniques (téléphone, tablette, etc.) et tous les documents sur papier sont strictement interdits. Il est également interdit d'apporter son propre papier de brouillon.
- 请注意书写质量会影响阅卷老师批改试卷: 字体不清或者语言表述不清的答案将会被酌情扣分。
Le correcteur sera sensible à la qualité de la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.
- 各个课题是不相关的, 可以按照任何顺序来完成。
Les exercices sont indépendants. Ils peuvent être traités dans un ordre quelconque.

EXERCICE 1. Spectre d'émission de l'hydrogène et étude quantique

(65 %)

Données numériques

- Constante de Planck : $h = 6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Définition de l'électron-volt : $1 \text{ eV} = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,854\,187\,82 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
- Masse de l'électron : $m_e = 9,109\,39 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- Masse du proton : $m_p = 1,672\,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse du neutron : $m_n = 1,674\,93 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse moyenne d'un nucléon : $m_{nu} = 1,673\,78 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (naturel) est constitué de plusieurs raies, regroupées en séries : Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund, Humphreys, etc.

• Introduction théorique

En supposant le noyau de l'atome d'hydrogène immobile, la théorie quantique permet de montrer que l'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est quantifiée : $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$, où $E_0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ et n est le nombre quantique principal.

La série de Balmer correspond à la désexcitation de l'électron d'un niveau d'énergie E_p ($p > 2$) vers le niveau d'énergie E_2 ($n = 2$).

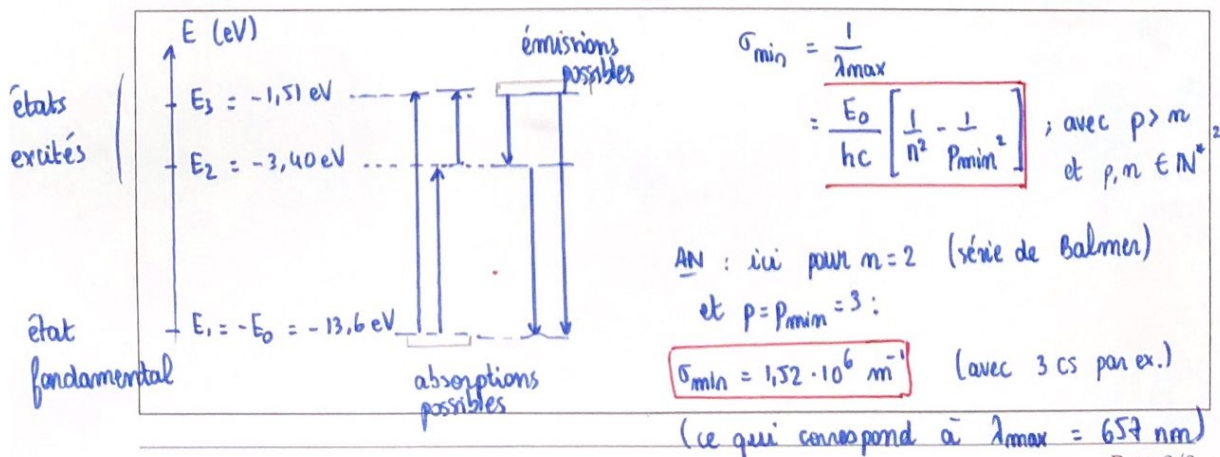
1. Calculer la valeur de l'énergie E_0 . Donner le résultat en électron-volts et avec 3 chiffres significatifs.

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

$$\text{AN : } E_0 = \frac{9,10939 \cdot 10^{-31} \times (1,602176634 \cdot 10^{-19})^4}{8 \times (8,85418782 \cdot 10^{-12})^2 \times (6,62607015 \cdot 10^{-34})^2}$$

$$= \underline{13,6 \text{ eV}} \quad (\text{car demandé avec 3 cs.})$$

2. Sur un diagramme d'énergie, représenter les trois premiers niveaux d'énergie et y indiquer les transitions possibles. Calculer le nombre d'onde $\sigma_{\min} = \frac{1}{\lambda_{\max}}$ correspondant à la transition la moins énergétique.



Remarque : il faut reprendre la valeur la plus précise possible de E_0 pour calculer σ_{\min}

3. Déterminer l'expression théorique du nombre d'onde $\sigma_{2,p} = \frac{1}{\lambda_{2,p}}$ en fonction de E_0 , h , c , et p , valable pour toute raie de la série de Balmer. Le nombre d'onde $\sigma_{2,p}$ est-il croissant (augmente) ou décroissant (diminue) avec p ? Calculer la valeur théorique de la constante $\frac{E_0}{hc}$.

• $\sigma_{2,p} = \frac{1}{\lambda_{2,p}} = \frac{E_0}{hc} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right]$, avec $n=2$ et $p > n$.

• À n fixé, quand p augmente, $\sigma_{2,p}$ augmente ($\sigma_{2,p}$ est croissant avec p)

• $\frac{E_0}{hc}$ est l'expression théorique de la constante de Rydberg.

$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$

AN : $\frac{E_0}{hc} = \frac{9,10939 \cdot 10^{-31} \times (1,602176634 \cdot 10^{-19})^4}{8 \times (8,85418782 \cdot 10^{-12})^2 \times (6,62607015 \cdot 10^{-34})^3 \times 299792458}$

$= 1,10 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (par ex avec 3CS) . ou $1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (avec 6CS).

- Une première étude expérimentale Remarque $\frac{hc}{E_0} = 91,2 \text{ nm}$ (avec 3CS)

Un expérimentateur obtient le spectre d'une lampe à vapeur d'eau H_2O (g). En particulier, ce spectre contient quatre raies pour l'atome d'hydrogène (naturel) dans la série de Balmer : H_α , H_β , H_γ , et H_δ .

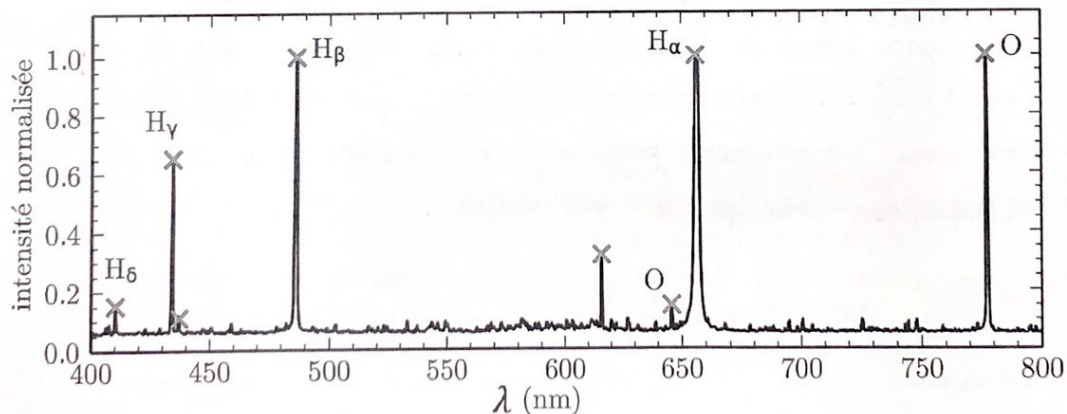


FIGURE 1 – Quelques radiations émises par une lampe à vapeur d'eau

4. Que signifient « λ » et « nm » sur l'axe des abscisses (axe horizontal)? Quel est le domaine du spectre électromagnétique associé à cette étude?

• λ ("lambda") : longueur d'onde

• nm : nanomètre ; avec $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ par définition.

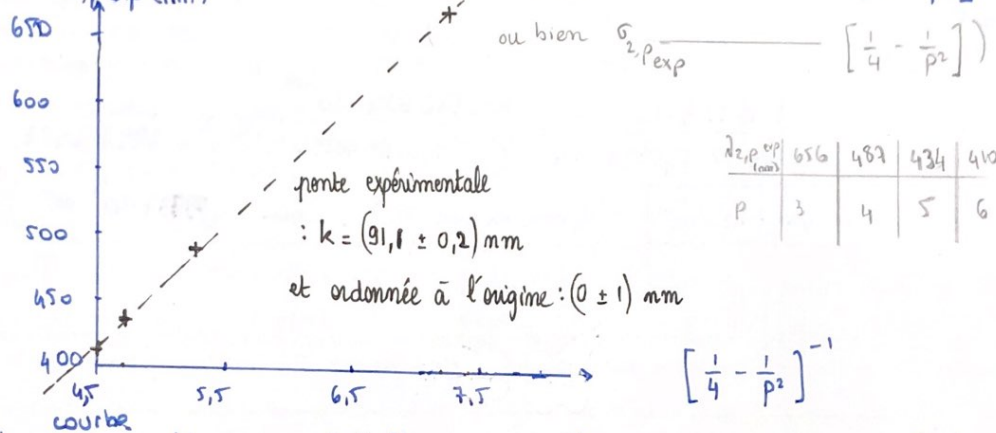
• $\lambda \in [400; 800 \text{ nm}]$: domaine du visible.

5. Proposer une méthode qui montre que l'expression théorique du nombre d'onde $\sigma_{2,p}$ est vérifiée expérimentalement d'après la figure 1. Rédiger la méthode en 10 à 15 lignes (phrases et calculs) et faire au moins un graphique.

$\sigma_{2,p} = \frac{E_0}{hc} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right]$, c'est-à-dire $\lambda_{2,p} = \frac{hc}{E_0} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right]^{-1}$ (*)
 expression théorique

La figure 1 donne les différentes valeurs expérimentales de $\lambda_{2,p}$ pour $p = 3, 4, 5$ et 6 .

Pour vérifier (*), on trace $\lambda_{2,p \text{ exp}}$ en fonction de $\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right]^{-1}$
 ou bien $\sigma_{2,p \text{ exp}}$



théoriquement, La courbe obtenue doit être une droite qui passe par 0 et de pente $\frac{hc}{E_0}$. L'ajustement linéaire (qui peut être fait par EXCEL ou une calculatrice performante) montre que c'est le cas. L'expression théorique (*) est vérifiée !

Remarques : Les valeurs de $\lambda_{2,p \text{ exp}}$ sont lues approximativement sur la figure 1. Les incertitudes sont liées à ces incertitudes de lecture sur la figure.
 Une simple comparaison de $\lambda_{2,p \text{ théo}}$ et $\lambda_{2,p \text{ exp}}$ ne suffit pas, car alors quel est votre critère pour valider votre résultat ? Quel écart relatif est satisfaisant ? Il faut le dire ! Penser aux incertitudes expérimentales et au traitement mathématique statistique.

- Une seconde étude expérimentale - existence du déplacement isotopique

En réalité, chaque isotope naturel de l'hydrogène a son propre spectre d'émission. Par exemple, le protium ^1H (noté P) et le deutérium ^2H (noté D) ont des spectres légèrement différents.

Les résultats expérimentaux d'une étude isotopique sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	raie δ	raie γ	raie β	raie α
transition	de $p = 6$ à $n = 2$	de $p = 5$ à $n = 2$	de $p = 4$ à $n = 2$	de $p = 3$ à $n = 2$
$\lambda_P \text{ (nm)}$	410,07	433,94	486,01	656,11
$\lambda_D \text{ (nm)}$	409,96	433,82	485,88	655,93

Pour vérifier théoriquement ces valeurs expérimentales, le modèle quantique doit être amélioré : en réalité, le noyau n'est pas immobile, mais c'est le centre de masse (重心) du système {noyau + électron} qui est immobile.

Avec ce nouveau modèle, l'énergie du niveau fondamental de l'isotope i est $E_0 = \frac{\mu_i e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$, avec $\mu_i = \frac{m_e M_i}{m_e + M_i}$ la masse réduite du système {noyau i + électron} où M_i est la masse du noyau de l'isotope i .

6. Déterminer l'expression du rapport $d = \frac{\sigma_D - \sigma_P}{\sigma_P}$ en fonction des masses m_e , M_P , et M_D .

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{\sigma_D}{\sigma_P} - 1 \\
 &= \frac{E_{0D} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right]}{E_{0P} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right]} - 1, \text{ avec } n \text{ fixé à } 2, \text{ et } p \text{ la même valeur pour chaque } \sigma. \\
 &= \frac{E_{0D}}{E_{0P}} - 1 \\
 \text{or } \frac{E_{0D}}{E_{0P}} &= \frac{m_e M_D / (m_e + M_D)}{m_e M_P / (m_e + M_P)} \\
 \text{Donc } d &= \frac{M_D}{M_P} \left[\frac{m_e + M_P}{m_e + M_D} \right] - 1 \\
 &= \frac{m_e}{M_P} \left[\frac{M_D - M_P}{m_e + M_D} \right]
 \end{aligned}$$

ici il faut comprendre "approximations"
 7. En faisant certaines hypothèses qu'il faut expliciter (解釋), montrer que l'expression précédente se simplifie : $d = \frac{m_e}{2 m_{nu}}$. Faire l'application numérique. Donner le résultat avec 2 chiffres significatifs.

• masse du noyau de protium : $M_P = m_p \stackrel{(1)}{\approx} m_{nu}$ (approximation 1).
 • ———— deuterium : $M_D \stackrel{(2)}{\approx} [m_p + m_n] \stackrel{(3)}{\approx} 2 m_{nu}$ (approximations 2 et 3).
 • masse de l'électron beaucoup plus faible que la masse moyenne d'un nucléon : $m_e \ll m_{nu}$, donc $m_{nu} + m_e \stackrel{(4)}{\approx} m_{nu}$
 Finalement : $d \approx \frac{m_e}{m_{nu}} \times \left[\frac{m_{nu}}{2 m_{nu}} \right]$ (approximation 4).

$$= \frac{m_e}{2 m_{nu}}$$

 AN. $d = \frac{9,10939 \cdot 10^{-31}}{2 \times 1,67378 \cdot 10^{-24}} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ (car demandé avec 2 CS).

Remarque : l'approximation 2 correspond à négliger le défaut de masse (cf. ch4).

8. Montrer que le résultat précédent permet d'expliquer qualitativement que les raies de l'isotope D sont toutes déplacées vers le bleu par rapport à celles de l'isotope P.

$$d = \frac{m_e}{2m_{mu}} > 0, \text{ donc } \sigma_D - \sigma_P > 0$$

$$\text{cad } \frac{1}{\lambda_D} > \frac{1}{\lambda_P}$$

cad $\lambda_P > \lambda_D$ toutes les raies de D ont des longueurs d'onde plus petites que celles de P, donc elles sont toutes déplacées vers le bleu par rapport à celles de P.

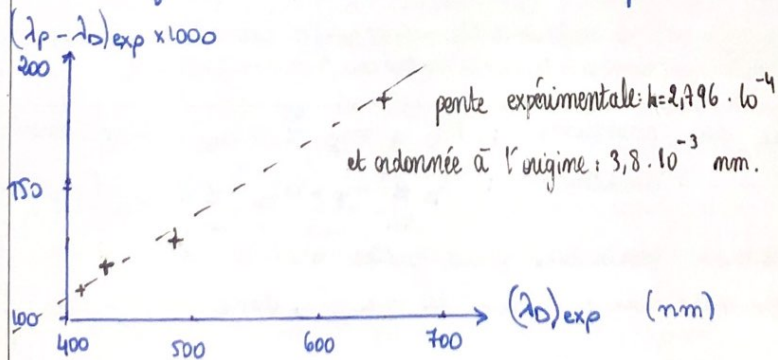
9. Proposer une méthode qui montre que l'expression théorique du rapport $d = \frac{\sigma_D - \sigma_P}{\sigma_P}$ est vérifiée expérimentalement (voir les valeurs expérimentales dans le tableau). Rédiger la méthode en 10 à 15 lignes (phrases et calculs) et faire au moins un graphique.

$$d = \frac{\sigma_D - \sigma_P}{\sigma_P} \quad \text{cad} \quad \lambda_P - \lambda_D = \frac{m_e}{2m_{mu}} \times \lambda_D \quad (\text{expression théorique})$$

$$= \frac{m_e}{2m_{mu}}$$

Le tableau page 4 donne les différentes valeurs expérimentales de λ_P et λ_D pour $n=2$ et $p=3, 4, 5$ et 6 .

Pour vérifier (1), on trace $(\lambda_P - \lambda_D)_{\text{exp}}$ en fonction de $(\lambda_D)_{\text{exp}}$



(sans incertitude à donner car on ne connaît pas les incertitudes sur $(\lambda_P)_{\text{exp}}$ et $(\lambda_D)_{\text{exp}}$...).

Théoriquement, La courbe obtenue doit être une droite qui passe par 0 et de pente $\frac{m_e}{2m_{mu}}$. L'ajustement montre que la pente expérimentale est en accord avec l'expression approchée de d. L'écart relatif entre $d_{\text{théo}}$ et $d_{\text{exp}} = k$ est inférieur à 5% ce qui est satisfaisant. L'ordonnée à l'origine est différente de zéro, mais avec $3,8 \cdot 10^{-3} \ll \frac{m_e}{2m_{mu}} \times \lambda_{D \text{ min}}$. Il faudrait les incertitudes sur chaque mesure pour vraiment conclure. Ça a l'air satisfaisant !

L'expression théorique (1) semble vérifiée.

EXERCICE 1. Autour du cuivre

Sujet

Données numériques

- L'air est un mélange de gaz, constitué principalement de diazote N_2 et de dioxygène O_2 . La fraction volumique en dioxygène gazeux dans l'air est $\alpha = 0,21$.
- Dans des conditions expérimentales « ambiantes », le volume massique du dioxygène est $v_{O_2} = 0,764 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Masse molaire du dioxygène : $M_{O_2} = 31,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du cuivre naturel : $M_{Cu} = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du cuivre 63 : $M_{63} = 62,930 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du cuivre 65 : $M_{65} = 64,928 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le cuivre est un métal utilisé depuis très longtemps par l'Homme. Métal de couleur rouge, caractérisé par d'excellentes conductivités électrique et thermique, assez peu oxydable dans les conditions habituelles de son emploi, le cuivre est utilisé pour de nombreuses applications, pur ou sous forme d'alliage.

1. La chalcopryrite est un sulfure de cuivre et de fer. C'est l'un des principaux minerais du cuivre. La première opération de la métallurgie du cuivre est le grillage de la chalcopryrite. Pour cette réaction chimique, les réactifs sont : la chalcopryrite solide $CuFeS_2$ et le dioxygène gazeux O_2 . Les produits sont : le sulfure de cuivre solide Cu_2S , le sulfure de fer solide FeS et le dioxyde de soufre gazeux SO_2 .

(a) Écrire l'équation-bilan de la réaction, en précisant l'état physique de chaque espèce chimique.

- (b) Le sulfure de cuivre solide Cu_2S est ensuite traité par le dioxyde gazeux O_2 . L'équation-bilan de la réaction associée est $Cu_2S(s) + O_2(g) = 2 Cu(s) + SO_2(g)$.

Dans des conditions expérimentales « ambiantes », montrer que le volume d'air nécessaire pour fabriquer $m_{Cu} = 1,0 \text{ kg}$ de cuivre est $V_{air} = \frac{v_{O_2} m_{Cu} M_{O_2}}{2 \alpha M_{Cu}}$. Faire l'application numérique.

2. Le cuivre solide obtenu est supposé pur. L'élément chimique cuivre, de symbole Cu , est défini par le numéro atomique $Z = 29$. Une analyse montre que le cuivre naturel alors obtenu est principalement constitué de deux isotopes : ^{63}Cu et ^{65}Cu .

(a) Donner la notation symbolique complète du noyau d'un atome de cuivre 63. Donner la composition de ce noyau et de l'atome correspondant.

- (b) Expliquer qualitativement pourquoi la masse molaire de l'isotope ^{65}Cu est plus grande que celle de l'isotope ^{63}Cu .

(c) Déterminer la fraction massique associée à chaque isotope.

3. Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski. Des résultats expérimentaux montrent qu'un atome de cuivre possède un unique électron célibataire, mais que celui-ci ne possède pas de moment cinétique orbital ($l = 0$).

(a) Par application stricte des règles de remplissage usuelles, quelle serait la configuration électronique d'un atome de cuivre dans son état fondamental ?

- (b) Quel serait alors le nombre d'électrons célibataires prévus et le nombre quantique secondaire l associé ?
- (c) En utilisant les résultats expérimentaux, modifier la configuration électronique écrite à la question 3.(a) pour obtenir la configuration correcte de cet élément dans son état fondamental.
- (d) Prévoir la configuration électronique des ions Cu^+ et Cu^{2+} dans leur état fondamental.

EXERCICE 1 Autour du cuivre

Correction

1. (a) L'équation-bilan (équilibrée) est $2 \text{CuFeS}_2 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S} (\text{s}) + 2 \text{FeS} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$.
- (b) $V_{\text{air}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{\alpha}$, avec $V_{\text{O}_2} = v_{\text{O}_2} \times m_{\text{O}_2} = v_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}$, où $n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{Cu}}}{2}$ (voir nombres stœchiométriques).
Il vient :

$$\begin{aligned} V_{\text{air}} &= \frac{v_{\text{O}_2}}{\alpha} \left(\frac{n_{\text{Cu}}}{2} \right) M_{\text{O}_2} \\ &= \frac{v_{\text{O}_2}}{2\alpha} \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \right) M_{\text{O}_2} \\ &= \frac{v_{\text{O}_2} m_{\text{Cu}} M_{\text{O}_2}}{2\alpha M_{\text{Cu}}} \end{aligned}$$

L'application numérique donne $V_{\text{air}} = 0,92 \text{ m}^3$ (2 CS).

2. (a) Notation symbolique du noyau du cuivre 63 : ${}^{63}_{29}\text{Cu}$.
Composition du noyau ${}^{63}_{29}\text{Cu}$: $A = 63$ nucléons ($Z = 29$ protons et $N = A - Z = 63 - 29 = 34$ neutrons).
Composition de l'atome de cuivre 63 : $A = 63$ nucléons ($Z = 29$ protons et $N = A - Z = 63 - 29 = 34$ neutrons) et $Z = 29$ électrons (par électroneutralité de l'atome).
- (b) Il y a deux neutrons de plus dans le noyau de l'isotope 65 par rapport à l'isotope 63, donc la masse d'un atome de cuivre 65 est plus importante que celle d'un atome de cuivre 63. Par conséquence, la masse molaire du cuivre 65 est plus importante que la masse molaire du cuivre 63.
- (c) Soit M_X la masse molaire de l'élément chimique X et M_i la masse molaire de l'isotope i .

▷ Quantités de matière et fractions molaires

Dans un échantillon naturel (cuivre naturel) de quantité de matière totale n_{tot} et contenant une quantité de matière n_i de l'isotope i , la fraction molaire de l'isotope i se calcule par la relation

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}, \text{ avec } \sum_i x_i = 1.$$

▷ Masse molaire de l'élément chimique X - Masse molaire du cuivre naturel

$$M_X = \sum_i x_i M_i \quad \Rightarrow \quad M_{\text{Cu}} = x_{63} M_{63} + x_{65} M_{65}$$

▷ Fraction molaire du cuivre 63

$$x_{63} M_{63} = M_{\text{Cu}} - (1 - x_{63}) M_{65} \quad \Rightarrow \quad x_{63} = \frac{M_{\text{Cu}} - M_{65}}{M_{63} - M_{65}}$$

▷ Fraction molaire du cuivre 65

En raisonnant de la même façon que pour le cuivre 63, il vient

$$x_{65} = \frac{M_{\text{Cu}} - M_{63}}{M_{65} - M_{63}}$$

Remarque :

- Ce résultat s'obtient aussi en utilisant l'expression de x_{63} dans la relation $x_{65} = 1 - x_{63}$.

▷ **Masses et fractions massiques**

Dans un échantillon naturel (cuivre naturel) de masse totale m_{tot} , contenant une masse m_i de l'isotope i , la fraction massique de l'isotope i se calcule par la relation $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$, avec $\sum_i w_i = 1$.

▷ **Relation entre fractions molaires et fractions massiques**

$$\frac{w_i}{x_i} = \frac{m_i}{n_i} \frac{n_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{M_i}{M_X}$$

▷ **Fraction massique du cuivre 63**

$$w_{63} = \frac{M_{\text{Cu}} - M_{65}}{M_{63} - M_{65}} \times \frac{M_{63}}{M_{\text{Cu}}}$$

L'application numérique s'écrit $w_{63} = \frac{63,546 - 64,928}{62,930 - 64,928} \times \frac{62,930}{63,546}$, soit $w_{63} = 0,68$ (raisonnablement avec 2 CS, mais pas 5!).

▷ **Fraction massique du cuivre 65**

$$w_{65} = \frac{M_{\text{Cu}} - M_{63}}{M_{65} - M_{63}} \times \frac{M_{65}}{M_{\text{Cu}}}$$

L'application numérique donne $w_{65} = 0,32$ (raisonnablement avec 2 CS, mais pas 5!).

Remarque

- Ces résultats s'obtiennent aussi en utilisant l'expression de w_{63} dans la relation $w_{65} = 1 - w_{63}$, puis en faisant l'application numérique. ATTENTION à bien garder en mémoire tous les résultats numériques dans la calculatrice pour ne pas accumuler les erreurs et obtenir un résultat final faux !

3. Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski. Des résultats expérimentaux montrent qu'un atome de cuivre possède un unique électron célibataire, mais que celui-ci ne possède pas de moment cinétique orbital ($l = 0$).

- En appliquant strictement la règle de Klechkowski, la configuration électronique devrait être :
Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
- Il manque 1 électron pour remplir les 5 OA de type d : il y a donc un seul électron célibataire, avec $l = 2$.
- Pour Cu, l'électron célibataire se trouve en réalité dans l'OA 4s et non pas dans l'OA 3d. Sa configuration électronique correcte est donc :
Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
- Cu⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$
Cu²⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$