

DS 01 : Description quantique des atomes - La classification périodique des éléments

Durée : 2h

I) Laser femtoseconde [BAC S 2015]

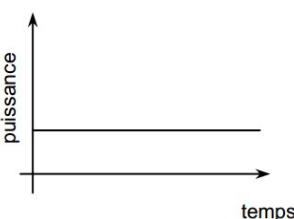
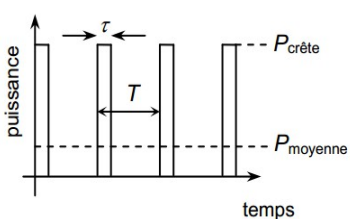
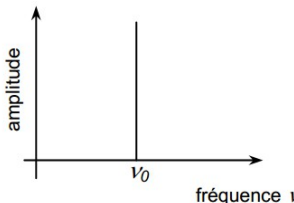
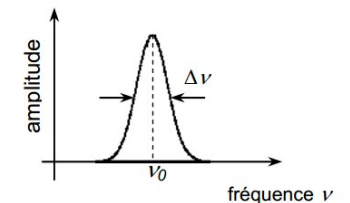
La micro-texturation de surface est une technologie qui permet d'optimiser

la lubrification des pièces métalliques en contact, par exemple dans les moteurs employés dans les sports mécaniques (formule 1, moto grand prix, etc.). Cette micro-texturation est réalisée sur des matériaux appelés DLC (Diamond Like Carbon) déposés en fines couches sur les pièces à lubrifier. Grâce à l'utilisation d'un laser à impulsions ultra-brèves, on crée à la surface des pièces mécaniques un réseau de motifs (cavités, rainures, etc.) ayant des dimensions de quelques dizaines de micromètres qui se comportent comme des microréservoirs d'huile (après lubrification).

D'après *MAG'MAT* | N° 31 | Juillet - Décembre 2009

Les lasers pulsés

À la différence d'un laser conventionnel qui produit un rayonnement continu, les lasers pulsés émettent des flashes lumineux très brefs qu'on appelle des impulsions. La durée τ et la cadence (fréquence) f de ces impulsions sont réglables. Un laser pulsé est dit « femtoseconde » si la durée τ est de l'ordre d'une à quelques centaines de femtosecondes. Contrairement aux lasers continus qui produisent un rayonnement monochromatique, les lasers pulsés émettent un rayonnement polychromatique dans une bande de fréquence de largeur $\Delta\nu$ centrée sur une fréquence ν_0 (voir schéma). Les énergies des impulsions femtosecondes peuvent paraître faibles (de l'ordre du mJ à $f = 1$ kHz) mais leur brièveté fait que la puissance instantanée du laser durant une impulsion (puissance de crête) peut atteindre plusieurs gigawatts dans le domaine industriel.

	Laser continu	Laser pulsé de période de répétition T
Évolution de la puissance au cours du temps		
Spectre en fréquence		

Caractéristiques techniques d'un « laser femtoseconde » infrarouge

Fréquence centrale du rayonnement émis	$\nu_0 = 375$ THz
--	-------------------

Largeur de la bande de fréquence d'émission	$\Delta\nu = 100 \text{ THz}$
Cadence (fréquence) des impulsions	$f = 1,0 \text{ kHz}$
Durée d'une impulsion	$\tau = 150 \text{ fs}$
Puissance de crête atteinte durant une impulsion	$P_{\text{crête}} = 1,0 \text{ GW}$
Diamètre de la section circulaire du faisceau	$D = 98 \text{ }\mu\text{m}$

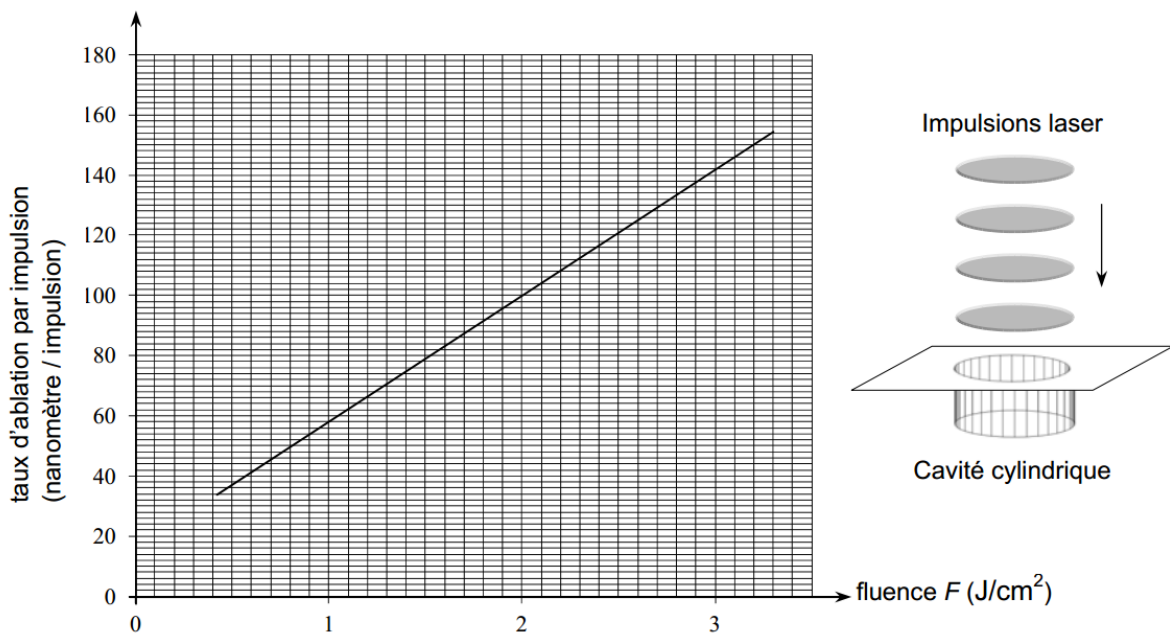
Cavité de diamètre D et de profondeur p dans une couche de DLC

Lorsqu'on dirige un faisceau laser pulsé femtoseconde vers une surface recouverte de DLC, chaque impulsion laser apporte suffisamment d'énergie pour graver (creuser) une cavité cylindrique dans la couche de DLC.

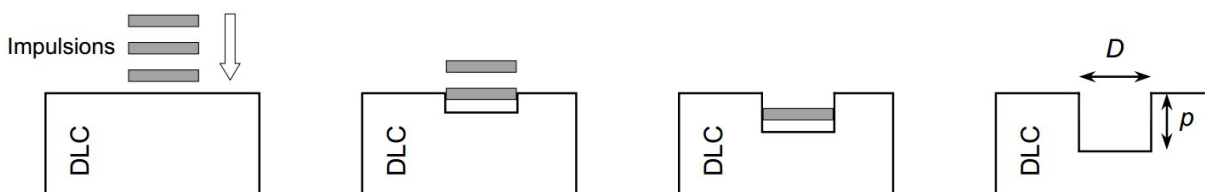
On admet que le diamètre de la cavité gravée correspond au diamètre D du faisceau laser utilisé.

On a tracé ci-dessous la courbe donnant le taux d'ablation du DLC par impulsion, c'est-à-dire la profondeur de la cavité gravée par une seule impulsion laser, en fonction de la fluence F du laser utilisé.

La fluence est obtenue en divisant l'énergie d'une impulsion laser (en J) par la surface circulaire gravée (en cm^2).



On admettra, comme le montre les schémas ci-dessous, que la profondeur totale p de la cavité gravée est proportionnelle au nombre d'impulsions reçues et donc à la durée Δt de la gravure.



Données :

- gamme de longueurs d'onde correspondant aux radiations visibles « rouges » : [620 nm - 780 nm] ;
- préfixes utilisés dans le système international d'unités :

Préfixe	tera	femto
Abréviation	T	f
Puissance de 10	10^{12}	10^{-15}

- la valeur de la célérité de la lumière dans le vide (ou dans l'air) doit être connue par le candidat ;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s.

1. Domaine d'émission du laser femtoseconde

- 1.1. Le laser femto seconde présenté est dit « infrarouge ». Justifier.
- 1.2. Ce laser apparaît rouge à l'observateur. Justifier.

2. Caractéristiques d'une impulsion du laser femtoseconde

- 2.1. Montrer que l'énergie transportée par une seule impulsion du laser précédent est égale à 0,15 mJ.
- 2.2. Évaluer le nombre de photons produits par le laser durant une seule impulsion.

3. Gravure par le laser femtoseconde

On utilise le laser femtoseconde pour graver une cavité dans une couche de DLC.

Déterminer la fluence du laser étudié, puis la durée Δt nécessaire à la gravure d'une cavité circulaire cylindrique de 98 μm de diamètre et de 6 μm de profondeur.

II) Autour de l'hydrogène [CCP DEUG 2005]

- 1.a) Situer l'atome d'hydrogène dans la classification périodique des éléments.
- 1.b) Préciser les particules présentes dans l'atome d'hydrogène
2. a) On veut étudier le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Quelle source lumineuse faut-il utiliser pour étudier un tel spectre ?
- 2.b) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est formé de raies et non d'un continuum lumineux. Expliquer.
3. a) L'énergie de l'atome d'hydrogène est donné par la relation :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

Comment s'appelle le nombre n et quelles valeurs peut-il prendre ?

3.b) Calculer, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

4) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente quatre raies dans le visible : c'est la série de Balmer. Il s'agit d'une série de raies spectrales correspondant à une transition électronique d'un état quantique de nombre principal $n > 2$ vers l'état de niveau 2. Calculer, en nm, les quatre longueurs d'ondes correspondantes : $\lambda_{3,2}$, $\lambda_{4,2}$, $\lambda_{5,2}$ et $\lambda_{6,2}$.

Données :

- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

III) Autour du chlore [Petites Mines 2009]

Données :

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $Z(\text{Cl}) = 17$
- $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$

1) Que représente le numéro atomique d'un élément chimique ?

2) Quelle est la configuration électronique du chlore dans son état fondamental ? Dans quelle colonne de la classification périodique se situe le chlore ? Comment se nomme les éléments de cette colonne ?

3) Le chlore a une masse atomique molaire moyenne d'environ $35,5 \text{ g/mol}$. Il est essentiellement composé des isotopes 35 et 37. La masse molaire d'un nucléon est prise à 1 g/mol . Déterminer la proportion molaire de chaque isotope.

IV) Le mercure [CCP PC 2010 – Chimie 1]

1) Ecrire la configuration électronique de l'atome de mercure, $_{80}\text{Hg}$, dans son état fondamental. En déduire que le mercure possède 2 électrons de valence. Justifier la réponse.

2) Ecrire la configuration électronique des cations Hg^+ et Hg^{2+} dans leur état fondamental.

V) Le calcium [Petites Mines 2010]

1. Donner les configurations électroniques, dans leur état fondamental, de l'atome de calcium Ca et de l'ion calcium Ca^{2+} auquel il peut mener.

2. Dans quelle colonne de la classification périodique se trouve l'élément calcium ? Quel nom portent les éléments de cette famille chimique ?

3. Dans un cristallisoir rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristallisoir rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux.

3.1. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ? Justifier votre réponse.

3.2. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale.

4. Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m = 12,0$ kg. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

4.1. En négligeant toute présence de calcium hors des os, évaluer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.

4.2. Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

Données :

- Numéro atomique du calcium : $Z = 20$
- Phénolphthaléine : zone de virage : $\text{pH} = 8$ à 10 . Forme acide : incolore. Forme basique : rose
- Couples rédox : $(\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ca}_{(\text{s})})$ et $(\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})})$
- Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Ca : 40 - P : 31 - O : 16

VI) Autour du soufre [CCP PSI 2011]

1. Atomistique

Dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe dans la 4ème colonne du bloc p et dans la 3ème période.

1.1. Quel est le numéro atomique de l'atome de soufre ?

1.2. Quelle est la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'atome de soufre ?

1.3. Quelles sont les différentes valeurs du nombre quantique azimutal l qui correspondent aux électrons de valence de l'élément soufre à l'état fondamental ?

2. Dosage en retour de l'éthanol

Les ions thiosulfates ont un pouvoir oxydant élevé, c'est pourquoi ils sont notamment utilisés dans de nombreux dosages d'oxydoréduction. Nous vous proposons à titre d'exemple d'étudier le dosage de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par une méthode particulière dite de dosage en retour.

2.1. Dans un premier temps, la totalité de l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque (CH_3COOH) en présence d'un excès d'une solution acidifiée contenant des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui se réduisent en ions Cr^{3+} .

2.1.1. Ecrire les 2 demi-équations électroniques mises en jeu.

2.1.2. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.2. Les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restants dans la solution sont alors réduits par un excès d'une solution de iodure de potassium KI, avec oxydation de I⁻ en I₂.

2.2.1. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.3. Le diiode libéré est ensuite réduit en I⁻ par les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui se transforment en

$S_4O_6^{2-}$.

2.3.1. Ecrire les 2 demi-équations électroniques mises en jeu.

2.3.2. Ecrire le bilan de l'oxydoréduction mise en jeu.

2.4. Un automobiliste, après un contrôle d'alcoolémie positif, a subi une prise de sang. A 10 mL de sang on ajoute 10 mL d'une solution de dichromate de potassium à $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'excès des ions dichromate, n'ayant pas réagi avec l'éthanol contenu dans le sang, sont réduits avec une solution de KI et le diiode formé est réduit en I^- par 15mL d'une solution à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $S_2O_3^{2-}$.

2.4.1. Calculer la quantité de matière initiale des ions dichromates, c'est-à-dire avant la réaction avec l'éthanol contenu dans le sang.

2.4.2. Calculer la quantité de matière de diiode formé par oxydation des ions I^- par les ions $Cr_2O_7^{2-}$.

2.4.3. En déduire la quantité de matière d'éthanol dans les 10 mL de sang de l'automobiliste. On rappelle que la masse molaire d'éthanol vaut : $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g/mol}$.

2.4.4. Cet automobiliste est-il en infraction avec la loi sachant que le taux légal maximal d'alcool dans le sang est fixé en France à 500 mg.L^{-1} ?