

TD : Q_1 Modèle quantique de l'atome

Exercice cours : Autour des nombres quantiques (*)

1. Les triplets de nombres quantiques suivants sont-ils possibles pour un électron ? Si oui, identifier la sous-couche associée.

- (4,0,0)

- (2,2,0)

- (0,0,0)

- (4,1,2)

On rappelle qu'une orbitale se note, à l'aide des nombres quantiques : (n, l, m_l) .

(4,0,0) : possible : sous-couche **4s**.

(2,2,0) : impossible : le nombre quantique secondaire l doit être compris entre 0 et $n-1$ donc vaut au maximum 1 pour la couche $n = 2$.

(0,0,0) : impossible : le nombre quantique principal est un entier non nul.

(4,1,2) : impossible : le nombre quantique magnétique orbital doit être compris entre $-l$ et l donc il vaut entre -1 et 1 si $l = 1$.

2. Dénombrer les orbitales atomiques appartenant à la couche $n = 4$.

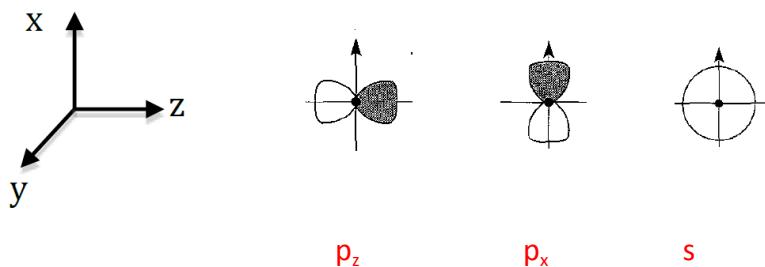
Considérons une OA de la couche $n = 4$. l peut prendre les valeurs 0, 1, 2 ou 3.

- $l = 0$ alors $m_l = 0$ soit l'OA **4s**
- $l = 1$ alors $m_l = \{-1; 0; 1\}$ soit 3 OA **4p**
- $l = 2$ alors $m_l = \{-2; -1; 0; 1; 2\}$ soit 5 OA **4d**
- $l = 3$ alors $m_l = \{-3; -2; -1; 0; 1; 2; 3\}$ soit 7 OA **4f**

Ce qui fait un total de **16 OA dans la couche n = 4**.

Exercice 1 : Représentation conventionnelles des OA (*)

1. Nommer les orbitales atomiques représentées ci-après.



2. Indiquer si ces orbitales atomiques sont symétriques ou antisymétriques par rapport aux plans (xOy), (yOz) et (xOz).

3. Ces orbitales atomiques présentent-elles des surfaces nodales ? Si oui, les indiquer.

	Plan (xOy)	Plan (yOz)	Plan (xOz)	Surface nodule
Orbitale s	S	S	S	Non
Orbitale p_z	AS	S	S	Plan (xOy)
Orbitale p_x	S	AS	S	Plan (yOz)

Exercice 2 : Autour de la configuration électronique ()**

1. Donner la structure électronique dans l'état fondamental des ions et atomes suivants :

N (Z=7) ; Cu (Z= 29) ; Fe²⁺(Z=26) ; Cr (Z= 24) ; I⁻ (Z = 53) ; Ce (Z= 58)

N (Z = 7) : **$1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^3}$**

Cu (Z = 29) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} \underline{3d^9}$**

Fe²⁺ (Z = 26) : **$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2} \underline{3p^6} (4s^0) \underline{3d^5}$**

Cr (Z = 24) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} \underline{3d^4}$**

I⁻ (Z = 53) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^2} 4d^{10} \underline{5p^6}$**

Ce (Z= 58) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \underline{6s^2} \underline{4f^2}$**

2. Le chrome et le cuivre ont des configurations à l'état fondamental qui n'obéissent pas à la règle de Klechkowski. Justifier pourquoi.

En réalité, les configurations électroniques du chrome et du cuivre sont :

Cu (Z = 29) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$**

Cr (Z = 24) : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$**

Cela leur permet d'avoir une sous-couche d à demi-pleine ou pleine ce qui est particulièrement stabilisant.

3. Pour chacune des configurations précédentes, souligner les électrons de valence et représenter les orbitales atomiques des électrons de valence.

4. Quelle est la position dans la classification (période, colonne) des éléments suivants :

- Niobium (₄₁Nb) - Bore (₅B)

Commençons par écrire la configuration électronique des atomes :

- Niobium : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^3$**

n = 5 donc période 5

4d³ donc bloc d – 3^{ème} colonne soit 5^{ème} colonne du tableau périodique

- Bore : **$1s^2 2s^2 2p^1$**

n = 2 donc période 2

2p¹ donc bloc p – 1^{ère} colonne du bloc p soit 13^{ème} colonne du tableau périodique

5. Le polonium (Po) appartient à la colonne 16 et à la sixième période. Quel est son numéro atomique ?

Si le polonium appartient à la sixième période : n = 6.

De plus, il appartient à la colonne 16 donc à la 4^{ème} colonne du bloc p.

On en déduit que la dernière sous-couche occupé est : 6p⁴

Sa configuration électronique est : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$**

Soit Z = 84.

6. Sans regarder la classification, donner la configuration électronique dans l'état fondamental des atomes des éléments désignés par :

- Période 3, colonne 17 - Période 4, colonne 4

Période 3, colonne 17 : n = 3 et 5^{ème} colonne du bloc p donc

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Période 4, colonne 4 : n = 4 et 2^{ème} colonne du bloc d donc

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

7. Indiquer les ions que peuvent former les éléments de la question 4.

Le niobium peut perdre ses 5 électrons de valence : Nb⁵⁺

Le bore peut perdre ses 3 électrons de valence : B³⁺

8. Le brome appartient à la colonne de $_9F$ et à la période de $_{19}K$. Déterminer son numéro atomique et sa configuration électronique dans l'état fondamental. A quelle famille chimique appartient-il ? Citer deux autres éléments de la famille et une propriété chimique de cette famille.

Commençons par écrire la configuration électronique du fluor F et du potassium K :

- F (Z = 9) : $1s^2 2s^2 2p^5$.

Le brome est dans la même colonne donc sa dernière sous-couche est p^5

- K (Z = 19) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Le brome est dans la même période donc sa dernière couche occupée est celle pour laquelle $n = 4$

On en déduit la configuration électronique du brome : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Soit Z = 35.

Le brome appartient à la famille des halogènes comme le fluor, le chlore et l'iode. Ce sont de puissants oxydants.

9. A quelle famille appartiennent le lithium, le sodium et le potassium ?

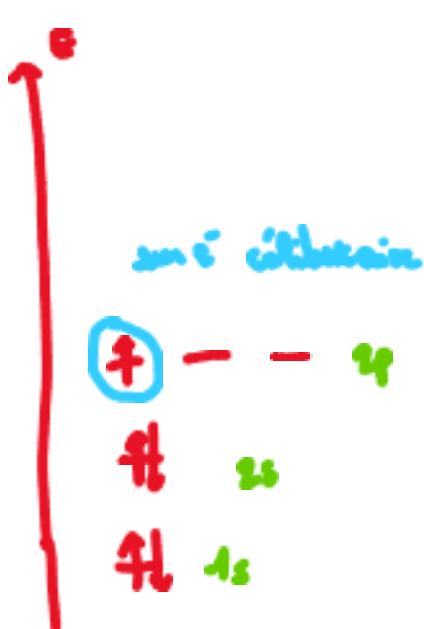
Ces éléments appartiennent à la famille des alcalins.

Exercice 3 : Diagramme énergétique (**)

Établir et remplir les diagrammes énergétiques à l'état fondamental des atomes et des ions suivants (on ne cherchera pas à calculer les niveaux d'énergie). Donner leur nombre d'électrons célibataires.

- ${}_5B$

- ${}_{17}Cl$



Exercice 4 : Évolution de quelques propriétés dans le tableau périodique (**)

Pour cet exercice, il est possible de s'aider de la classification périodique.

1. Pour chacun des couples suivants, déterminer l'élément qui a le plus grand rayon atomique. Justifier.

- a. C ou O ? b. B ou Al ? c. F ou F^- ?

Évolution du rayon atomique dans la classification périodique :

- le rayon atomique augmente en descendant dans une colonne
- le rayon atomique diminue de gauche à droite

On en déduit que $r_C > r_O$ et que $r_B < r_{Al}$

De plus, le rayon d'un anion est plus grand que celui de l'atome neutre donc : $r_F < r_{F^-}$

2. Définir la polarisabilité d'un atome. Pour chacun des couples précédents, déterminer l'élément le plus polarisable.

La polarisabilité correspond à la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur. Elle évolue dans le même sens que le rayon atomique. Ainsi :

$$\alpha_C > \alpha_O \text{ et } \alpha_B < \alpha_{Al}$$

3. On donne les énergies des OA de valence (en eV) de la famille des halogènes. Justifier les évolutions de ces grandeurs.

	F	Cl	Br
ns	- 40,1	- 25,3	- 24,5
np	- 18,6	- 13,7	- 12,6

L'énergie des OA évolue en sens inverse à l'électronégativité. Or pour les halogènes :

$$\begin{aligned} \chi(F) &> \chi(Cl) > \chi(Br) \\ \text{donc } E_{OA}(F) &< E_{OA}(Cl) < E_{OA}(Br) \end{aligned}$$

4. On donne les énergies de troisième ionisation de quelques éléments de la période du manganèse ($Z_{Mn} = 25$) :

Elément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
El ₃ (eV)	24,8	27,5	29,3	31,0	33,7	30,6	33,5	35,2	36,8

4.1. A quel bloc appartiennent ces éléments ?

Ces éléments sont des éléments du bloc d.

4.2. Expliquer l'allure générale de ce tableau, fonction globalement croissante du numéro atomique Z.

De gauche à droite, Z augmente et donc Z* augmente.

¶ les électrons de la couche de valence sont donc davantage attirés par le noyau.

¶ l'énergie nécessaire pour ioniser augmente donc .

4.3. Expliquer les particularités locales de ce tableau.

La particularité est rencontrée pour le manganèse – Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Si on ionise deux fois le manganèse : – Mn²⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

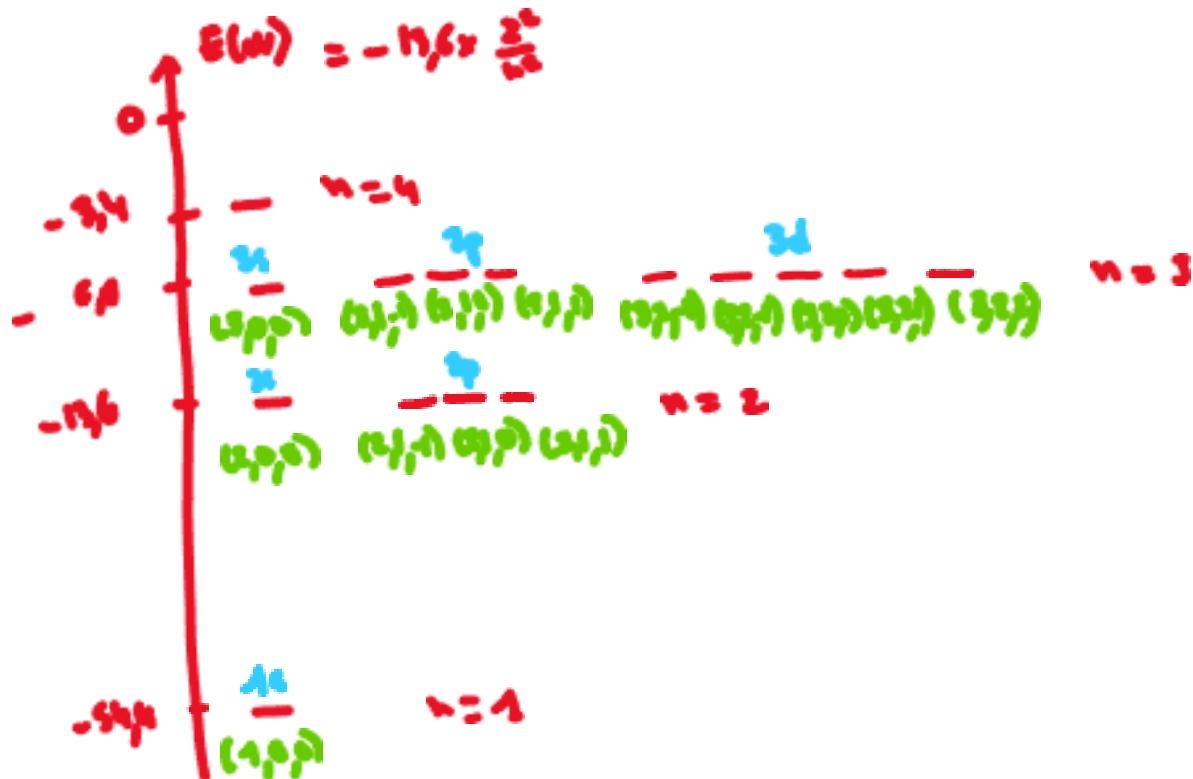
□ couche d à demi-remplie – facteur de stabilité.

Il est donc difficile d'arracher le 3^{ème} électron de valence du manganèse.

Exercice 5 : Diagramme d'OA et spectre d'émission pour un ion hydrogénoidé (**)

L'ion He^+ est un ion hydrogénoidé que l'on rencontre au sommet de l'ionosphère de la Terre, provenant d'un atome d'hélium auquel un électron a été arraché par un rayonnement UV provenant du Soleil.

- Représenter le diagramme énergétique de l'ion He^+ ($Z = 2$) en faisant figurer les niveaux $n = 1$ à $n = 3$. Écrire le symbole des orbitales du diagramme et les nombres quantiques associés.



- Quelle est l'énergie nécessaire (en eV et en kJ/mol) pour exciter cet ion jusqu'à son 3^{ème} état excité ? Le 3^{ème} état excité de l'ion He^+ correspond à amener l'électron de la couche $n = 1$ à la couche $n = 4$ d'énergie :

$$E_4 = -13,6 \frac{Z^2}{4^2} = -13,6 \frac{2^2}{4^2} = -3,4 \text{ eV}$$

Donc :

$$\Delta E = E_4 - E_1 = 51 \text{ eV}$$

Soit :

$$\Delta E = 51 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} = 4,92 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Le niveau $n = 3$ est dit dégénéré. Expliquer ce que cela signifie. Quelle est sa dégénérescence ? La couche $n = 3$ correspond à plusieurs OA de même énergie. En l'occurrence, d'après le diagramme énergétique de la question 1, 9 OA ont la même énergie.

- Représenter toutes les désexcitations possibles de cet ion sur le diagramme énergétique à partir du niveau $n=4$.

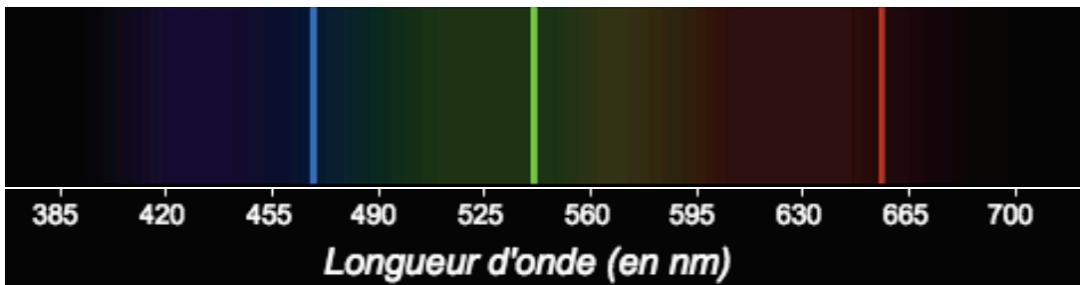
- On donne ci-dessous le spectre d'émission de l'ion He^+ . L'une des désexcitations précédentes est-elle responsable d'une des raies ci-dessous ? Justifier.

Calculons les longueurs d'onde associées aux désexcitations représentées sur le diagramme :

$$\lambda_1 = \frac{hc}{\Delta E_{4 \rightarrow 3}} = 478 \text{ nm} \quad \square \text{ raie bleue}$$

$$\lambda_2 = \frac{hc}{\Delta E_{4 \rightarrow 2}} = 122 \text{ nm} \quad \square \text{ invisible - domaine des UV}$$

$$\lambda_3 = \frac{hc}{\Delta E_{4 \rightarrow 1}} = 24,4 \text{ nm} \quad \square \text{ invisible - domaine des UV}$$



Données : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 6 : Utilisation du modèle de Slater (***)

1. Les deux électrons de l'hélium occupent une orbitale atomique 1s dans l'état fondamental.

1.1. Calculer l'énergie de l'atome d'hélium en négligeant la répulsion électronique.

En négligeant la répulsion :

$$E_1 = - 13,6 \frac{Z^2}{n^2} = - 54,4 \text{ eV}$$

$$\text{Donc : } E_{tot} = E_1 + E_1 = - 108,8 \text{ eV}$$

1.2. Sachant que la constante d'écran d'un électron s vis-à-vis d'un autre électron s vaut $\sigma = 0,30$, calculer l'énergie de l'atome sans négliger la répulsion électronique.

Dans le modèle de Slater :

$$E_n' = - 13,6 \frac{Z^2}{n^2} = - 13,6 \frac{(2-0,30)^2}{n^2} = - 39,3 \text{ eV}$$

$$\text{Donc : } E_{tot}' = E_1' + E_1' = - 78,6 \text{ eV}$$

1.3. La valeur expérimentale est $E(\text{He}) = -79 \text{ eV}$. Conclure.

E_{tot}' est très proche de la valeur expérimentale. Il n'est donc pas possible de négliger la répulsion électronique lorsque l'on étudie l'atome d'hélium.

1.4. Calculer l'énergie de l'ion He^+ . En déduire l'énergie d'ionisation de He. La comparer à la valeur expérimentale : 24 eV.

He^+ est un ion hydrogénoidé (étudié dans l'exercice 6).

$$E_{\text{He}^+} = - 13,6 \frac{Z^2}{1^2} = - 54,4 \text{ eV}$$

On en déduit l'énergie d'ionisation :

$$EI = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}} = 24,6 \text{ eV}$$

Ce qui est très proche de la valeur expérimentale.

2. On s'intéresse dans cette partie à l'atome de vanadium ($Z = 23$).

2.1. Établir la configuration électronique de l'atome de vanadium dans l'état fondamental. Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence.

$\text{V} (Z = 23) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} \underline{3d^2}$

Des règles empiriques (règles de SLATER) permettent de calculer la charge fictive subie par les électrons de valence du vanadium dans ces conditions : $Z_{4s}^* = 3,30$ et $Z_{3d}^* = 4,30$.

Dans le modèle de Slater, l'énergie d'un électron appartenant à la couche n s'exprime sous la forme :

$$E_i(eV) = -13,6 \left(\frac{Z_i^*}{n^*} \right)^2$$

où la valeur de n^* s'obtient à partir du tableau suivant :

n	1	2	3	4
n^*	1	2	3	3,7

2.2. Calculer l'énergie totale (en eV) des électrons de valence du vanadium dans l'état fondamental.

Calculons l'énergie des électrons dans les OA de valence du vanadium :

$$- E_{3d}(eV) = -13,6 \left(\frac{Z_{3d}^*}{n^*} \right)^2 = -13,6 \left(\frac{4,30}{3} \right)^2 = -27,9 \text{ eV}$$

$$- E_{4s}(eV) = -13,6 \left(\frac{Z_{4s}^*}{n^*} \right)^2 = -13,6 \left(\frac{3,3}{3,7} \right)^2 = -10,8 \text{ eV}$$

$$\text{donc } E_{tot}(eV) = 3 E_{3d} + 2 E_{4s} = -105,5 \text{ eV}$$

Exercice 7 : Étude de l'orbitale atomique 1s (***)

Soit l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène. On donne :

$$\Psi_{1s}(r) = \kappa \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

où κ est une constante et $a_0 = 52 \text{ pm}$ le rayon de la première orbite de Bohr.

1. Exprimer la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dV autour du point $M(r, \theta, \phi)$.

$$dP = |\Psi_{1s}|^2 dV$$

avec en coordonnées sphériques : $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$

On en déduit :

$$dP = \left| \kappa \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

2. Comment déterminer la constante κ ? Le calcul explicite n'est pas demandé.

κ est la constante de normalisation de la fonction d'onde telle que :

$$\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1$$

3. En intégrant sur les parties angulaires, déterminer alors la probabilité radiale dPr (probabilité de trouver l'électron entre r et $r+dr$, tout angle confondu). Évaluer la densité radiale de probabilité.

$$dP_r = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\Psi_{1s}|^2 dV = \kappa^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = 4\pi \kappa^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr$$

La densité radiale de probabilité vaut donc :

$$DR_{1s} = 4\pi \kappa^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2$$

4. Montrer que la densité radiale de probabilité passe par un maximum pour une certaine valeur de r . Interpréter l'existence de cette valeur.

Pour chercher le maximum de la densité radiale de probabilité, on dérive DR_{1s} par rapport à r .

$$\frac{dDR_{1s}}{dr} = 4\pi\kappa^2 \left(2r \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) - \frac{2r^2}{a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right) = 0$$

$$\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) - \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0$$

$$\text{Donc : } 1 - \frac{r}{a_0} = 0 \implies r = a_0$$