

Solution Série N°5

Exercice 1 : l'équation de Schrödinger des systèmes moléculaires suivants :

Li₃

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{2}\Delta_3 - \frac{3}{r_1} - \frac{3}{r_2} - \frac{3}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}\right)\psi(1,2,3) = E \psi(1,2,3)$$

Ou bien

$$\left(\sum_{i=1}^{i=3} \frac{-1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^3 \frac{-3}{r_i} + \sum_{i<j}^3 \frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi(1,2,3) = E\Psi(1,2,3)$$

Be₄

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{2}\Delta_3 - \frac{1}{2}\Delta_4 - \frac{4}{r_1} - \frac{4}{r_2} - \frac{4}{r_3} + \frac{4}{r_4} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}}\right)\psi(1,2,3,4) = E \psi(1,2,3,4)$$

Ou bien

$$\left(\sum_{i=1}^{i=4} \frac{-1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^4 \frac{-4}{r_i} + \sum_{i<j}^4 \frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi(1,2,3,4) = E\Psi(1,2,3,4)$$

B₅

$$\left(\sum_{i=1}^{i=5} \frac{-1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^5 \frac{-5}{r_i} + \sum_{i<j}^5 \frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi(1,2,3,4,5) = E\Psi(1,2,3,4,5)$$

Li⁺ attention aux nombre des électrons

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{3}{r_1} - \frac{3}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

Ou bien

$$\left(\sum_{i=1}^{i=2} \frac{-1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^2 \frac{-3}{r_i} + \sum_{i<j}^2 \frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi(1,2) = E\Psi(1,2)$$

Exercice 2 :

L'équation de Schrödinger pour l'hélium ($Z=2$) est :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

En négligeant l'interaction électron-électron, L'équation de Schrödinger pour l'hélium ($Z=2$) est :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}\right)\psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

Il apparaît une séparation des variables **1** et **2**. Nous allons essayer d'écrire la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions, une pour chaque électron: (L'approximation orbitale ou Principes des électrons indépendants)

$$\psi(1,2) = \Phi(1) \cdot \Phi(2)$$

Où $\Phi(1)$ et $\Phi(2)$ vérifient les deux équations suivantes :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{2}{r_1}\right)\Phi(1) = E_1 \Phi(1) \quad (*)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_2}\right)\Phi(2) = E_2 \Phi(2) \quad (**)$$

Alors l'énergie est la somme des énergies des deux parties $E = E_1 + E_2$

Les solutions des équations (*) et (**) sont connues (des hamiltoniens du type "atome hydrogénéoïde", un noyau de charge Z interagissant avec un seul électron.)

$$E_1 = \frac{-Z^2}{2n_1^2} \quad E_2 = \frac{-Z^2}{2n_2^2} \quad E = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Pour l'état fondamental, $n_1 = n_2 = 1$

$$E = -Z^2 \quad \text{Pour l'Hélium } (Z = 2)$$
$$E = -4 \text{ u.a.} = -108.8 \text{ eV}$$

L'énergie expérimentale est: **-2,905 u.a. (-79,98 e.V)**.

Donc, on trouve une énergie assez différente de la vraie énergie. C'est à dire que les interactions électron-électron sont importantes.

Remarque : Pour tenir compte de ces interactions il faut utiliser des autres approximations (voir plus loin)

Exercice 3 :

Charge effective d'un électron 4s du zinc

La configuration du ${}_{30}\text{Zn}$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ que l'on réécrit comme : $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$. Pour un électron 4s, l'écran est dû à :

- 1 électron s de la couche n : $\sigma_i = 0,35$,
- 10 électrons d de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\sigma_i = 1$,
- 2 électrons s de la couche n-3, $\sigma_i = 1$.

On calcule :

$$\sigma = (1 \cdot 0,35) + (18 \cdot 0,85) + (10 \cdot 1) = 25,65$$

On en déduit :

$$Z^* = Z - \sigma = 30 - 25,65 = 4,35$$

Charge effective d'une électron 3d du zinc

La configuration du ${}_{30}\text{Zn}$ est réécrite est : $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$. Pour un électron 3d, l'écran est dû à :

- 9 électrons d de la couche n : $\sigma_i = 0,35$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 1$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\sigma_i = 1$,
- 2 électrons s de la couche n-2 : $\sigma_i = 1$.

On calcule :

$$\sigma = (9 \cdot 0,35) + (18 \cdot 1) = 21,15$$

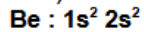
On en déduit :

$$Z^* = Z - \sigma = 30 - 21,15 = 8,85$$

Exercice 4 :

A-Atome de béryllium

A-1) Etablir la configuration électronique du béryllium



A-2) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire Z^* effective ressentie par un électron de la couche (2s) d'un atome de béryllium.

$$Z^*2s = 4 - 0,35 - 2 \times 0,85 = 1,95$$

A-3) En déduire l'énergie orbitale d'un électron de la couche (2s) du béryllium.

$$E2s = -13,6 \times 1,95^2 / 4 = -12,93 \text{ eV}$$

A-4) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire Z^* effective ressentie par un électron de la couche (1s) d'un atome de béryllium.

$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

A-5) En déduire l'énergie orbitale d'un électron 1s du béryllium.

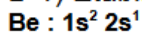
$$E1s = -13,6 \times 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

A-6) A partir des résultats précédents évaluer l'énergie totale des électrons du béryllium.

$$E = 2 E1s + 2 E2s = 2 \times -12,93 + 2 \times -186,18 = -398,22 \text{ eV}$$

B) Ion Be⁺

B-1) Etablir la configuration électronique de l'ion Be⁺



B-2) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire Z^* effective ressentie par un électron de la couche (2s) de l'ion Be⁺.

$$Z^*2s = 4 - 2 \times 0,85 = 2,3$$

B-3) En déduire l'énergie orbitale d'un électron de la couche (2s) de l'ion Be⁺

$$E2s = -13,6 \times 2,3^2 / 4 = -17,99 \text{ eV}$$

B-4) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire Z^* effective ressentie par un électron de la couche (1s) de l'ion Be⁺.

$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

B-5) En déduire l'énergie orbitale d'un électron 1s de l'ion Be⁺

$$E1s = -13,6 \times 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

B-6) A partir des résultats précédents évaluer l'énergie totale des électrons de l'ion Be⁺.

$$E = 2 E1s + 1 E2s = 2 \times -186,18 + 1 \times -17,99 = -390,35 \text{ eV}$$

C)- Energie de première ionisation du béryllium : Be = Be⁺ + e⁻

C-1) Comparer vos résultats aux questions A-4) et B-4). Conclusion ?

$$E\text{Be} = -398,22 \text{ eV} \text{ et } E\text{Be}^+ = -390,35 \text{ eV}$$

L'énergie de Be⁺ est supérieure à l'énergie de Be, il faudra donc fournir de l'énergie pour arracher l'électron et ioniser Be en Be⁺, cela est normal puisque l'électron est retenu par le noyau.

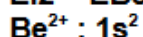
C-2) Evaluer par différence l'énergie de première ionisation du béryllium

$$EI = E\text{Be}^+ - E\text{Be} = -390,35 - (-398,22) = 7,87 \text{ eV}$$

D) Energie de deuxième ionisation : Be⁺ = Be²⁺ + e⁻

En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de deuxième ionisation du béryllium

$$EI2 = E\text{Be}^{2+} - E\text{Be}^+$$



$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

$$E1s = -13,6 \times 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

$$E\text{Be}^{2+} = 2 E1s = 2 \times -186,18 = -372,36 \text{ eV}$$

$$E\text{Be}^+ = -390,35 \text{ eV}$$

$$EI2 = -372,36 - (-390,35) = 17,99 \text{ eV}$$