Université de Msila
Département de Chimie
L2 chimie Quantique(F224)
N.Latelli

Solution Série N°5

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

Li_3

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2\frac{1}{2}\Delta_3-\frac{3}{\mathrm{r}_1}-\frac{3}{\mathrm{r}_2}-\frac{3}{\mathrm{r}_3}+\frac{1}{r12}+\frac{1}{r13}+\frac{1}{r23}\right)\psi(1,2,3)=E\,\psi(1,2,3)$$

Ou bien

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

Be_4

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2\frac{1}{2}\Delta_3-\frac{1}{2}\Delta_4-\frac{4}{\mathrm{r}_1}-\frac{4}{\mathrm{r}_2}-\frac{4}{\mathrm{r}_3}+\frac{4}{\mathrm{r}_4}+\frac{1}{r12}+\frac{1}{r13}+\frac{1}{r14}+\frac{1}{r23}+\frac{1}{r24}\right)\psi(1,2,3,4)=E\,\psi(1,2,3,4)$$

Ou bien

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

B_5

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

Li^+ attention aux nombre des électrons

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2-\frac{3}{\mathrm{r}_1}-\frac{3}{\mathrm{r}_2}+\frac{1}{r12}\right)\psi(1,2)=E\,\psi(1,2)$$

Ou bien

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

Exercice 2 :

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

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2-\frac{2}{\mathrm{r}_1}-\frac{2}{\mathrm{r}_2}+\frac{1}{r12}\right)\psi(1,2)=E\,\psi(1,2)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2-\frac{2}{\mathrm{r}_1}-\frac{2}{\mathrm{r}_2}\right)\psi(1,2)=E\,\psi(1,2)$$

Il apparait 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)

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

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

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{2}{\mathrm{r}_1}\right)\Phi(1)=E1\,\Phi(1) \qquad (\ *)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_2-\frac{2}{\mathrm{r}_2}\right)\Phi(2)=E2\,\Phi(2) \qquad (**)$$

Alors l'énergie est la somme des énergies des deux parties $E=\ E1+E2$

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

$$\mathrm{E}_1=\frac{-Z^2}{2n_1^2} \qquad \mathrm{E}_2=\frac{-Z^2}{2n_2^2} \qquad \mathrm{E}=-\frac{Z^2}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)$$

Pour l'état fondamental, n1 = n2 = 1

$$\mathrm{E}=-Z^2 \quad \text{Pour l'Hélium } (Z=2)$$

$$\mathrm{E}'=-4\,\mathrm{u.a.}=-108.8\ \mathrm{eV}$$

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 $_{30}Zn$ 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 :

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

On en déduit :

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

Charge effective d'une électron 3d du zinc

La configuration du $_{30}Zn$ 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 :

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

On en déduit :

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

Exercice 4 :

A-Atome de bérylium

A-1) Etablir la configuration électronique du bérylium

Be : $1s^2\ 2s^2$

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 bérylium.

$Z^*_{2s} = 4 - 0,35 - 2 * 0,85 = 1,95$

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

$E_{2s} = -13,6 * 1,95^2 / 4 = -12,93$ eV

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

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

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

$E_{1s} = -13,6 * 3,7^2 / 1 = -186,18$ eV

A-6) A partir des résultats précédants évaluer l'énergie totale des électrons du bérylium.

$E = 2\,E_{1s} + 2E_{2s} = 2*-12,93 + 2*-186,18 = -398,22$ eV

B) Ion Be^+

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

Be : $1s^2\ 2s^1$

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^+.

$Z^*_{2s} = 4 - 2 * 0,85 = 2,3$

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

$E_{2s} = -13,6 * 2,3^2 / 4 = -17,99$ eV

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

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

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

$E_{1s} = -13,6 * 3,7^2 / 1 = -186,18$ eV

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

$E = 2\,E_{1s} + 1\,E_{2s} = 2*-186,18 + 1*-17,99 = -390,35$ eV

C)- Energie de première ionisation du bérylium : $Be = Be^+ + e^-$

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

$E_{Be} = -398,22$ eV et $E_{Be^+} = -390,35$ 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 bérylium

$EI = E_{Be^+} - E_{Be} = -390,35 - -398,22 = 7,87$ eV

D) Energie de deuxième ionisation : $Be^+ = Be^{2+} + e^-$

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

$EI2 = E_{Be^{2+}} - E_{Be^+}$

Be^{2+} : $1s^2$

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

$E_{1s} = -13,6 * 3,7^2 / 1 = -186,18$ eV

$E_{Be^{2+}} = 2\,E_{1s} = 2 * -186,18 = -372,36$ eV

$E_{Be^+} = -390,35$ eV

$EI2 = -372,36 - -390,35 = 17,99$ eV