

Série de TD N° 5

Exercice 1 :

- 1- Calculez la longueur d'onde de de Broglie d'un électron se déplaçant à 1/137 de la vitesse de la lumière, $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg
- 2- On considère un grain de poussière de diamètre 1 mm et de masse $m = 1,57 \cdot 10^{-15}$ kg animé d'une vitesse de 1 mm/s. Calculer sa quantité de mouvement et sa longueur d'onde associée. Est-il possible de mettre en évidence le caractère ondulatoire de cette poussière ?
Données : Masse de l'électron : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg. Masse du proton: $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$ kg. Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js.

Exercice 2 :

La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène est : $\Psi_{1s} = C e^{-\frac{r}{a_0}}$

Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$: rayon de la première orbite de Bohr.

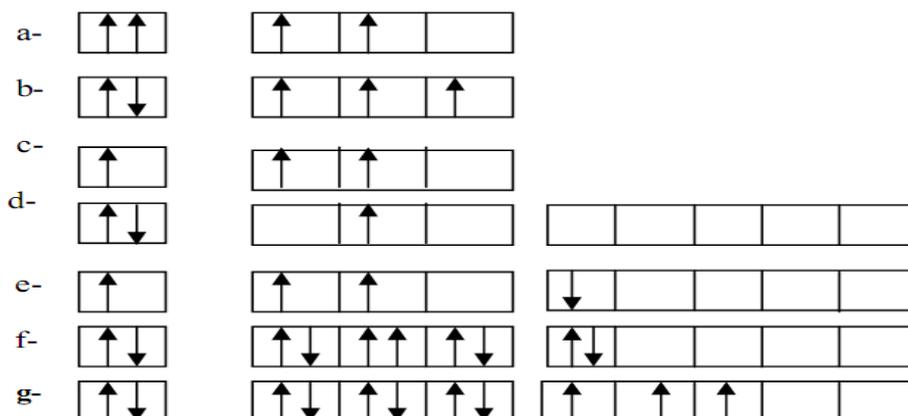
Calculer :

1. La probabilité dP de trouver l'électron par rapport au noyau entre r et r + dr.
2. La constante de normalisation C.
3. Le rayon le plus probable. Représenter graphiquement $\frac{dP}{dr}$ en fonction de r.
4. La probabilité pour que l'électron soit situé entre deux sphères de rayon $0,5 a_0$ et a_0 .

Données : $I_n = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx$; $I_2 = 2$.

Exercice .3

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.



Exercice 4 :

Le vanadium, sous forme de V^{5+} , inhibe partiellement le transfert des ions Na^+ et K^+ à travers les membranes cellulaires. On étudie quelques propriétés du vanadium $Z = 23$.

- 1) Ecrire la structure électronique de l'atome de vanadium dans son état fondamental.
- 2) A partir de la représentation par les cases quantiques des électrons, donner sous forme d'un tableau les nombres quantiques des électrons de la couche de valence.

Exercice 5 :

Soient les atomes suivants : N ($Z=7$), K ($Z=19$), Sc ($Z=21$), Cr ($Z=24$), Mn ($Z=25$), Fe ($Z=26$), Cu ($Z=29$), Zn ($Z=30$), Ag ($Z=47$), Au ($Z=79$)

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En Dédire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.
3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice 6 :

Soit les quatre éléments Na, Mg, O et P.

1. Lequel a le plus grand rayon atomique ?
2. Lequel a l'affinité électronique la plus négative ?
3. Classez ces éléments par ordre croissant d'énergie de première ionisation. En déduire le même classement pour leur électronégativité.

Exercice 7 :

On donne les énergies d'ionisation des atomes suivants :

	H	He	Li	Be	C	F	Na	K
Z	1	2	3	4	6	9	11	19
E(e.V)	13,53	22,46	5,36	9,28	11,21	17,34	5,12	4,32

1. Comment expliquer l'évolution des premières énergies d'ionisation de H à He, de Li à F et entre Li, Na, K.
2. En déduire le sens de variation des rayons atomiques lorsque le nombre de protons (Z augmente.)

Exercice .8.

a-Calculer la charge nucléaire effective :

1. d'un électron sur l'orbitale 4s, puis celle de l'électron sur l'orbitale 3d de Cu ($Z = 29$)
2. d'un électron sur l'orbitale 4p de Se ($Z = 34$).

b- Calculer l'énergie de l'atome de béryllium $\text{Be}(z=4)$ et celles des ions Be^{+1} , Be^{+2} , Be^{+3} et Be^{+4} dans leurs état fondamental.

En déduire les différentes énergies d'ionisation.

Comparer ces résultats aux valeurs expérimentales suivantes : 9,28eV ; 18,1eV ; 155eV ; 217eV.

Solution

Exercice 1 :

- 1- $\lambda = \frac{h}{mv}$ avec m la masse d'un électron, h la constante de Planck et $v = c/137$ cela donne :

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 137}{9,109 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^8} (m) = 0,332 \text{ nm}$$

Cette longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

- 2- Quantité de mouvement : $p = m v$ avec $v = 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

$$p = 1,57 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-3} = 1,57 \cdot 10^{-12} \sim 2 \cdot 10^{-12} \text{ kg m s}^{-1}$$

$$\text{Longueur d'onde associée } \lambda = h / p = 6,63 \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 10^{-12}) = 3,3 \cdot 10^{-22} \sim 3 \cdot 10^{-22} \text{ m.}$$

On remarque que le caractère ondulatoire associé à une particule ne se manifeste pas pour des objets macroscopiques.

Exercice 2 :

1. La probabilité de présence de l'électron dans un volume $d\tau$ est $dP = \psi_{1s}^2 d\tau$

$$d\tau = 4 \pi r^2 dr \text{ donc } dP = 4 \pi C^2 r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr.$$

2. La condition de normalisation s'écrit : $\int_0^\infty \psi_{1s}^2 d\tau = 1$

$$4 \pi C^2 \int_0^\infty r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = 1$$

$$\text{En posant : } x = \frac{2r}{a_0} \text{ on obtient } r = \frac{a_0}{2} x \text{ et } dr = \frac{a_0}{2} dx$$

$$\pi C^2 \frac{a_0^3}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = 1 \quad \text{Ou } \frac{a_0^3 \pi C^2 I_2}{2} = 1 \text{ on a: } I_2 = 2 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{La fonction d'onde sera } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

3. Le rayon le plus probable est celui où $\frac{dP}{d\tau}$ est maximum $\Rightarrow \left(\frac{dP}{d\tau}\right)' = 0$

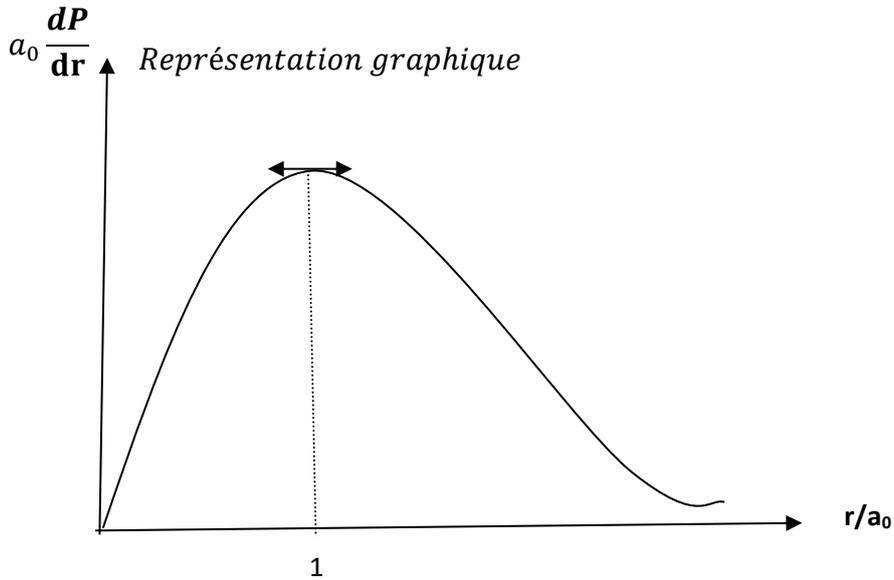
$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{4}{a_0} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

$$\text{La dérivée } \left(\frac{dP}{d\tau}\right)' = \frac{8r}{a_0^3} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)' = 0 \text{ pour } r = 0 \quad r = a_0 \text{ et } r \rightarrow \infty$$

$$\frac{dP}{d\tau} \text{ a un maximum pour } r = 0 \text{ (rejeté) et } r = a_0$$

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{\max} = \frac{0,541}{a_0}$$



4. La probabilité P s'obtient en intégrant entre $r_1 = 0,5 a_0$ et $r_2 = a_0$

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_{0,5a_0}^{a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

On pose $r = \frac{a_0}{2} x$ et $dr = \frac{a_0}{2} dx$

Pour $r_1 = 0,5 a_0$ $x_1 = 1$ et pour $r_2 = a_0$ $x_2 = 2$

$$P = \frac{1}{2} \int_1^2 x^2 e^{-x} dx$$

L'intégration par partie :

$$dU = e^{-x} dx \quad \text{et} \quad V = x^2$$

$$U = -e^{-x} \quad \text{et} \quad dV = 2x dx$$

$$P = \frac{1}{2} [-x^2 e^{-x}]_1^2 + \int_1^2 x e^{-x} dx$$

La deuxième intégration

$$dU = e^{-x} dx \quad \text{et} \quad V = x$$

$$U = -e^{-x} \quad \text{et} \quad dV = dx$$

$$P = \frac{1}{2} [-x^2 e^{-x}]_1^2 + [-x e^{-x}]_1^2 + \int_1^2 e^{-x} dx$$

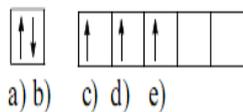
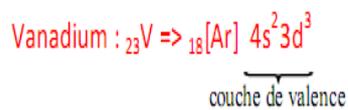
$$P = \frac{1}{2} [-x^2 e^{-x}]_1^2 + [-x e^{-x}]_1^2 + [-e^{-x}]_1^2$$

$$P = 0,243 \text{ (24,5 \%)}$$

Ex03

- a) Etat inexacte : il faut que les deux spins soit opposés (règle de Pauli).
- b) Etat fondamental c) Etat excité
- d) Etat fondamental e) Etat excité
- f) Etat inexacte. La règle de Hund et le principe de Pauli ne sont pas respectés (voir exercice III. 4. 2)
- g) Etat fondamental

Ex04



	n	l	m	m_s
a)	4	0	0	1/2
b)	4	0	0	-1/2
c)	3	2	-2	1/2
d)	3	2	-1	1/2
e)	3	2	0	1/2

Ex05

1. Nous allons écrire pour chaque élément, sa structure électronique selon la règle de Klechkowski et selon la disposition spatiale, et donner le nombre d'électrons de valence.

la règle de Klechkowski	la disposition spatiale	Nombre d'électrons
N (7) : $1s^2 2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^3$	5
K (19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	[Ar] $4s^1$	1
Sc (21) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	[Ar] $3d^1 4s^2$	3
Cr (24) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^1$	6
Mn (25) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^2$	7
Fe (26) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	[Ar] $3d^6 4s^2$	8
Cu (29) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	11
Zn (30) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	2
Ag (47) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^{10}$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	11
Au (79) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	[Xe] $5d^{10} 6s^1$	11

2. Un seul élément appartient à la période n=2 : N (Z=7) (groupe V_A)

- Les éléments qui appartiennent à la période n=4 sont : K (groupe I_A), Sc (groupe III_B), Cr (groupe VI_B), Mn (groupe VII_B), Fe (groupe VIII_B), Cu (groupe I_B), Zn (groupe II_B)
- Les éléments qui appartiennent à la famille I_B sont: Cu (4^{ème} période) Ag (5^{ème} période), Au (6^{ème} période)
- Les éléments qui appartiennent à la famille de **métaux de transition** (leur couche de valence est de type (n-1)d^y ns^x où 1 ≤ x ≤ 2. et 1 ≤ y ≤ 10) sont: Sc (groupe III_B), Cr (groupe VI_B), Mn (groupe VII_B), Fe (groupe VIII_B), Cu (groupe I_B), Zn (groupe II_B)

3. Cs : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ $6s^1$ $4f^{14}$

Selon la règle de Klechkowski

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} . 5s^2 . 5p^6$ $6s^1$

Selon la disposition spatiale

La structure électronique de l'atome de césium est :

[Xe] $6s^1$ et son numéro atomique est égal à 55 (Z=55)

Ex06

1- Na

2- O

3- Na < Ag < P < O

E_{i1} et $E.N$



Ex07

1. Dans une période du tableau périodique, le nombre de couche(n) est constant, Z augmente, l'effet d'écran varie peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquent le rayon diminue et l'énergie d'ionisation croît de la gauche vers la droite.

$$I(\text{He}) > I(\text{H}) \quad \text{et} \quad I(\text{F}) > \dots > \dots > I(\text{Li})$$

Dans une même colonne (ou groupe) du tableau périodique, quand le numéro de la période (n) augmente, le rayon atomique croît et l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas.

Nous avons donc :

$$I(\text{Li}) > I(\text{Na}) > I(\text{K})$$

2. Le rayon atomique augmente dans un même groupe du haut vers le bas et dans une même période de la droite vers la gauche (voir exercice V.8)

Ex08

a)

L'expression de la charge effective d'un électron est : $Z^* = Z - \sum \sigma_{i \rightarrow j}$

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

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4s} = Z - (10\sigma_{3d \rightarrow 4s} + 8\sigma_{3s,3p \rightarrow 4s} + 8\sigma_{2s,2p \rightarrow 4s} + 2\sigma_{1s \rightarrow 4s})$$

$$Z^*_{4s} = 29 - [(10 \cdot 0,85) + 10] = 3,7$$

$$Z^*_{3d} = Z - (9\sigma_{3d \rightarrow 3d} + 8\sigma_{3s,3p \rightarrow 3d} + 8\sigma_{2s,2p \rightarrow 3d} + 2\sigma_{1s \rightarrow 3d})$$

$$Z^*_{3d} = 29 - (9 \cdot 0,35 + 8 + 10) = 7,85$$

2. Se ($Z = 34$). $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2 4p^4)$

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4p} = Z - (5\sigma_{4s,4p \rightarrow 4p} + 10\sigma_{3d \rightarrow 4p} + 8\sigma_{3s,3p \rightarrow 4p} + 8\sigma_{2s,2p \rightarrow 4p} + 2\sigma_{1s \rightarrow 4p})$$

$$Z^*_{4p} = 34 - [5 \cdot 0,35 + (10 \cdot 0,85) + 8 + 2] = 6,95$$

b)

Be ($Z = 4$) ; $1s^2 2s^2$

1^{ère} ionisation: $\text{Be} \rightarrow \text{Be}^+ + e$

$$I_1 = E_{\text{Be}^+} - E_{\text{Be}}$$

2^{ème} ionisation: $\text{Be}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+} + e$

$$I_2 = E_{\text{Be}^{2+}} - E_{\text{Be}^+}$$

3^{ème} ionisation : $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{3+} + e$

$$I_3 = E_{\text{Be}^{3+}} - E_{\text{Be}^{2+}}$$

4^{ème} ionisation : $\text{Be}^{3+} \rightarrow \text{Be}^{4+} + e$

$$I_4 = E_{\text{Be}^{4+}} - E_{\text{Be}^{3+}}$$

Pour calculer l'énergie d'ionisation des atomes polyélectroniques, il faut d'abord déterminer la charge nucléaire effective et l'énergie d'un électron i considéré pour chaque groupe de Slater, puis l'énergie totale de chaque atome à l'aide de la relation suivante (méthode d'approximation) :

Expression de l'énergie d'un électron i : $E_i = (Z^*/n^2)E_1$

Avec $E_1 = -13,6\text{eV}$

Expression de la charge effective d'un électron : $Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \rightarrow i}$

Be (Z = 4) : (1s²) (2s²)

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

L'énergie totale de l'atome de Be: $E_{\text{Be}} = 2E_{1s} + 2E_{2s}$

$$Z^*_{1s} = Z - (1\sigma_{1s \rightarrow 1s}) = 4 - 0,3 = 3,7$$

$$E_{1s} = (-13,6) [(3,7)^2/1^2]$$

$$Z^*_{2s} = Z - (1\sigma_{2s \rightarrow 2s} + 2\sigma_{1s \rightarrow 2s}) = 4 - (0,35 + 2 \cdot 0,85) = 1,97$$

$$E_{2s} = (-13,6) [1,97^2/2^2]$$

$$E_{\text{Be}} = -398,2 \text{ eV}$$

Be⁺ (Z = 4) ; 1s² 2s¹

$$E_{\text{Be}^+} = 2E_{1s} + E_{2s}$$

$$Z^*_{1s} = Z - (1\sigma_{1s \rightarrow 1s}) = 4 - 0,3 = 3,7$$

$$E_{1s} = (-13,6) [(3,7)^2/1^2]$$

$$Z^*_{2s} = Z - (2\sigma_{1s \rightarrow 2s}) = 4 - (2 \cdot 0,85) = 2,3$$

$$E_{2s} = (-13,6) [2,3^2/2^2]$$

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

Be²⁺ (Z = 4) ; 1s²

$$E_{\text{Be}^{2+}} = 2E_{1s}$$

$$Z^*_{1s} = Z - (\sigma_{1s \rightarrow 1s}) = 4 - (0,3) = 3,7$$

$$E_{\text{Be}^{2+}} = -372,37 \text{ eV}$$

Be³⁺ (Z = 4) ; 1s¹

$$E_{\text{Be}^{3+}} = E_{1s}$$

$Z^*_{1s} = Z = 4$ (Car il n'y plus d'effet d'écran)

$$E_{\text{Be}^{3+}} = -217,60 \text{ eV}$$

(Be³⁺ est un hydrogéoïde)

Les énergies d'ionisation sont :

$$I_1 = 7,85\text{eV}$$

$$I_2 = 17,98\text{eV}$$

$$I_3 = 154,77\text{eV}$$

$$I_4 = 217,60\text{eV}$$

Les valeurs des énergies d'ionisation de Be sont comparables avec les valeurs expérimentales.

On constate que l'utilisation des règles de Slater permet de calculer facilement et rapidement une valeur assez rapprochée de l'énergie d'ionisation.