

TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : orbitales atomiques

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.

Préciser en le justifiant si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses:

1. Dans un atome la charge effective ressentie par un électron est toujours inférieure ou égale à la charge nucléaire.
2. Un électron de cœur est plus écranté qu'un électron de valence.
3. Le rayon atomique augmente de la gauche vers la droite dans une période.
4. L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite dans une période car la charge nucléaire effective augmente.
5. La polarisabilité atomique augmente quand on descend dans une famille.
6. L'OA 2s de C est plus basse en énergie que l'OA 2s de O.
7. L'énergie de l'orbitale 1s de He^+ ($Z = 2$) est plus grande que celle de l'orbitale 1s de H.

Ex 2.

Nous allons étudier des atomes appartenant à la famille des halogènes : ${}_{9}\text{F}$, ${}_{17}\text{Cl}$ et ${}_{35}\text{Br}$. On donne les constantes d'écran des électrons de valence de chaque atome : $\sigma_{2s2p}(\text{F}) = 3,80$; $\sigma_{3s3p}(\text{Cl}) = 10,9$; $\sigma_{4s4p}(\text{Br}) = 27,4$

1. Représenter les OA de valence de ces atomes.
2. Calculer le rayon de chacun de ces atomes.
3. En déduire le classement de ces atomes par ordre de polarisabilité croissant.
4. Calculer l'énergie des OA de valence de chaque atome.
5. En déduire un classement de ces atomes par ordre d'électronégativité croissant.
6. Lequel de ces atomes est le plus oxydant?

Ex 3.

Le magnésium a un numéro atomique $Z = 12$ et un rayon atomique de 150 pm.

1. Donner la structure électronique du magnésium dans son état fondamental.
2. Calculer la charge effective puis la constante d'écran associée que ressent un électron de la couche externe.
3. Comparer le rayon atomique de Mg à celui de l'ion monoatomique obtenu facilement à partir du magnésium.

Ex 4.

Slater a proposé une forme approchée de la partie radiale des orbitales atomiques pour les atomes polyélectroniques : $R_{n,l}(r) = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} e^{-\frac{Z^* r}{n a_0}}$ où N est une constante de normalisation et $a_0 = 52,9$ pm est le rayon de Bohr.

1. Exprimer la densité radiale de probabilité de présence.
2. Calculer le rayon d'une orbitale atomique de ce type.
3. Calculer les rayons des OA 1s, 2s et 3s pour l'atome d'hydrogène. Commenter.

Ex 5.

Des atomes d'hydrogène à l'état fondamental sont excités par un rayonnement UV de longueur d'onde 97,35 nm.

1. Quel est le nombre quantique principal n de l'état ainsi obtenu ? Cet état excité est-il dégénéré ? Quelles sont les OA qui correspondent à cet état ?
2. Quelles sont les longueurs d'onde des différentes radiations que peuvent émettre ces atomes lorsqu'ils se dés excitent ?
3. Quelle est l'énergie nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène ?

Données : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Ex 6.

On s'intéresse dans cet exercice à l'atome de vanadium ($Z = 23$).

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

Les règles empiriques de Slater permettent d'établir pour les électrons de valence du vanadium dans ces conditions : $Z^*_{4s} = 3,30$ et $Z^*_{3d} = 4,30$

2. Calculer l'énergie totale en eV des électrons de valence du vanadium dans la configuration électronique proposée.

Considérons l'atome de vanadium dans la configuration hypothétique pour laquelle tous les électrons de valence seraient rassemblés dans les orbitales 3d.

3. Écrire cette configuration. Quelle règle de remplissage n'est pas respectée ?

Les règles de Slater permettent d'établir pour les électrons de valence du vanadium dans ces conditions : $Z^*_{3d} = 3,60$.

4. Calculer l'énergie totale en eV des électrons de valence du vanadium dans la configuration électronique proposée. Commenter ce résultat en considérant que l'énergie des électrons de cœur est la même pour les deux configurations proposées.

Ex 7.

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier.

1. La forme d'une orbitale atomique dépend du nombre quantique secondaire l .
2. Les orbitales sont des représentations graphiques des solutions mathématiques de l'équation de Schrödinger.
3. Le volume des orbitales est indépendant du nombre quantique principal n .
4. Chaque case quantique correspond à une orbitale atomique.

S'entraîner**Ex 1.**

L'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est donnée, en eV, par la relation :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

1. Établir le diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques de l'hydrogène.
2. L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut apporter à une entité chimique en phase gaz pour lui arracher un électron à 0 K. Déterminer la valeur de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène en eV, puis en J. Calculer l'énergie molaire correspondante en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Le spectre d'émission de l'hydrogène est un spectre de raies correspondant au passage d'un électron d'un niveau n à un niveau n' inférieur. À chaque valeur de n' , on associe une « série » de raies. Illustrer sur un axe en énergie les transitions électroniques de la série de Lyman ($n' = 1$) et celles de la série de Balmer ($n' = 2$).
4. Calculer la longueur d'onde maximale d'émission dans chacune de ces deux séries.
5. Montrer que les raies se rapprochent au sein d'une même série.
6. Les longueurs d'onde d'émission de la série de Humphrays sont comprises entre 3281,4 nm et 12368 nm. Déterminer la valeur de n' .
7. La série de Brackett, qui s'étend de 1458 nm à 4053 nm, correspond à $n' = 4$. La série de Paschen, qui s'étend de 820 nm à 1875 nm, correspond à $n' = 3$. Combien de raies de la série de Paschen sont situées dans l'intervalle spectral de la série de Brackett ?
8. Combien de raies de la série de Brackett sont situées dans l'intervalle spectral de la série de Paschen ?

Ex 2.

On appelle ion hydrogénoïde un ion constitué d'un noyau de numéro atomique Z et d'un seul électron.

1. Les ions ${}_4\text{Be}^+$ et ${}_3\text{Li}^{2+}$ sont-ils des ions hydrogénoïdes ?
2. Quel est l'ion hydrogénoïde correspondant à l'élément carbone ?

L'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z est quantifiée :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{en eV} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

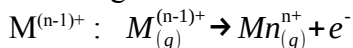
3. Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électronique de l'ion He^+ .
4. L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut apporter à une entité chimique en phase gaz pour lui arracher un électron à 0 K. Quelle est l'énergie d'ionisation de He^+ ?
5. Pourquoi peut-on dire que l'électron d'un système hydrogénoïde est de plus en plus lié au noyau lorsque Z augmente ?

Ex 3.

Donner une estimation de l'énergie de première ionisation du calcium.

Données :

• L'énergie de n-ième ionisation (E_{I_n}) d'un atome M est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à



• Dans le modèle de Slater, l'énergie totale des électrons d'un atome M à l'état gazeux est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E(M) = \sum_{\text{OA occupées}} n_i \cdot \epsilon_i$$

Avec : - n_i : le nombre d'électrons dans l'OA i

- ϵ_i : l'énergie de l'OA i

• Constantes d'écran: $\sigma_{4s4p}(\text{Ca}) = 17,15$; $\sigma_{4s4p}(\text{Ca}) = 16,8$

• Le calcium est le troisième élément de la famille des alcalino-terreux.

Approfondir

Ex 1.

Quand un échantillon de krypton est exposé à une radiation UV de longueur d'onde 58,4 nm, un électron est éjecté à une vitesse de $1,59 \text{ Mm} \cdot \text{s}^{-1}$. En déduire l'énergie nécessaire pour ioniser le krypton.

Ex 2.

L'expression d'une orbitale atomique 3d dans le cas de l'atome d'hydrogène est donnée ci-dessous :

$$\psi = \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4r^2}{9a_0} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cdot \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)$$

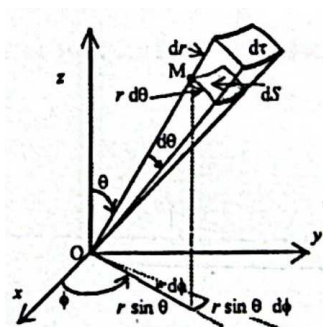
Par analogie avec la densité radiale de probabilité de présence, on définit la densité angulaire de probabilité de présence par : $D_{\theta,\varphi} = Y^2(\theta, \varphi)$

1. Analyser les propriétés de symétrie de l'orbitale y étudiée par rapport à une réflexion de plan xOy, de yOz et de plan xOz.

2. Dans quelles directions observe-t-on une densité angulaire de probabilité de présence maximale ?

3. En déduire la nature de l'orbitale 3d étudiée dans l'exercice.

Donnée :



Ex 3.

En 1930, le physicien John Clarke Slater propose un modèle pour calculer la charge effective ressentie par un électron dans un atome. Ce modèle permet de prédire différentes propriétés des orbitales atomiques, notamment leur énergie et leur rayon.

Document 1 : Extrait adapté de la page Wikipédia *Règle de Slater*

Les électrons sont placés dans une séquence de groupes en ordre du nombre quantique principal n , et pour chaque n en ordre du nombre quantique secondaire ℓ , sauf que les orbitales s et p sont gardées ensemble. L'ordre est alors : (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p), (4d), (4f), (5s5p), (5d), ...

La constante d'écran σ_j sur l'électron j est la somme des constantes d'écran $\sigma_{i \rightarrow j}$ exercés sur l'électron j par tout autre électron i , en tenant compte de la situation de l'électron j . Selon Slater, les constantes d'écran des autres électrons sont déterminées par les règles suivantes :

électron j /électron i	(1s)	(2s2p)	(3s3p)	(3d)	(4s4p)	(4d)
(1s)	0,30	0	0	0	0	0
(2s2p)	0,85	0,35	0	0	0	0
(3s3p)	1	0,85	0,35	0	0	0
(3d)	1	1	1	0,35	0	0
(4s4p)	1	1	0,85	0,85	0,35	0
(4d)	1	1	1	1	1	0,35

[...] Les règles sont développées par Slater afin de construire des approximations analytiques simples de l'orbitale atomique de tout électron dans un atome. Pour chaque électron dans un atome, Slater a voulu déterminer des constantes d'écran σ et des nombres quantiques équivalents n^* de manière à obtenir une approximation raisonnable d'une fonction d'onde monoélectronique. Slater définit n^* par la règle suivante : lorsque $n = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; n^* = 1 ; 2 ; 3 ; 3,7 ; 4,0 ; 4,2$ respectivement. Ceci est un ajustement arbitraire pour faire accorder les énergies atomiques calculées aux données expérimentales.

Slater évalue qu'une bonne approximation de l'énergie de l'électron j est donnée par :

$$E_j = -13,6 \left(\frac{Z - \sigma_j}{n_j^*} \right)^2 \quad (\text{en eV})$$

L'énergie totale d'un atome à N électrons est ainsi :

$$E = -13,6 \sum_{j=1}^N \left(\frac{Z - \sigma_j}{n_j^*} \right)^2 \quad (\text{en eV})$$

1. Établir la configuration électronique de l'atome d'aluminium ($Z = 13$). Quelle est la valeur de la constante d'écran σ_j d'après la règle de Slater pour un électron de la sous-couche 1s ? de la sous-couche 2s ou 2p ? de la sous-couche 3s ou 3p ? En déduire la charge effective ressentie par ces électrons.
2. Calculer l'énergie en eV des électrons des différentes sous-couches. En déduire l'énergie totale de l'atome d'aluminium.
3. Définir l'énergie de première ionisation EI pour un atome X. Calculer cette énergie dans le cas de l'aluminium. Comparer ce résultat à la valeur expérimentale 5,98 eV.
4. L'énergie de première ionisation du magnésium ($Z = 12$) est de 7,65 eV. La valeur prédite par le modèle de Slater est 5,9 eV. Le modèle de Slater permet-il d'interpréter la différence entre les valeurs d'énergie de première ionisation du magnésium et de l'aluminium ? Proposer une explication.