

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

Données communes aux exercices :

- constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- conversion joules-électronvolts : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1. Nombres Quantiques

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

- 1.** (4,0,0); **2.** (2,2,0); **3.** (0,0,0); **4.** (4,1,2)

Ex 2. Configurations Électroniques

Donner les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes et des ions suivants. Préciser le nombre d'électrons de cœur et le nombre d'électrons de valence.

- | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1. ${}_{ 7} \text{N}$ | 4. ${}_{ 23} \text{V}$ | 7. ${}_{ 27} \text{Co}^{2+}$ | 10. ${}_{ 53} \text{I}$ |
| 2. ${}_{ 8} \text{O}$ | 5. ${}_{ 23} \text{V}^{4+}$ | 8. ${}_{ 40} \text{Zr}$ | 11. ${}_{ 53} \text{I}^-$ |
| 3. ${}_{ 15} \text{P}$ | 6. ${}_{ 27} \text{Co}$ | 9. ${}_{ 40} \text{Zr}^{2+}$ | 12. ${}_{ 63} \text{Eu}$ |

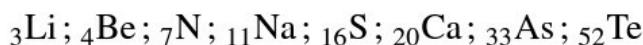
Ex 3. Diagrammes Énergétiques

Établir et remplir les diagrammes énergétiques à l'état fondamental des atomes et des ions suivants. Donner leur nombre d'électrons célibataires.

- 1.** ${}_{ 5} \text{B}$ **2.** ${}_{ 17} \text{Cl}^-$ **3.** ${}_{ 25} \text{Mn}$ **4.** ${}_{ 30} \text{Zn}$

Ex 4. Colonne Du Tableau Périodique Et Configuration Électronique

Parmi les atomes suivants, lesquels se trouvent dans une même colonne du tableau périodique ? Justifier votre réponse avec leur configuration électronique à l'état fondamental.



Ex 5. De La Position Dans Le Tableau Périodique À La Configuration Électronique

Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental des éléments suivants à partir de leur position dans le tableau périodique. En déduire leur numéro atomique.

1. 2^e ligne, XVIII^e colonne
2. 4^e ligne, VIII^e colonne
3. 6^e ligne, XIV^e colonne

Ex 6. De La classification Périodique À La Configuration Électronique

En utilisant la classification périodique des éléments, déterminer la configuration électronique fondamentale de valence des éléments suivants. Donner le résultat sous la forme [GN]..., où [GN] représente la configuration électronique du gaz noble qui précède l'élément étudié. Justifier en indiquant la période, la colonne et le bloc de l'élément étudié.

- | | | | |
|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| 1. B (bore) | 2. Al (aluminium) | 3. Si (silicium) | 4. S (soufre) |
| 5. K (potassium) | 6. Ni (nickel) | 7. Ga (gallium) | 8. Br (brome) |
| 9. Zr (zirconium) | 10. I (iode) | 11. Pb (plomb) | 12. U (uranium) |

Ex 7. Electronégativité, Rayon Atomique, Famille D'éléments

En vous aidant de la classification périodique des éléments, classer les éléments suivants selon leur électronégativité, puis selon leur rayon atomique. Préciser à quelle famille ils appartiennent.

1. At, F, Cl, I, Br
2. Li, Fr, Na, Rb, Cs, K

Ex 8. Autour du fer (oral Centrale 2014)

1. Donner les configurations électroniques à l'état fondamental du fer Fe ($Z = 26$), de l'ion Fe^{2+} et de l'ion Fe^{3+} .
2. Attribuer les rayons 64 pm, 76 pm et 140 pm à ces trois entités chimiques.

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 Humphreys 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 hydrogénoides 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 hydrogénoides ?
2. Quel est l'ion hydrogénoides correspondant à l'élément carbone ?

L'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoides 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 hydrogénoides est de plus en plus lié au noyau lorsque Z augmente ?

Ex 3.

On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de nickel ($Z = 28$) :

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
- b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 4s^2 3d^6$
- c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
- d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 4p^2$

1. Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli ?
2. Quelle est celle qui correspond à l'atome de nickel dans son état fondamental ? Préciser le nombre d'électrons célibataires du nickel dans son état fondamental.
3. Quelle est celle qui ne fait pas apparaître d'électron célibataire ?
4. Classer, par ordre d'énergie croissante, les différentes configurations électroniques envisageables. Comment appelle-t-on les états plus hauts en énergie que l'état fondamental ?
5. Le nickel peut conduire à la formation de l'ion Ni^{2+} . Préciser sa configuration électronique dans l'état fondamental.

Ex 4.

1. Énoncer la règle de Klechkowski.

Dans le bloc d du tableau périodique, on distingue quelques exceptions à la règle de Klechkowski. Une première anomalie concerne les éléments chrome ($Z = 24$) et molybdène ($Z = 42$) ; une autre les éléments argent ($Z = 47$) et or ($Z = 79$).

2. Écrire la configuration électronique de ces éléments par application stricte de la règle de Klechkowski et en déduire leur position dans le tableau périodique.
3. En réalité, les configurations écrites précédemment ne sont pas celles de l'état fondamental des atomes concernés. Par déplacement d'un unique électron, donner la configuration électronique correcte de ces éléments, sachant qu'une stabilisation particulière est rencontrée lorsque les sous-couches p, d, ou f sont soit remplies, soit à demi remplies.
4. Proposer une configuration électronique pour le gadolinium ($Z = 64$), sachant qu'il ne respecte pas non plus la règle de Klechkowski.

Ex 5. (d'après écrit Mines-Ponts PC 2014)

1. La masse molaire de l'élément cuivre vaut $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sachant que la masse molaire d'un nucléon vaut environ $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et que le cuivre possède deux isotopes stables de nombre de masse respectifs 63 et 65, calculer l'abondance relative naturelle de chacun d'entre eux.
2. La structure électronique de l'atome de cuivre à l'état fondamental est $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$. Expliquer la signification de cette notation. Est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage ? Proposer une explication.

Ex 6.

Trois atomes de la quatrième période possèdent dans leur état fondamental trois électrons non appariés.

1. Identifier ces trois atomes à l'aide de la classification périodique. Donner leur configuration électronique. Indiquer lequel n'appartient pas au bloc d.
2. Donner les nombres quantiques des électrons non appariés de l'atome le plus électronégatif.
3. Donner la configuration électronique dans l'état fondamental d'un cation qui peut être obtenu avec l'atome le moins électronégatif.

Ex 7.

Le technétium est l'élément chimique de symbole Tc et de numéro atomique 43. Certaines propriétés chimiques de ce métal de transition radioactif de couleur gris métallique, rarement présent dans la nature, sont intermédiaires entre celles du rhénium et du manganèse. Son nom provient du grec $\tau\epsilon\chi\nu\eta\tau\circ\varsigma$ qui signifie artificiel : il a été le premier élément chimique produit artificiellement.

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental du technétium. Préciser le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons de cœur.
2. Où se trouve le technétium dans le tableau périodique ?
3. Indiquer la répartition des électrons dans les deux sous-couches les plus hautes en énergie. En déduire le spin total de l'atome, défini par :

$$S_{\text{tot}} = \left| \sum_i m_s(i) \right| \quad \text{où } m_s(i) \text{ est le nombre quantique magnétique de spin de l'électron } i$$

4. Soumis à une excitation thermique, le technétium subit une transition électronique vers ses deux premiers états excités d'énergies proches. L'un possède un spin total de 3/2 et l'autre, qui fait intervenir un niveau électronique 5p, possède un spin total de 5/2. Quelle est la répartition des électrons dans ces deux états excités ?
5. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du manganèse Mn, qui se trouve juste au-dessus du technétium dans le tableau périodique. On précise que le gaz noble qui précède le manganèse est l'argon Ar. En déduire le numéro atomique du manganèse.
6. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du rhénium Re, qui se trouve juste en dessous du technétium dans le tableau périodique. On précise que le gaz noble qui suit le technétium est le xénon Xe. En déduire le numéro atomique du rhénium.

Ex 8. (d'après oral Centrale 2014)

- Quelles sont les positions relatives de l'oxygène ($Z = 8$) et du soufre ($Z = 16$) dans le tableau périodique ?
- Donner la formule de l'ion oxyde, ion monoatomique de l'oxygène le plus stable. Donner la formule de l'ion sulfure, ion monoatomique du soufre le plus stable.
- Associer les rayons $r_1 = 140$ pm et $r_2 = 180$ pm à l'ion oxyde ou à l'ion sulfure.

Ex 9.

- En s'aidant de la classification périodique des éléments, identifier les ions isoélectroniques de l'argon issus des éléments des colonnes I, II, III, XVI et XVII.
- Classer les ions obtenus par ordre croissant de rayon ionique. Justifier.

Ex 10.

- Donner la configuration électronique du lithium et du sodium à l'état fondamental. Préciser le nombre d'électrons de cœur et le nombre d'électrons de valence.
- Tracer le diagramme énergétique du sodium à l'état fondamental.
- Comparer les rayons atomiques du lithium et du sodium. Interpréter en utilisant la notion de nombre de charge effectif.
- Pourquoi les alcalins sont-ils des réducteurs ?
- Donner la configuration électronique du fluor et du chlore à l'état fondamental. Préciser le nombre d'électrons de cœur et le nombre d'électrons de valence.
- Tracer le diagramme énergétique du fluor à l'état fondamental.
- Comparer les rayons atomiques du fluor et du chlore.
- Pourquoi les halogènes sont-ils oxydants ?
- Comparer le pouvoir oxydant du fluor au pouvoir oxydant du chlore.
- Écrire la réaction entre le sodium et le dichlore.

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'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène est quantifiée :

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

1. Proposer une fonction Python `hydro(n)` qui renvoie l'énergie du niveau n de l'atome d'hydrogène.

On s'intéresse au spectre d'émission de l'hydrogène. Les radiations émises correspondent à des transitions énergétiques entre un niveau N et un niveau P , avec $N > P \geq 1$. Chaque valeur de P correspond à une série de raies. La série de Balmer correspond aux émissions vers le niveau $P = 2$.

2. Calculer à l'aide de Python les longueurs d'onde (en nm) des 15 premières raies de la série de Balmer.
3. À quel domaine du spectre électromagnétique peut-on associer les transitions énergétiques de la série de Balmer ?
4. En utilisant la fonction `bar` du module `matplotlib.pyplot`, tracer le spectre d'émission de l'hydrogène ne faisant figurer que la série de Balmer. Chaque raie aura une même hauteur normalisée et l'axe des abscisses sera gradué en nm.
5. Écrire une fonction Python `serie(P)` qui calcule les 15 premières raies de la série caractérisée par P .
6. Tracer le spectre d'émission de l'hydrogène ne faisant figurer que les 15 premières raies des séries de Lyman ($P = 1$), Balmer ($P = 2$) et Paschen ($P = 3$).

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 prédictive 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.

Ex 4.

Notre système périodique des éléments est basé sur les quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

1. Rappeler les domaines de définition de ces quatre nombres quantiques.

On s'intéresse à un autre monde, dans lequel le système périodique des éléments ne serait basé que sur trois nombres quantiques : (n, ℓ, m_s) . Ces trois nombres quantiques auraient les mêmes domaines de définition que dans notre monde. n désignerait toujours la couche électronique et ℓ désignerait les sous-couches s, p, d, ... Les règles de remplissage resteraient inchangées.

2. Combien d'électrons un niveau électronique pourrait-il recevoir au maximum ?
3. Combien de niveaux électroniques compterait la couche $n = 1$? Donner leur(s) nom(s) par analogie avec notre monde. Même question pour $n = 2, n = 3$ et $n = 4$.
4. Placer les huit premiers niveaux électroniques, en respectant la règle de Klechkowski.
5. Construire un tableau comportant les quatre premières périodes de ce nouveau système périodique des éléments. Pour cela, on notera les éléments grâce à la charge Ze de leur noyau. Ainsi l'élément le moins lourd sera noté 1e, le second 2e, etc...
6. Identifier les équivalents des gaz nobles de notre monde.
7. Donner la configuration électronique des éléments 4e, 9e, 11e, 14e et 16e. On pourra utiliser la notation [gaz noble]... Préciser le nombre d'électrons de valence pour chacun de ces éléments.
8. Prévoir la réactivité des éléments de la première colonne. Justifier précisément.
9. Quel serait l'équivalent de la règle de l'octet ?