

Corrigé de Série n°1 : Exercices d'atomistique

Données à utiliser en cas de besoin :

Intitulé	Symbole	Valeur en M.K.S.A
Masse du proton	m_p	$1,67252 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse du neutron	m_n	$1,674482 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse de l'électron	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg
Charge élémentaire	e	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C
Célérité de la lumière dans le vide	c	$3 \cdot 10^8$ m.s ⁻¹
Permittivité du vide	ϵ_0	$1/(36\pi \cdot 10^9) = 9 \cdot 10^{-12}$ (SI)
Constante de Planck	h	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s
Rayon de Bohr	a_0	$0,529 \cdot 10^{-10}$ m
Constante de Rydberg	R_H	$1,0973740 \cdot 10^7$ m ⁻¹
Energie de l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental	E_H	$-13,6 \times (1,6 \cdot 10^{-19})$ J
L'unité de masse atomique	1uma	$1,66 \cdot 10^{-27}$ kg
Nombre d'Avogadro	\mathcal{N}	$6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Debye (Moment Dipolaire)	D	$(1/3)10^{-29}$ C.m.
Calorie	cal	1 cal = 4,18 J
Electron-Volt	eV	1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J
L'Angström	Å	1 Å = 10^{-10} m

Exercice I :

On considère les espèces suivantes : ${}_{12}^{24}\text{Mg}^{2+}$, ${}_{17}^{35}\text{Cl}$, ${}_{22}^{48}\text{X}$, ${}_{22}^{46}\text{A}$, ${}_{37}^{85}\text{Rb}$ et ${}_{37}^{85}\text{Rb}^-$

- 1- Donner les nombres de protons, de neutrons et d'électrons des espèces considérées.
- 2- Indiquer celles qui sont des isotopes.

Correction :

1)

	${}_{12}^{24}\text{Mg}^{2+}$	${}_{17}^{35}\text{Cl}$	${}_{22}^{48}\text{X}$	${}_{22}^{46}\text{A}$	${}_{37}^{85}\text{Rb}$	${}_{37}^{85}\text{Rb}^{-}$
Protons	12	17	22	22	37	37
Neutrons	12	18	26	24	48	48
Electrons	10	17	22	22	37	38

2) ${}_{22}^{48}\text{X}$ et ${}_{22}^{46}\text{A}$ des isotopes car possèdent le même nombre de protons et des nombres de neutrons différents.

Exercice II :

L'uranium (U) (Z= 92) existe principalement, à l'état naturel, sous la forme de deux isotopes : ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$.

1. Déterminer le nombre des différents constituants des atomes de ces deux isotopes
2. Calculer les masses molaires de chacun des isotopes en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Déterminer la proportion en mole de ${}^{235}\text{U}$ dans l'uranium naturel.

Données : Masse molaire de U naturel : $M(\text{U}) = 238,0289 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Masses atomiques : $m({}^{235}\text{U}) = 235,0439 \text{ uma}$; $m({}^{238}\text{U}) = 238,0508 \text{ uma}$.

Correction :

1) Deux isotopes ${}_{92}^{235}\text{U}$ 92 protons, 143 neutrons, 92 électrons

${}_{92}^{238}\text{U}$ 92 protons, 146 neutrons, 92 électrons

2) La valeur de la masse molaire d'un élément en g/mol est la même que celle de sa masse atomique en u.m.a.

Exemple pour ${}^{14}\text{N}$, alors comme $1\text{uma} = 1/\mathcal{N}(\text{g})$

La masse **molaire** de ${}^{14}\text{N}$ est **14 g/mol**.

La masse **atomique** de ${}^{14}\text{N}$ est $14/\mathcal{N} = 14 \times 1/\mathcal{N} = 14 \times 1\text{uma} = \mathbf{14 \text{ uma}}$.

Donc $\mathcal{M}({}_{92}^{235}\text{U}) = 235,0439 \text{ g/mol}$ et $\mathcal{M}({}_{92}^{238}\text{U}) = 238,0508 \text{ g/mol}$.

3) $x_1 \cdot m({}_{92}^{235}\text{U}) + x_2 \cdot m({}_{92}^{238}\text{U}) = m(\text{U}_{\text{naturel}})$ avec $x_1 + x_2 = 1$

$$(1 - x_2) \cdot 235,0439 + x_2 \cdot 238,0508 = 238,0289$$

$$3,0069 \cdot x_2 = 2,985 \quad \implies \quad x_2 = 0,9927 \text{ et donc } 99,27 \% \text{ et donc } x_1 = 0,73\%.$$

L'uranium naturel est composé de 0,73% de ${}_{92}^{235}\text{U}$ et de 99,27 % de ${}_{92}^{238}\text{U}$

Exercice III :

Donner l'expression de l'énergie de l'électron d'un hydrogénoïde placé sur une couche n (niveau énergétique).

Soit l'hydrogénoïde ${}^2\text{He}^+$ pris à l'état fondamental.

1. Sur quelle couche se trouverait l'électron lorsqu'il est soumis à un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_1 = 23,759 \text{ nm}$?

2. Sur quel niveau énergétique se trouverait cet électron lorsqu'il émet des rayonnements dont les longueurs d'onde sont:

a- $\lambda_2 = 1013,74 \text{ nm}$

b- $\lambda_3 = 190,08 \text{ nm}$

3- Faire un schéma montrant toutes les transitions correspondant aux deux raies d'émission considérées.

4- Calculer l'énergie d'ionisation de cet hydrogénoïde à partir du dernier niveau d'énergie obtenu.

Correction : $E = E_H \frac{Z^2}{n^2}$

1- La transition a lieu du niveau $n_i=1$ vers n_f et $Z=2$ c'est une absorption donc ΔE est positive, soit

$$\Delta E = E_f - E_i = E_H \frac{Z^2}{n_f^2} - E_H \frac{Z^2}{n_i^2} = \frac{hc}{\lambda} \implies E_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - 1 \right) = \frac{hc}{\lambda} \implies$$

$$13,6 * 1,602 \cdot 10^{-19} * 4 * \left(1 - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8}{23,759 \cdot 10^{-9}}$$

$$\implies \left(1 - \frac{1}{n_f^2} \right) = 0,96 \implies n_f = 5.$$

L'électron a transité de l'état fondamental $n=1$ vers le niveau excité $n=5$ avec une longueur d'onde $\lambda_1 = 23,759 \text{ nm}$.

2- a) Lors d'une émission, l'électron revient vers un niveau d'énergie $n_f < 5$ avec une longueur d'onde $\lambda_2 = 1013,74 \text{ nm}$, avec $n_i = 5$.

Calculons n_f :

Il s'agit d'une émission $\Delta E < 0$.

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = \left| E_H \frac{Z^2}{n_f^2} - E_H \frac{Z^2}{n_i^2} \right| = \frac{hc}{\lambda} \implies \left| E_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{25} \right) \right| = \frac{hc}{\lambda} \implies$$

$$\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{25} \right) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8}{13,6 * 1,6 \cdot 10^{-19} * 4 * 1013,74 \cdot 10^{-9}}$$

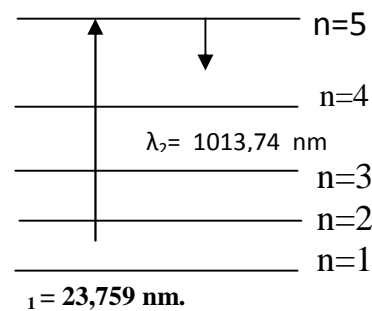
$n_f = 4$.

3- b) Nous procédons de la même manière que pour a) avec $\lambda_3 = 190,08 \text{ nm}$.

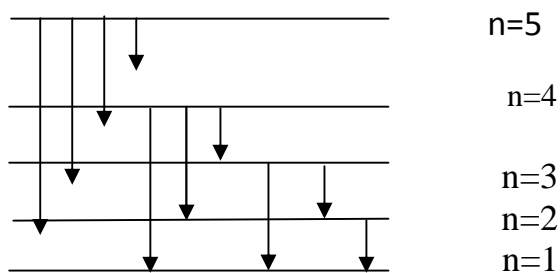
$$\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{25} \right) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} * 9 \cdot 10^{16}}{13,6 * 1,6 \cdot 10^{-19} * 4 * 190,08 \cdot 10^{-9}}$$

On trouve $n_f = 2,5$ qui ne correspond pas à un niveau d'énergie électronique ($n \in \mathbb{N}^*$)

Cette émission ne fait pas partie de celles de l'hydrogénoïde ${}^4_2\text{He}^+$



3- 10 raies d'émissions à partir de $n=5$



4- L'électron se trouve au niveau d'énergie $n=4$, son ionisation correspond à son départ à l'infini soit :

$$EI = E_f - E_i = E - E_4 = 0 - E_H \frac{Z^2}{4^2} = 3,4 \text{ eV.}$$

Exercice IV

L'hydrogène à l'état atomique est soumis à un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 12,1 V.

1- Quels sont les niveaux d'excitation possibles pour l'électron de l'hydrogène ?

2- Schématiser les émissions possibles à partir de ces niveaux excités et calculer les longueurs d'onde correspondantes.

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $E_H = -13,6 \text{ eV}$, $1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Correction :

Rque (Dans un accélérateur de particules, un champ électrique radiofréquence augmente la vitesse et donc l'énergie des électrons)

L'électron chargé et accéléré rayonne en émettant une énergie $E=qU= 12,1 \text{ eV}$.

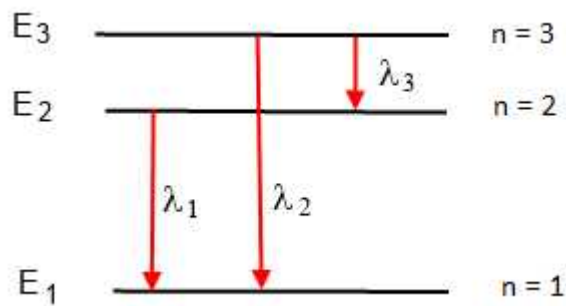
1- L'électron transite du niveau fondamental $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ vers un niveau supérieur $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$, cette

transition nécessite une énergie $\Delta E = E_n - E_1 = -\frac{13,6}{n^2} + 13,6 = 12,1 \text{ eV}$

Ceci donne $n^2 = 9$. Il y a alors excitation si l'énergie restituée est inférieure ou égale à 12,1 eV.

$\Delta E = E_1 - E_n \leq 12,1 \text{ eV}$ soit $n^2 \leq 9$ et alors les niveaux excités sont $n=2$ et $n=3$.

2-



Les longueurs d'onde des raies observées sont :

Calcul de λ_1 :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = |E_1 - E_2| = \left| E_H - \frac{E_H}{4} \right| = \left| \frac{3E_H}{4} \right| = \frac{3 \times 13,6}{4} \frac{hc}{1}$$

$$\lambda_1 = \frac{4hc}{3 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{4 \times 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{3 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 121,8 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 121,8 \text{ nm.}$$

Calcul de λ_2 :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = |E_1 - E_3| = \left| E_H - \frac{E_H}{9} \right| = \left| \frac{8E_H}{9} \right| = \frac{8 \times 13,6}{9} \frac{hc}{2}$$

$$\lambda_2 = \frac{9hc}{8 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{9 \times 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{8 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 102,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 102,7 \text{ nm.}$$

Calcul de λ_3 :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = |E_2 - E_3| = \left| \frac{E_H}{4} - \frac{E_H}{9} \right| = \left| \frac{5E_H}{36} \right| = \frac{5 \times 13,6}{36} \frac{hc}{3}$$

$$\lambda_3 = \frac{36hc}{5 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{36 \times 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{5 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 657,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 657,7 \text{ nm.}$$

Exercice V

1. Calculer la longueur d'onde associée à un proton dont l'énergie cinétique $E_c = 100 \text{ eV}$.
2. Déterminer la longueur d'onde associée à une voiture pesant 1250 kg et roulant à 100 km/h.
3. Conclure.

Correction :

1- Unités $E(\text{J})$, $m(\text{Kg})$, $v(\text{m/s})$ et λ en m.

$$E_c = 100 \text{ eV} = 100 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 160 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \text{ soit } v = 1,4 \cdot 10^5 \text{ m/s. et selon la relation de De Broglie } \lambda = \frac{h}{m v} = 2,866 \cdot 10^{-12} \text{ m. c'est une}$$

longueur d'onde décelable car supérieure à 10^{-14} m .

$$3- \text{ Pour la voiture } \lambda = \frac{h}{m v} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{1250 \times 27,77} = 1,9 \cdot 10^{-38} \text{ m. cette valeur n'a pas de sens}$$

physique tellement elle est petite, très inférieure à 10^{-14} m .

Cette théorie ne s'applique que sur les particules quantiques de l'ordre de l'Å et non sur les objets macroscopiques tel qu'une voiture (et de toute manière la voiture ne se déplace pas de manière ondulatoire)

Exercice VI

En appliquant le principe d'incertitude d'Heisenberg aux deux systèmes suivants, calculer l'incertitude sur la vitesse Δv :

1. d'un électron se déplaçant en ligne droite avec $\Delta x = 1 \text{ \AA}$.
2. d'une bille de masse 58g se déplaçant en ligne droite avec $\Delta x = 1 \text{ mm}$.
3. Conclure

Correction

1- L'électron se déplace suivant une ligne droite, on a :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2} \implies \Delta v \geq \frac{h}{2 m x}$$

$\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ et $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

$$\Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times 10^{-10}}$$

$$\Delta v \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s.}$$

L'incertitude sur la position étant connue avec précision de 10^{-10} m , à l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse est très importante.

2- Pour la bille de masse $m = 58 \text{ g} = 58 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}$ et $\Delta x = 1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$.

$$\Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 58 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3}}$$

$\Delta v \geq 1,82 \cdot 10^{-30} \text{ m/s}$. Cette incertitude est trop faible et donc non mesurable.

Le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

Conclusion : Nous ne pouvons pas mesurer en même temps la position et la vitesse d'une particule quantique. La vitesse étant connue avec précision, la position est définie avec une grande incertitude. On décrira alors sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

Exercice VII

1- En adoptant le modèle de Bohr, calculer le rayon r_1 de l'hydrogéoïde ${}_3\text{Li}^{2+}$ pris à l'état fondamental.

2- En appliquant la mécanique quantique, le mouvement de l'électron de l'hydrogéoïde ${}_3\text{Li}^{2+}$ à l'état fondamental est décrit par la fonction d'onde suivante :

$$= C \cdot \exp\left(\frac{-3r}{a_0}\right). \quad C \text{ est une constante.}$$

a- Donner l'expression mathématique de la densité radiale de probabilité de présence de l'électron de ${}_3\text{Li}^{2+}$ à l'état fondamental.

b- A quelle distance r_2 du noyau la densité de probabilité de présence de l'électron est-elle maximale ?

3- a - Comparer les valeurs des distances r_1 et r_2 obtenues par les deux modèles.

b- Conclure.

4- l'hydrogéoïde ${}_3\text{Li}^{2+}$ à l'état fondamental est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence $2,22 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$. Déterminer le niveau n qui sera occupé par l'électron dans ce cas.

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$, $E_H = -13,6 \text{ eV}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

Solution

1- $r = a_0 \cdot n^2 / Z$ $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $Z = 3$, $n = 1$, $r = 0,177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

2- a- $D(r) = \frac{dp}{dr} = \Psi^2 4f r^2 = 4\pi r^2 C^2 \exp(-6r/a_0)$

b- $D(r)$ est la densité de probabilité RADIALE

$D(r)$ est maximale quand la dérivée de $D(r)$ par rapport à $r = 0$; $D'(r) = 0$,

$$D'(r) = 4\pi C^2 [2r \exp(-6r/a_0) + r^2(-6/a_0) \exp(-6r/a_0)]$$

$$= 4\pi C^2 \exp(-6r/a_0) [2r - 6r^2/a_0] = 0 \text{ si } 2r - 6r^2/a_0 = 0$$

$$r = a_0/3 = 0,177 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{car } r = 0 \text{ n'a pas de sens physique l'électron ne peut pas être sur le noyau})$$

3) a- Les deux rayons sont égaux

b- Le résultat de la mécanique quantique confirme celui du modèle de Bohr

4) Il s'agit d'une absorption $\Delta E = E_f - E_i = E_n - E_1 = E_H \frac{Z^2}{n^2} - E_H \frac{Z^2}{1^2} = h\nu$

$$= -13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 9 \times \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) = 6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,22 \cdot 10^{16}$$

$$= 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 9 \times \left(\frac{1}{n^2} - 1\right) = 6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,22 \cdot 10^{16}$$

$$n=2$$

Exercice VIII

A)

a- Etablir la configuration électronique des espèces chimiques ${}^{16}_8\text{F}$, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, ${}^{48}_{22}\text{X}$, ${}^{46}_{22}\text{A}$, ${}^{85}_{37}\text{Rb}$ et ${}^{85}_{37}\text{Rb}^-$ à l'état fondamental.

b- Donner sous forme de cases quantiques la configuration de la couche de valence.

c- Préciser, en justifiant votre réponse, pour F, Cl, X et Rb le bloc, la période et le groupe.

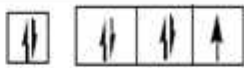
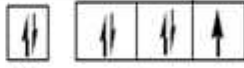
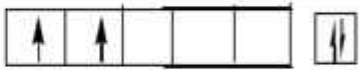
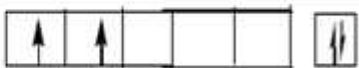


d- En justifiant votre réponse, classer par ordre de rayon atomique croissant puis par ordre d'énergie de 1ère ionisation croissante, les espèces : F, Cl, Rb et Rb^- .

B) Donner la structure électronique de la couche de valence des éléments suivants :

- Le premier métal alcalino-terreux
- L'halogène de la troisième période
- Le troisième et neuvième métal de transition

- Solution

A-

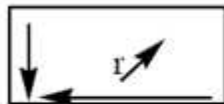
a) Configurations		b) Configuration de valence
	Configuration	Configuration de valence
${}_{9}^{19}\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	 $2s$ $2p$
${}_{17}^{35}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	 $3s$ $3p$
${}_{22}^{48}\text{X}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	 $3d$ $4s$
${}_{22}^{46}\text{A}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	 $3d$ $4s$
${}_{37}^{85}\text{Rb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	 $5s$
${}_{37}^{85}\text{Rb}^-$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$	 $5s$

c)

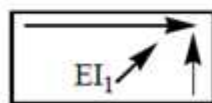
Espèce	Bloc + justification	Période + justification	Colonne + justification*
F	p, car on est en train de remplir les O.A. p.	2, car $n_{\max} = 2$	17, car : $\begin{matrix} \underline{2} & + & \underline{10} & + & \underline{5} \\ s & & d & & p \end{matrix}$
Cl	p, car on est en train de remplir les O.A. p.	3, car $n_{\max} = 3$	17, car : $\begin{matrix} \underline{2} & + & \underline{10} & + & \underline{5} \\ s & & d & & p \end{matrix}$
X	d, car on est en train de remplir les O.A. d.	4, car $n_{\max} = 4$	4, car : $\begin{matrix} \underline{2} & + & \underline{2} \\ s & & d \end{matrix}$
Rb	s, car on est en train de remplir les O.A. s.	5, car $n_{\max} = 5$	1, car : $\begin{matrix} \underline{1} \\ s \end{matrix}$

* le bloc s contient deux colonnes, le bloc p contient six colonnes et ils sont séparés par le bloc d qui contient dix colonnes.

d)



- * F et Cl appartiennent à la même colonne $\rightarrow I_F < I_{Cl}$
 - * Rb et Na appartiennent à la même colonne $\rightarrow I_{Rb} > I_{Na}$
 - * Na et Cl appartiennent à la même période $\rightarrow I_{Na} > I_{Cl}$
 - * comme $r = a_0 \cdot n^2 / Z^*$ et $Z^*(Rb^-) < Z^*(Rb)$ $\rightarrow I_{Rb^-} > I_{Rb}$
- Donc : $I_F < I_{Cl} < I_{Rb} < I_{Rb^-}$



EI_1 varie en sens inverse de celui de r , car plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à arracher.

d'où : $EI_1(Rb^-) < EI_1(Rb) < EI_1(Cl) < EI_1(F)$

B- Les alcalino-terreux appartiennent au deuxième groupe (colonne) du tableau périodique (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) de structure électronique externe ns^2 ,

- Le premier d'entre eux est le béryllium Be de couche externe $2s^2$.
- La colonne 17 est celle des halogènes de structure externe ns^2np^5 , l'halogène appartenant à la troisième période, $n_{\max} = 3$ de structure électronique de la couche externe $3s^23p^5$ est le chlore Cl.
- Le troisième et le quatrième métal de transition sont le vanadium V et le chrome Cr.

- Configuration de la couche externe V : $3d^34s^2$ Cr : $3d^54s^1$

Exercice IX

On considère un électron sur le niveau $n = 3$.

1- Quels sont les nombres quantiques qui peuvent être associés à cet électron ?

2- Préciser les orbitales atomiques associées aux différents états de cet électron en précisant la fonction d'onde associée Ψ_{nlm} .

Solution

1- n est le nombre quantique principal : $n \in \mathbb{N}^*$

l est le nombre quantique secondaire ou azimuthal : $0 \leq l \leq n-1$

m_l est le nombre quantique magnétique : $-l \leq m_l \leq l$

Ainsi, pour une valeur donnée de n on a n valeurs possibles de l et

n^2 valeurs possibles de m_l . On aura n^2 triplets (n, l, m_l) .

$n = 3$ $l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

$l = 1$ $m_l = -1, 0, 1$

$l = 0$ $m_l = 0$.

2- l'O.A. est notée s si $l = 0$, p si $l = 1$, d si $l = 2$ et f si $l = 3$.

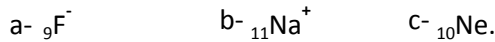
Donc : $(3, 2, -2) \Psi_{32-2}$, $(3, 2, -1) \Psi_{32-1}$, $(3, 2, 0) \Psi_{320}$, $(3, 2, 1) \Psi_{321}$ et $(3, 2, 2) \Psi_{322}$ correspondent aux O.A. 3d. ($3d_{x^2-y^2}$; $3d_z^2$; $3d_{xy}$; $3d_{xz}$; $3d_{yz}$).

$(3, 1, -1) \Psi_{31-1}$, $(3, 1, 0) \Psi_{310}$ et $(3, 1, 1) \Psi_{311}$ correspondent aux O.A. 3p.

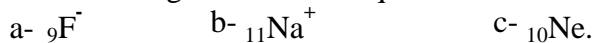
$(3, 0, 0) \Psi_{300}$ correspond à l'O.A. 3s.

Exercice X

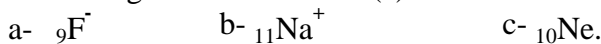
1- Ecrire les structures électroniques des ions et de l'atome suivants :



2- Déterminer la charge effective à laquelle est soumis un électron de la couche externe de :



3- Calculer l'énergie d'un électron $E(\)$ de la couche externe de chacune de ces espèces chimiques :



4- Comparer la stabilité S de ces électrons.

5- Pour ces trois espèces, comparer sans faire de calcul:

a- les rayons (r).

b- les énergies de première ionisation (EI).

Données : $E_{\text{H}} = -13,6 \text{ eV}$. Tableau des valeurs des constantes d'écran (j est l'électron qui fait écran sur l'électron i).

$i \backslash j$	1s	2s2p	3s3p
1s	0,31		
2s2p	0,85	0,35	
3s3p	1	0,85	0,35

Solution :



Les trois espèces sont iso-électroniques avec des charges $+Ze$ différentes des 3 noyaux.

2) Pour un électron de la couche externe, les électrons qui lui font écran sont 7 e de la couche 2s2p et 2 e 1s, soit :

a- Pour ${}_{9}\text{F}^-$, $Z^*(\text{F}^-) = Z - 7\sigma_{2s2p/2s2p} - 2\sigma_{1s/2s2p} = 9 - 7*0,35 - 2*0,85 = 4,85$

b- Pour ${}_{11}\text{Na}^+$, $Z^*(\text{Na}^+) = Z - 7\sigma_{2s2p/2s2p} - 2\sigma_{1s/2s2p} = 11 - 7*0,35 - 2*0,85 = 6,85$

c- Pour ${}_{10}\text{Ne}$, $Z^*(\text{Ne}) = Z - 7\sigma_{2s2p/2s2p} - 2\sigma_{1s/2s2p} = 10 - 7*0,35 - 2*0,85 = 5,85$

3) a- Pour ${}_{9}\text{F}^-$ $E(\) = E_{\text{H}} (Z_{2s2p}^*)^2/n^2 = -13,6 * (4,85)^2/2^2 = -79,97 \text{ eV}$

b- Pour ${}_{11}\text{Na}^+$ $E(\) = E_{\text{H}} (Z_{2s2p}^*)^2/n^2 = -13,6 * (6,85)^2/2^2 = -159,54 \text{ eV}$

c- Pour ${}_{10}\text{Ne}$, $E(\) = E_{\text{H}} (Z_{2s2p}^*)^2/n^2 = -13,6 * (5,85)^2/2^2 = -116,36 \text{ eV}$

4) Pour le même nombre d'électrons, Na^+ a la charge du noyau la plus élevée et attire le plus l'électron, La plus grande valeur d'énergie pour arracher un électron 2s2p est celle de Na^+ égale à +159,54 eV

L'électron de Na^+ est alors le plus stable soit :

$$S(\text{Na}^+) > S(\text{Ne}) > S(\text{F}^-)$$

5) a- La force d'attraction noyau – electron externe étant la plus élevée pour Na^+ et comme cette force varie en $1/r^2$ alors $r(\text{Na}^+) < r(\text{Ne}) < r(\text{F}^-)$

b- Pour meme raison que 4) $E_I(\text{Na}^+) > E_I(\text{Ne}) > E_I(\text{F}^-)$

Exercice XI

1- En appliquant l'approximation de Slater, calculer les énergies électroniques de l'atome du bore (${}_5\text{B}$) et de l'ion ${}_5\text{B}^+$.

2- En déduire l'énergie de première ionisation de B.

$$1- {}_5\text{B} \quad 1s^2 2s^2 2p^1 \quad E({}_5\text{B}) = 2E_{1s} + 3E_{2s2p} = 2E_H \frac{(Z_{1s}^*)^2}{1^2} + 3E_H \frac{(Z_{2s2p}^*)^2}{2^2}$$

$$Z_{1s}^* = 5 - 1\sigma_{1s/1s} = 5 - 0,31 = 4,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 5 - 2\sigma_{1s/2s2p} - 2\sigma_{2s2p/2s2p} = 5 - 2*0,85 - 2*0,35 = 2,6$$

$$E({}_5\text{B}) = -2*13,6*(4,69)^2 - 3*13,6*(2,6)^2/4 = - 667,24 \text{ eV.}$$

$$\text{Pour l'ion } {}_5\text{B}^+, 1s^2 2s^2 \quad E({}_5\text{B}^+) = 2E_{1s} + 2E_{2s2p} = 2E_H \frac{(Z_{1s}^*)^2}{1^2} + 2E_H \frac{(Z_{2s2p}^*)^2}{2^2}$$

$$Z_{1s}^* = 5 - 1\sigma_{1s/1s} = 5 - 0,31 = 4,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 5 - 2\sigma_{1s/2s2p} - 1\sigma_{2s2p/2s2p} = 5 - 2*0,85 - 1*0,35 = 2,95$$

$$E({}_5\text{B}^+) = -2*13,6*(4,69)^2 - 2*13,6*(2,95)^2/4 = - 657,47 \text{ eV.}$$

2- L'énergie de première ionisation E_{I_1} , on B $\text{B}^+ \leftarrow \text{B}$

$E_{I_1} = E(\text{B}^+) - E(\text{B}) = - 657,47 + 667,24 = 9,77 \text{ eV.}$ Cette énergie est positive car le système (ici l'é) a reçu de l'énergie pour quitter l'atome de Bore.

Exercice XII

1. Etablir la configuration électronique de ${}_{30}\text{Zn}$. Le zinc est-il un métal de transition ?
2. Donner la configuration électronique de l'ion Zn^{2+} .
- 3 Calculer les charges nucléaires effectives des électrons de valence de l'atome de Zn et de l'ion Zn^{2+} à l'aide du modèle de Slater.
4. Expliquer pourquoi la charge effective ressentie par un électron occupant une orbitale 3d est plus forte que celle d'un électron occupant une orbitale 4s. Prévoir, parmi les orbitales 3d et 4s, l'orbitale de rayon atomique le plus grand.

Solution :

1- Configuration électronique de ${}_{30}\text{Zn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Zn fait partie des métaux de transition qui sont des éléments du bloc d. Il s'agit des 38 éléments des périodes 4 à 7 et des groupes 3 à 12 en excluant les deux éléments le lutécium ${}_{71}\text{Lu}$ et le lawrencium ${}_{103}\text{Lr}$ qui sont respectivement un lanthanide et un actinide.

2- Configuration électronique de ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

3- Calcul de Z^* pour un électron de valence de Zn (un é de la 4s)

$$\begin{aligned} Z_{4s}^*(\text{Zn}) &= Z - 2\sigma_{1s/4s} - 8\sigma_{2s2p/4s} - 8\sigma_{3s3p/4s} - 10\sigma_{3d/4s} - 1\sigma_{4s/4s} \\ &= 30 - 2*1 - 8*1 - 8*0,85 - 10*0,85 - 1*0,35 = 4,35 \end{aligned}$$

Calcul de Z^* pour un électron de valence de Zn^{2+} (un é de la 3d)

$$\begin{aligned} Z_{3d}^*(\text{Zn}^{2+}) &= Z - 2\sigma_{1s/3d} - 8\sigma_{2s2p/3d} - 8\sigma_{3s3p/3d} - 9\sigma_{3d/3d} \\ &= 30 - 2*1 - 8*1 - 8*1 - 9*0,35 = 8,85 \end{aligned}$$

($E_{4s} < E_{3d}$, L'ionisation se fait toujours à partir du niveau n le plus grand)

- 5- Les électrons 3d font écran à l'électron 4s qui ressent une charge nucléaire Z^* plus petite que celle ressentie par un électron 3d. (Plus l'effet écran est grand plus petite est la charge nucléaire ressentie par l'électron).

Pour le rayon, nous avons $r = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$

$Z_{4s}^* = 4,35 < Z_{3d}^* = 8,85$ $\implies r(4s) > r(3d)$ en plus le rayon augmente en passant d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur.