

Corrigé de la série de TD N°4Exercice 1:

I) Calcul de l'énergie de l' e^- dans l'atome:

$$\text{on a: } E = W_{\text{ext}} + E_c \Rightarrow W_{\text{ext}} = E - E_c$$

$$\text{or: } E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{et: } E_c = \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2$$

$$\text{donc: } W_{\text{ext}} = h \frac{c}{\lambda} - \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2$$

$$\Rightarrow W_{\text{ext}} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{1,7 \cdot 10^{-10}} - \frac{1}{2} (9,1 \cdot 10^{-31})(2,1 \cdot 10^7)^2$$

$$= 11,23 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

$$W_{\text{ext}} = 11,23 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

II)-1) Calcul de l'énergie cinétique et de la vitesse de l' e^- émis par une radiation de 300nm:

$$E = W_{\text{ext}} + E_c$$

$$\text{or: } W_{\text{ext}} = 2,14 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow E_c = h \frac{c}{\lambda} - W_{\text{ext}}$$

$$= \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{300 \cdot 10^{-9}} - (2,14)(1,6 \cdot 10^{-19})$$

$$= 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J} - 1 -$$

$$E_c = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

* Calcul de la vitesse de l'e⁻:

$$E_c = \frac{1}{2} m_{e^-} \cdot v_{e^-}^2 \Rightarrow v_{e^-} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_c}{m_{e^-}}}$$

$$\Rightarrow v_{e^-} = \sqrt{\frac{2 (3,2 \cdot 10^{-19})}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = 8,386 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

$$v_{e^-} = 8,386 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

2). La fréquence seuil est la fréquence minimale pour que l'effet photoélectrique se produise, elle est liée au W_{ext} par:

$$W_{ext} = h \nu \Rightarrow \nu = \frac{W_{ext}}{h}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{2,14 (1,6 \cdot 10^{-19})}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 5,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = 5,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Donc l'effet photoélectrique ne sera plus observé pour des fréquences $\nu < 5,17 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$.

Exercice 2)

II) - 1) - Etat fondamental $\Rightarrow n_1 = 1$.

$$E_1 = -13,54 \text{ eV}$$

a) passer au 1^{er} état excité :

$$\text{donc : } \begin{cases} n_1 = 1 \\ n_2 = 2. \end{cases} \Rightarrow \Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_2 - E_1$$

$$\text{or : } E_n = -\frac{13,54}{n^2} \quad \text{donc : } E_2 = -\frac{13,54}{(2)^2} \text{ eV.}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{1 \rightarrow 2} = -\frac{13,54}{4} - (-13,54) = 10,155 \text{ eV}$$

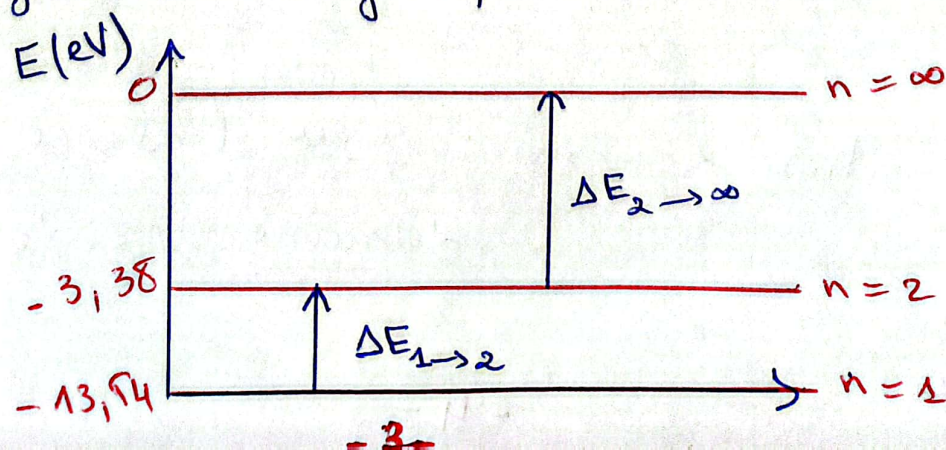
$$\boxed{\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 10,155 \text{ eV}}$$

b) Passer du 1^{er} état excité à l'état ionisé :

$$\begin{aligned} \text{donc : } \begin{cases} n_1 = 2 \\ n_2 = \infty. \end{cases} &\Rightarrow \Delta E_{2 \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_2 \\ &= 0 - E_2 = -\left(-\frac{13,54}{(2)^2}\right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E_{2 \rightarrow \infty} = 3,38 \text{ eV}}$$

2) - Diagramme énergétique de ces transitions :



3) Les longueurs d'onde correspondantes:

$$\text{on a : } \Delta E_{i \rightarrow f} = E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{i \rightarrow f}}.$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda_{i \rightarrow f} = \frac{h \cdot c}{\Delta E_{i \rightarrow f}}}$$

a) transition: $n_1 = 1 \longrightarrow n_2 = 2$.

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\Delta E_{1 \rightarrow 2}} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{(10,155 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19})} = 122,23$$

$$\boxed{\lambda_{1 \rightarrow 2} = 122,23 \text{ nm}}$$

b) transition: $n_1 = 2 \longrightarrow n_2 = \infty$

$$\lambda_{2 \rightarrow \infty} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{(3,38 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19})} = 367,23 \text{ nm}.$$

$$\boxed{\lambda_{2 \rightarrow \infty} = 367,23 \text{ nm}}$$

4) - La série et le domaine spectral :

a) transition $1 \longrightarrow 2$: série : de Lyman

domaine : UV

b) transition $2 \longrightarrow \infty$: série : Balmer

domaine : Visible.

Exercice 3).

1) Niveau d'excitation de l' e^- :

$$E_{\text{photon}} = 10,2 \text{ eV}$$

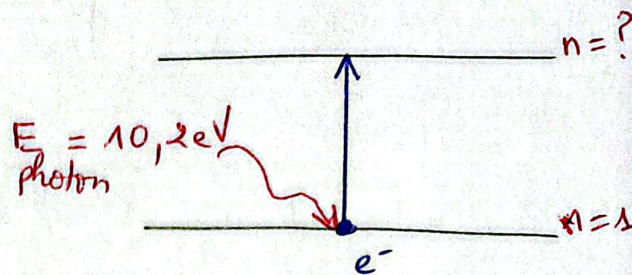
$$\text{on a : } E_{\text{photon}} = \Delta E_{1 \rightarrow n}$$

$$= E_n - E_1$$

$$\Rightarrow E_n = \Delta E_{1 \rightarrow n} + E_1 = 10,2 + \left(-\frac{13,6}{1^2}\right)$$

$$\Rightarrow E_n = -3,4 \text{ eV} = -\frac{13,6}{n^2}$$

$$\Rightarrow n^2 = 4 \Rightarrow \boxed{n = 2}$$



2) la raie, la série et le domaine:

on a : $n=1 \rightarrow n=2$: c'est la 1^{ère} raie de la série de Lyman (1^{ère} série).

Domaine : UV.

3) Énergie d'ionisation d'un atome (énergie de 1^{ère} ionisation notée E_i) est l'énergie qu'il faut fournir à cet atome pour arracher un électron du niveau fondamental.

$$E_i = \Delta E_{1 \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$$
$$= 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

4) - Calcul de la longueur d'onde et de l'énergie pour ${}_4\text{Be}^{3+}$:

$$Z = 4 :$$

⊙ Relation Ritz - Balmer: $\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$

or: $\begin{cases} n_1 = 1. \\ n_2 = 2. \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = (1,09 \cdot 10^7)(4)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = 13,08 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda = 7,645 \text{ nm}}$$

⊙ Energie du photon:

$$\text{on a : } E_{\text{photon}} = h \nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^8)}{(7,645 \cdot 10^{-9})} \\ = 259,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

$$\boxed{E_{\text{photon}} = 259,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

Exercice 4)

I) 1) Hypothèse de Louis De Brogli : A toute particule de masse m et animée d'une vitesse v , est associée à une onde de longueur d'onde λ , telle que : $\lambda = \frac{h}{m v}$

où :

$m v$: est la quantité de mouvement de la particule

h : est la constante de Planck.

Donc la particule représente un double aspect :
ondulatoire (rayonnement de longueur d'onde)
et corpusculaire (matière de masse m).

2) - Calcul de la longueur d'onde :

a) un e^- se déplaçant à $3 \cdot 10^4 \text{ m/s}$:

$$\lambda_{e^-} = \frac{h}{m_{e^-} \cdot v_{e^-}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{(9,11 \cdot 10^{-31})(3 \cdot 10^4)} = 0,24 \cdot 10^{-7}$$

$$\lambda_{e^-} = 240 \text{ Å}$$

$\lambda_{e^-} = 240 \text{ Å}$, la valeur décrit bien un système microscopique.

b) un proton accéléré par $U = 2,7 \cdot 10^5 \text{ V}$:

$$\text{on a : } E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = q \cdot U \Rightarrow m v = \sqrt{2 \cdot m \cdot q \cdot U}$$

$$\Rightarrow \lambda_p = \frac{h}{\sqrt{2 m \cdot q \cdot U}}$$

$$\lambda_p = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2(1,67 \cdot 10^{-27})(1,6 \cdot 10^{-19})(2,1 \cdot 10^5)}}$$

$$= 57,3 \cdot 10^{-15} \text{ m} = 57,3 \text{ fm}$$

$$\lambda_p = 57,3 \text{ fm}$$

(fm = femto)

$$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$$

la valeur λ_p décrit bien un système microscopique

c) une balle de golf de 100g et $v = 30 \text{ m/s}$:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{(100 \cdot 10^{-3})(30)} = 2,207 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

la valeur de λ est négligeable devant les dimensions de la balle (système macroscopique).

3) Conclusion : L'aspect ondulatoire est insignifiant à l'échelle macroscopique, par contre il est d'une importance capitale à l'échelle microscopique d'où la nécessité de prendre en considération le caractère ondulatoire des systèmes infiniment petits.

II) 1) - Calcul de l'incertitude sur la position selon le principe de Heisenberg : " Il est impossible de déterminer simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p_x d'une particule ".

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta p_x = m \cdot \Delta v \Rightarrow \Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta v}$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \quad m_{e-} = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad \Delta v = ?$$

*) Détermination de l'incertitude sur la vitesse : Δv .

$$\text{on a : } \Delta v = 0,01 \cdot v \quad \text{or : } v = ?$$

$$\text{on a : } E_c = \frac{1}{2} m_{e-} v^2 = e \cdot U.$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m_{e-}}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 (1,6 \cdot 10^{-19}) (2 \cdot 10^3)}{9,11 \cdot 10^{-31}}} = 2,65 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

$$v = 2,65 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot (0,01 \cdot v)}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2\pi (9,11 \cdot 10^{-31}) (0,01 \cdot 2,65 \cdot 10^7)}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq 4,37 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq 4,37 \text{ \AA}$$

l'incertitude sur la position Δx est très importante à l'échelle microscopique.

2) Calcul de l'incertitude sur la vitesse d'une bille de $m = 1 \text{ g}$:

$$\text{et : } \Delta x = 1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m.}$$

$$\text{donc : } \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta x}$$

$$\Rightarrow \Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2\pi (10^{-3}) (10^{-3})}$$

$$\Rightarrow \Delta v \geq 1,054 \cdot 10^{-28} \text{ m/s.}$$

cette incertitude est trop faible (non mesurable), le principe de Heisenberg n'a pas de sens à l'échelle macroscopique.

Conclusion: le principe d'incertitude de Heisenberg a des conséquences mesurables et importantes pour les particules microscopiques comme l' e^- , mais ses effets sont imperceptibles pour les objets macroscopiques comme la bille.

Exercice 5)

1) Les états quantiques de l'e⁻ et l'orbitale correspondante :

⊙ $(3, 2, 1, +\frac{1}{2})$: $n=3$, $l=2$, $m=1$, $s=+\frac{1}{2}$

l'orbitale est : 3d

⊙ $(5, 3, -2, +\frac{1}{2})$: $n=5$, $l=3$, $m=-2$, $s=+\frac{1}{2}$

l'orbitale est 5f.

⊙ $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$: $n=2$, $l=1$, $m=-1$, $s=-\frac{1}{2}$

l'orbitale est : 2p

⊙ Les autres états sont impossibles ou non existants :

$(2, 2, 2, +\frac{1}{2})$: $n=2$, $l=\cancel{2}$, $m=2$, $s=+\frac{1}{2}$

$(4, 0, -1, -\frac{1}{2})$: $n=4$, $l=0$, $m=\cancel{-1}$, $s=-\frac{1}{2}$

$(1, 0, 0, -1)$: $n=1$, $l=0$, $m=0$, $s=\cancel{-1}$

2) Les états quantiques des e⁻ :

2s² : $\begin{array}{|c|} \hline 0 \\ \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$ $n=2$
 $l=0$
 $m=0$
 $s=+\frac{1}{2}$

5d¹ : $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \hline \uparrow & & & & \\ \hline \end{array}$ $(5, 2, -2, +\frac{1}{2})$

3p³ : $\begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(3, 1, +1, +\frac{1}{2})$
 $(3, 1, -1, +\frac{1}{2})$
 $(3, 1, 0, +\frac{1}{2})$

4f¹ : $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline -3 & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & +3 \\ \hline \uparrow & & & & & & \\ \hline \end{array}$ $(4, 3, -3, +\frac{1}{2})$

3) - les états excités, impossibles et fondamentaux :

a) $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^1 \rightarrow$ Etat fondamental

b) $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 3d^2 \rightarrow$ Etat excité.

c) $1s^2. 2s^2. 2p^6. 3s^2. 3p^6. 4s^2. 3d^{10}. 3f^1 \rightarrow$ état impossible.

Exercice 6).

I) Combien d' e^- au max peuvent contenir les orbitales s, p et d :

sous-couche s : $\boxed{\uparrow\downarrow}$ 2 max.

" p : $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$ 6 max.

" d : $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$ 10 max.

II) a) Règle de Klechkowski : le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $(n+l)$. A égalité, on remplit les orbitales de (n) le plus faible en premier. On aura, donc :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, -----

b) Règle de Hund (règle de spin maximal).

lorsqu'on dispose d'orbitales atomiques de même énergie, on occupe le maximum d'orbitales atomiques en mettant un seul e^- dans chaque case quantique, les spins étant parallèles, avant de commencer à faire des paires d' e^- à spins antiparallèles ($\uparrow\downarrow$) dans une même case.

c) Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux e^- ne peuvent avoir leur 4 nombres quantiques (n, l, m, m_s) identiques

III) - 1) 2) 3)

Element	- Configuration électronique. - Cases quantiques	e^- célibataires	e^- Cœur	e^- Valeur
$1H$	$1s^2 \uparrow$	1	0	1
$4Be$	$1s^2 / 2s^2 : [He]_2 2s^2 \uparrow \downarrow$	0	2	2
$7N$	$1s^2 / 2s^2 . 2p^3 : [He]_2 2s^2 . 2p^3$ $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	2	5
$8O$	$1s^2 / 2s^2 . 2p^4 : [He]_2 2s^2 . 2p^4$ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	2	2	6
$13Al$	$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 / 3s^2 . 3p^1 : [Ne]_{10} 3s^2 . 3p^1$ $\uparrow \downarrow \uparrow \square \square$	1	10	3
$14Si$	$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 / 3s^2 3p^2 : [Ne]_{10} 3s^2 . 3p^2$ $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \square$	2	10	4
$16S$	$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 / 3s^2 . 3p^4 : [Ne]_{10} 3s^2 . 3p^4$ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	2	10	6
$26Fe$	$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 . 3s^2 3p^6 / 4s^2 . 3d^6$ $[Ar]_{18} 4s^2 . 3d^6 \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	4	18	8
$30Zn$	$1s^2 . 2s^2 . 2p^6 . 3s^2 . 3p^6 / 4s^2 . 3d^{10}$ $[Ar]_{18} 4s^2 . 3d^{10} \uparrow \downarrow$	0	18	2

4) - Calcul de la charge effective :

$${}_{30}\text{Zn} : (1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(4s^2)(3d^{10})$$

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij}$$

$$\begin{aligned} Z_{4s}^* &= Z - [1(0,35) + 10(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)] \\ &= 4,35 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{3d}^* &= Z - [9(0,35) + 8(1) + 8(1) + 2(1)] \\ &= 8,85 \end{aligned}$$

5) - En cas d'ionisation, expliquer pourquoi les e^- 4s partent avant 3d :

Les e^- sur l'orbitale 4s subissent un effet d'écran plus important que les e^- de l'orbitale 3d. La force qui les retient est donc plus faible que celle des e^- de l'orbitale 3d ; ceci explique pourquoi en cas d'ionisation, les e^- 4s partent avant les e^- 3d.