

Corrigé TD Application N°4

Exercice 1

1. Quelle sera l'énergie d'un électron expulsé :

$$\lambda_{\text{photon}} = 2537 \text{ \AA} = 2537 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

$$E_0 \text{ (énergie de seuil = travail d'extraction } W) = 2,3 \text{ eV} = 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ Joule.}$$

$$E_{\text{photon}} = E_0 + E_c \rightarrow E_c = E_{\text{photon}} - E_0 = \frac{hc}{\lambda} - E_0 \rightarrow E_c = 4,165 \cdot 10^{-19} \text{ Joule} = 2,6 \text{ eV.}$$

2. Quelle sera la nature de cette énergie ?

C'est E_c et elle correspond à l'énergie acquise par un électron lorsqu'il est éjecté.

3. Déterminer la vitesse maximale des électrons émis.

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow v = \left(\frac{2E_c}{m} \right)^{1/2} \rightarrow v = 956307 \text{ m.s}^{-1}.$$

Exercice 2

1. Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence ν_0 (ou à la longueur d'onde λ_0) de la radiation fournissant l'énergie E_0 égale au travail d'extraction W_{ext} d'un électron :

$$E_0 = W_{\text{ext}} = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Où

h : la constante de Planck,

c : la vitesse de la lumière dans le vide.

Il y a photoémission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie $E > E_0$. Si cette radiation

a pour longueur d'onde λ : $E_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$

L'effet photoélectrique est observé si :

$$h \frac{c}{\lambda} > h \frac{c}{\lambda_0}$$

Soit : $\lambda < \lambda_0$ donc pour le lithium : $\lambda < 5200 \text{ \AA}$

Ou bien

Le seuil photoélectrique $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA}$ correspond à l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron.

L'émission d'électrons se produit lorsque :

- $\lambda < \lambda_0$ (énergie du photon > travail d'extraction)
- $\lambda > \lambda_0$: pas d'émission

Réponse : Le lithium émet des électrons pour $\lambda < 5200 \text{ \AA}$

2. Calcul du travail d'extraction W_{ext} pour ce métal ; l'exprimer en eV

$$\text{On a : } W_{\text{ext}} = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Application numérique : $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA} = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{ext}} = h \frac{c}{\lambda_0} = 6,62 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{5200 \cdot 10^{-10}} = 3,819 \cdot 10^{-19}$$

$$W_{\text{ext}} = 3,819 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$W_{\text{ext}} = \frac{3,819 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,387$$

$$W_{\text{ext}} (\text{eV}) = 2,387 \text{ eV}$$

3. Énergie et vitesse pour $\lambda = 4500 \text{ \AA}$

L'énergie cinétique E_c de chaque électron sortant du métal est la différence entre l'énergie fournie par la radiation et le travail d'extraction W_{ext} .

$$E_c = E - W_{\text{ext}} = h.c \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow v = \sqrt{(2E_c / m_e)}$$

v ne dépend que de E_c , et donc de la fréquence ν de la radiation incidente.

Application numérique :

$$\lambda = 4500 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$E_c = (6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8) \times \left(\left(\frac{1}{4500 \cdot 10^{-10}} \right) - \left(\frac{1}{5200 \cdot 10^{-10}} \right) \right) = 5,941 \times 10^{-20}$$

$$E_c \approx 5,941 \times 10^{-20} \text{ J} = 0,371 \text{ eV}$$

$$v = \sqrt{(2 \times 5,941 \times 10^{-20} / 9,11 \times 10^{-31})} = 3,611 \times 10^5$$

$$v = 3,611 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 3

1. Détermination des valeurs de n , Z et λ_3

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{(n+1)^2} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \quad (3)$$

Le rapport de (1)/(2), donne :

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{(n+1)^2} \right) \Rightarrow \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} = \frac{n+1}{n} \rightarrow n = 2$$

En remplaçant n dans l'équation (1) $\rightarrow Z = \sqrt{\frac{n^2}{\lambda_1 R_H}} = 11$

En remplaçant les valeurs de n et Z dans l'équation (1) $\rightarrow \lambda_3 = 15,4978 \text{ nm}$.

2. Identification de l'ion hydrogénoïde ${}_Z\text{X}^{+(Z-1)}$: $Z=11 \rightarrow$ L'élément est Na^{10+} .

3. La relation reliant la fréquence de cet ion hydrogénoïde avec celle de l'hydrogène lors d'une transition de (n+2) vers (n).

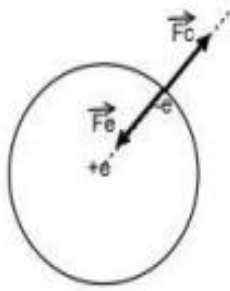
$$\frac{1}{\lambda_H} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \quad \text{Pour l'hydrogène.}$$

$$\frac{1}{\lambda_H} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \quad \text{Pour le } \text{Na}^{10+}.$$

$$\begin{aligned} \text{On a : } \nu_H &= h \frac{c}{\lambda_H} = C \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \\ \text{Et } \nu_{\text{Na}^{10+}} &= h \frac{c}{\lambda_{\text{Na}^{10+}}} = C \cdot R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{On a : } \nu_H &= h \frac{c}{\lambda_H} = C \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \\ \text{Et } \nu_{\text{Na}^{10+}} &= h \frac{c}{\lambda_{\text{Na}^{10+}}} = C \cdot R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+2)^2} \right) \end{aligned}} \right\} \nu_{\text{Na}^{10+}} = Z^2 \cdot \nu_H \rightarrow \nu_H = \frac{\nu_{\text{Na}^{10+}}}{Z^2}$$

4- Démonstration des formules de Bohr qui expriment :

a- Le rayon de l'orbite (r_n)



La force électrique exercée sur l'électron de l'atome d'hydrogène

$$F_e = k \frac{q_1 q_2}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$$

avec ϵ_0 : perméabilité du vide

La force centrifuge va empêcher l'électron de tomber sur le noyau

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

m : masse de l'électron et v : sa vitesse autour du noyau

$$|F_e| = |F_c| \Rightarrow \frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{ke^2}{r} \dots\dots(1)$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \text{ (postulat de Bohr)} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \dots\dots(2)$$

Je remplace (2) dans (1), on trouve :

$$r = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} \right) n^2$$

On pose $\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} = a_0$: rayon de la première orbite de l'atome H

$r_n = a_0 \cdot n^2$: rayon de $n^{\text{ième}}$ orbite de l'atome H.

$$a_0 = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{4 \cdot (3,14)^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 9 \cdot 10^9 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA} \Rightarrow r_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ (\AA)}$$

b- L'énergie (E_n)

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$$

- Énergie cinétique : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$, mais $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$ (voir (1))

on déduit que :

$$E_c = \frac{ke^2}{2r}$$

- Énergie potentielle : c'est l'énergie nécessaire pour ramener une particule (électron) de l'infini à une distance (r) du noyau.

$$E_p = \int_{\infty}^r -F_e dr = \int_{\infty}^r \frac{ke^2}{r^2} dr$$

$$E_p = -\frac{ke^2}{r}$$

$$E_T = E_c + E_p \Rightarrow E = -\frac{ke^2}{2r} \text{ mais } r = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} \right) n^2$$

On déduit que :

$$E = \left(-\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2}$$

On pose $-\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} = E_H$: énergie de la première orbite ($n=1$) de l'atome H.

$E_n = \frac{E_H}{n^2}$: énergie de l'électron sur la $n^{\text{ième}}$ orbite de l'atome d'hydrogène.

Le calcul de E_H donne : $E_H = -21,736 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV} \Rightarrow E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$

C- pour les ions hydrogénoides

Les ions hydrogénoïdes sont les ions qui comportent un seul électron, mais un nombre de protons $Z > 1$

Exemples : ${}^2\text{He}^+$; ${}^3\text{Li}^{2+}$; ${}^4\text{Be}^{3+}$

La force électrique devient : $F_e = \frac{-kZe^2}{r^2}$

Ce qui conduit à :

$$r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} = 0,53 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ (Å)}$$

$$E_n = E_H \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_{\text{inf}}^2} - \frac{1}{n_{\text{sup}}^2} \right) \cdot Z^2 \text{ (formule de Balmer)}$$

5- Le rayon de l'orbite au niveau ($n=2$):

$$r = a_0 \cdot n^2 / Z \rightarrow r_2 = 0,53 \cdot (2^2) / 11 = 0,1927 \text{ Å}$$

Exercice 4

a- n , l , m et s (Définition: voir le cours).

b- Les règles de remplissage électronique sont :

- Règle de stabilité : les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
- Règle de Pauli : principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
- Règle de Hund : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.
- Règle de Klechkowski : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de $(n + l)$ croissant. Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première

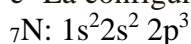
c- les nombres de cases quantiques dans la couche $n=3$

n	l	m	s
3	2	-2 -1 0 1 2 □ □ □ □ □	(+/-) 1/2
	1	-1 0 1 □ □ □	(+/-) 1/2
	0	0 □	(+/-) 1/2

d- Les 4 nombres quantiques pour chaque état :

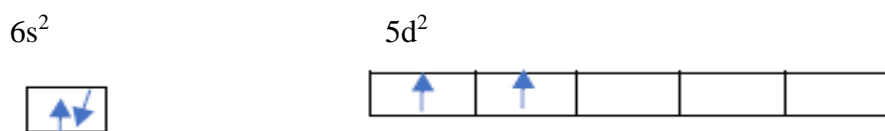
état	n	l	m	s
2s	2	0	0	(+/-) 1/2
3p	3	1	-1, 0, 1	(+/-) 1/2
4f	4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	(+/-) 1/2
5d	5	2	-2, -1, 0, 1, 2	(+/-) 1/2

e- La configuration électronique des éléments



$_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
 $_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 $_{22}\text{Ti}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
 $_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$
 $_{52}\text{Te}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$
 $_{72}\text{Hf}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$

f- La couche de valence du Hf est la dernière sous-couche c'est-à-dire c'est $6s^2 5d^2$



$n=6, l=0, m=0$ et $s=+1/2$
 $n=6, l=0, m=0$ et $s=-1/2$

$n=5, l=2, m=-2$ et $s=+1/2$
 $n=5, l=2, m=-1$ et $s=+1/2$

Exercice 5

I. Configurations électroniques, cases quantiques et nombres quantiques des électrons célibataires

1) $_{17}\text{Cl}$ ($Z = 17$)

Configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Couche externe ($n=3$) $3s^2 3p^5$

Cases quantiques :

$3s : [\uparrow\downarrow]$

$3p : [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow] \quad (3p^5 \rightarrow 1 \text{ électron célibataire})$

Nombre d'électrons célibataires : 1

Nombres quantiques pour l'électron célibataire : $n = 3, l = 1$ (p), $m = +1, s = +1/2$

2) $_{11}\text{Na}$ ($Z = 11$)

Configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Couche externe : $3s^1$

Cases quantiques : $[\uparrow]$

Nombre d'électrons célibataires : 1

Nombres quantiques : $n = 3, l = 0$ (s), $m = 0, s = +1/2$

3) $_{20}\text{Ca}$ ($Z = 20$)

Configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Couche externe : $4s^2$

Cases quantiques : $[\uparrow\downarrow]$ (tous appariés)

Electrons célibataires : 0 (aucun)

4) $^{20}\text{Ca}^{2+}$

Configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (élimination des 4s) \Rightarrow gaz noble [Ar]

Couche externe : $3s^2 3p^6$

Cases quantiques :

3s : $[\uparrow\downarrow]$

3p : $[\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow]$

Electrons célibataires : 0 (configuration fermée)

5) ^{26}Fe ($Z = 26$)

Configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

Remplissage de $3d^6$ (5 orbitales d) selon Hund : on place d'abord 1 électron dans chaque orbitale (5 électrons), puis le 6e vient apparié dans une orbitale.

Cases quantique (orbitales d : $m = -2, -1, 0, +1, +2$) : $[\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow]$

Electrons célibataires : 4 électrons

Nombres quantiques pour les 4 électrons célibataires : $n = 3, l = 2$ (d), $m = -1, 0, +1, +2, s = +1/2$

- $n=3, l=2, m=-1, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=0, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=+1, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=+2, s=+1/2$

6) $^{26}\text{Fe}^{2+}$

Configuration : retirer d'abord les électrons 4s $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 \Rightarrow [\text{Ar}] 3d^6$

Dans l'état libre (haut spin) $3d^6$ donne encore 4 électrons célibataires (comme pour Fe neutre sans les 4s).

Case quantique $3d^6$: $[\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow]$

Nombres quantiques : $n = 3, l = 2, m = -1, 0, +1, +2, s = +1/2$

- $n=3, l=2, m=-1, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=0, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=+1, s=+1/2$
- $n=3, l=2, m=+2, s=+1/2$

7) $^{17}\text{Cl}^-$

Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$ (ajout d'un électron)

Electrons célibataires : 0 (configuration fermée)

II. Règles de Slater pour l'atome d'azote ($Z = 7$)

Rappels des règles de Slater pour un électron considéré :

- Electrons dans la même couche (même n) : chaque autre électron contribue 0,35 (sauf pour 1s où l'autre 1s contribue 0,30).

- Electrons dans la couche n-1 : chaque électron contribue 0,85.

- Electrons dans les couches n-2 ou plus intérieures : chaque électron contribue 1,00.

Les règles de Slater permettent de calculer la constante d'écran σ et le numéro atomique effectif $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$.

L'énergie d'un électron est donnée par la formule :

$$E_n = -13,6 \times (Z_{\text{eff}})^2 / n^2 \quad (\text{en eV})$$

Configuration électronique de l'azote ${}^7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$

On considère les groupes : 1s, (2s, 2p).

1) Groupe n=1 (1s)

Pour un électron 1s, l'autre électron 1s contribue 0,30.

$$\sigma(1s) = 0,30$$

$$Z_{\text{eff}}(1s) = Z - \sigma = 7 - 0,30 = 6,70$$

$$E_n = -13,6 \times (Z_{\text{eff}})^2 / n^2$$

$$\text{Pour } 1s (n=1) : E_{1s} = -13,6 \times (6,70)^2 / 1^2 = -610,504$$

$$E_{1s} = -610,504 \text{ eV}$$

$$\text{En joules: } E_{1s} = -610,504 \times 1,6 \cdot 10^{-19} = -9,768 \cdot 10^{-17}$$

$$E_{1s} = -9,768 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

2) Groupe n=2 (2s, 2p)

Nombre d'électrons dans n=2 : 5 ($2s^2 2p^3$). En retirant l'électron considéré il reste 4 électrons dans la même couche, chacun contribue 0,35 :

$$\sigma(2s, 2p) = 4 \times 0,35 = 1,40$$

Les électrons de la couche n=1 (2 électrons 1s) contribuent chacun 0,85 :

$$\sigma(1s) \ 2 \times 0,85 = 1,70$$

$$\sigma(n=2) = 1,40 + 1,70 = 3,10$$

$$Z_{\text{eff}}(2s, 2p) = 7 - 3,10 = 3,90$$

$$\text{Energie } (n=2) : E_{(2s, 2p)} = -13,6 \times (3,90)^2 / 2^2 = -51,714$$

$$E_{(2s, 2p)} = -51,714 \text{ eV}$$

$$\text{En joules: } E_{(2s, 2p)} = -51,714 \text{ eV} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = -8,274 \cdot 10^{-18}$$

$$E_{(2s, 2p)} = -8,274 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$