

## Corrigé du TD Q1

### Description quantique de l'atome : Orbitales Atomiques (OA)

#### QCM DE COURS

- 1/ Faux : seulement un triplet ( $n, l, m_l$ )
- 2/ Faux : si  $l = 2$  définit bien une OA d, il faut néanmoins que  $n > l$ .
- 3/ Vrai : elle est négative et quatre fois plus grande en valeur absolue car proportionnelle à  $Z^2$ .
- 4/ Vrai : un plan nodal perpendiculaire à l'axe de l'OA, et une surface nodale radiale (contrairement aux 2p).
- 5/ Faux : elles sont soit symétriques, soit antisymétriques par rapport aux plans (xOy), (xOz) et (yOz).
- 6/ Vrai : c'est un atome polyélectronique, donc l'énergie d'un électron dépend de  $n$  et de  $l$ .
- 7/ Faux (si l'électronégativité augmente, l'énergie des OA de valence diminue).
- 8/ Vrai (OA plus diffuse car appartient à une couche électronique plus externe).
- 9/ Vrai (son rayon atomique est plus réduit).

#### EXERCICES DE COMPETENCES

##### EXERCICE 1 (\*\*): PROPRIETES DES OA

1/  $R_{1s} < R_{2s}$  et  $R_{2p}$  ( $R_{OA}$  augmente avec  $n$  : sous-couches de plus en plus externes). De plus, seule la 2s a une surface nodale radiale. Donc :  $a \mapsto 1s$ ,  $b \mapsto 2p$  et  $c \mapsto 2s$ .

2/ Cette aire est  $\mathcal{A} = \int_{a_0}^{2a_0} D_r(r) dr = \int_{a_0}^{2a_0} dP_r$  : probabilité de trouver un électron décrit par l'OA 1s entre les rayons  $r_1 = a_0$  et  $r_2 = 2a_0$ .

3/ La densité de probabilité de présence radiale d'une 3d (quelle qu'elle soit) a une allure proche de celle des OA 2p et 1s (pas de sphère nodale radiale), à ceci près que le rayon de l'OA, maximum local de la courbe, sera atteint pour  $r > R_{2p}$  (couche  $n = 3$  plus externe).

4.a/  $\chi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$

4.b/  $D_r(r) = r^2 |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2$ . D'après l'expression de la 2s, qui ne dépend pas de  $(\theta, \varphi)$  :

$$\mathcal{R}_{n,l}(r) = K \times \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad \text{d'où :} \quad \boxed{D_r(r) = cte \times r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

4.c/ Maximum global donc local de densité de probabilité de présence :  $\frac{dD_r}{dr} = 0$ . A l'aide d'une calculatrice formelle ou par le calcul, on trouve les racines :  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = (3 - \sqrt{5})a_0$ ,  $r_3 = 2a_0$ ,  $r_4 = (3 + \sqrt{5})a_0$ . En prenant les valeurs de  $D_r$  en ces points, on trouve que le maximum absolu est atteint en  $R_{2s} = (3 + \sqrt{5})a_0$ , soit  $R_{2s} \approx 5,24 a_0 \approx 277 \text{ pm}$ .

4.d/  $D_r = 0$  et  $r \neq 0$  caractérisent ces surfaces. Soit une sphère nodale :  $\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) = 0 \Leftrightarrow r = 2a_0$ .

5/ 2s et  $2p_z$  :  $E_2 = \frac{-13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}$        $3d_{x^2-y^2}$  :  $E_3 = \frac{-13,6}{3^2} = -1,5 \text{ eV}$

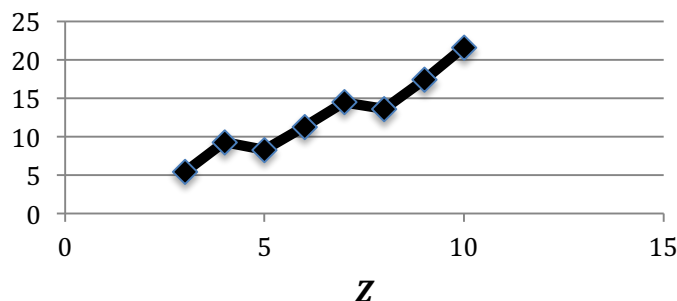
6/ 1s : cf. cours ; symétrie sphérique

$2p_z$  : cf. cours ; symétrie cylindrique (ou de révolution) autour de (Oz), antisymétrie par rapport à (xOy)

$3d_{x^2-y^2}$  : cf. cours ; symétrie par rapport à (xOz) et (yOz) ; symétrie par rapport à O...

**EXERCICE 2 (\*) : ENERGIE D'IONISATION ET RAYON DES ATOMES**

Elément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Config.	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$

**EI (eV)**

3/  $R$  décroît globalement car la charge effective  $Z^*$  vue par les électrons de valence  $2s$  ou  $2p$  croît ( $Z$  croît plus vite que la constante d'écran des autres électrons de la couche L) :  $R = n^2 a_0 / Z^* = 4a_0 / Z^*$ .

4/  $EI$  croît globalement car  $Z^*$  croît, ainsi que l'électronégativité. Anomalies : B (électron  $2p$  facile à ioniser car donne une configuration à sous-couches totalement remplies) et O (idem car donne une sous-couche  $2p$  à moitié remplie).

**EXERCICE 3 (\*) : EVOLUTION DES PROPRIETES ATOMIQUES DES HALOGENES**

$$1/ R_{n,l} = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

2/ Dans une colonne, les OA de valence sont de plus en plus diffuses ( $n$  augmente et  $Z^*$  ne varie pas trop). Le rayon atomique et la polarisabilité (« taille de l'atome ») augmentent donc, tout comme l'énergie des OA, dont les électrons sont moins liés au noyau.

3/ L'ion chlorure est plus polarisable que l'atome de chlore car davantage chargé (un électron supplémentaire dans la couche de valence, plus diffuse car  $Z^*$  diminue). Au contraire, Ag est plus polarisable que  $Ag^+$  pour la raison inverse.

**EXERCICES DE REFLEXION****EXERCICE 4 (\*\*\*) : ORBITALES DE SLATER**

1/  $N$  : constante de normalisation pour obtenir une intégrale de 1 sur tout l'espace de la densité de probabilité de présence associée.

$Z^*$  : charge effective ressentie par un électron de valence (les sous-couches inférieures étant remplies).

2/  $\mathcal{R}(r)$  dépend (explicitement) du nombre quantique principal  $n$  et du nombre quantique azimutal  $l$  (implicitement *via*  $Z^*$ ).

$$3/ D_r(r) = r^2 |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2$$

4/ Le rayon de l'OA est caractérisé par :  $\frac{dD_r}{dr} = 0$  et  $r \neq 0$  soit :  $\frac{d\left[\left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n} \exp\left(-2\frac{Z^* r}{na_0}\right)\right]}{dr} = 0$  qui se développe en :

$$\left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n-1} \exp\left(-2\frac{Z^* r}{na_0}\right) \left[\frac{2n}{a_0} - \frac{r}{a_0} \cdot \frac{2Z^*}{na_0}\right] = 0 \Leftrightarrow \left[n - \frac{Z^*}{na_0} r\right] = 0$$

Cela conduit au résultat annoncé. Le rayon de l'orbitale croît avec  $n$  comme prévu, et croît avec  $1/Z^*$  donc avec  $n$  et  $l$ , plus l'électron est écranté par les électrons plus internes.

5/ Pour les électrons  $3p$  ( $n = 3$ ,  $Z = 17$ ), on trouve, grâce à l'expression précédente,  $Z^* \approx 6,1$ . La constante d'écran de ces électrons de valence vaut :  $\sigma = Z - Z^* \approx 10,9$ .

6/ Les électrons des couches plus externes ( $n' > n$ ) ont une densité de probabilité de présence assez faible et quasi-négligeable aux rayons où la densité de présence des électrons  $np$  est importante par le rayon d'une

orbitale  $np$  est plus petit que celui des orbitales de la couche  $n'$ . Ces derniers n'écrantent donc quasiment pas la charge du noyau vue par les électrons  $np$ .

- 7/ - écrantage des deux électrons  $1s$  :  $\sigma_{1s} = 1$  ;  
 - écrantage des huit électrons  $2s$  et  $2p$  :  $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = 0,85$  ;  
 - écrantage des six autres électrons  $3s$  et  $3p$  :  $\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = 0,35$

D'où  $\sigma = 2\sigma_{1s} + 2\sigma_{2s} + 6\sigma_{2p} + 2\sigma_{3s} + 4\sigma_{3p} = 10,9$ , ce qu'il fallait retrouver. Ces règles sont donc fiables.

8/ Pour les électrons de valence  $2p$  du fluor, on trouve  $\sigma = 2 \times 0,85 + 6 \times 0,35 = 3,8$  d'où  $Z^* = 5,2$  et  $\frac{2^2}{Z^*} \approx 0,77$ . Pour les électrons de valence  $3p$  du phosphore, on trouve  $\sigma = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 4 \times 0,35 = 10,2$  d'où  $Z^* = 4,8$  et  $\frac{3^2}{Z^*} \approx 1,9$ . Le rayon atomique (ou des électrons de valence) du phosphore (100 pm) est donc qualitativement beaucoup plus important que celui du fluor (41 pm). On notera que la formule de Slater marche encore à merveille. Ça se complique dès que  $n = 4$ ...

### EXERCICE 5 (\*\*\*) : LOI DE MOSELEY

1/ L'énergie de l'électron dans la couche L ( $n = 2$ ) est :  $E(2) = -\frac{13,6 \cdot (Z^*)^2}{2^2}$  eV et son énergie quand il retombe dans la couche K ( $n = 1$ ) est :  $E(1) = -\frac{13,6 \cdot (Z^*)^2}{1^2}$  eV, d'où un transfert d'énergie radiative :  $\Delta E = E(2) - E(1)$  soit :  $\Delta E \approx 10,2 \cdot (Z^*)^2$  eV soit :  $\Delta E \approx 10,2 \cdot e \cdot (Z^*)^2$  J

2/ Or,  $E_{\text{photon émis}} = h\nu = \Delta E$  d'où :  $10,2 \cdot e \cdot (Z^*)^2 \approx h\nu$  et :  $Z^* \approx \sqrt{\frac{h}{10,2 e}} \cdot \sqrt{\nu}$  (unités SI).

Or, l'électron, qui retombe dans l'OA  $1s$ , n'est écranté au final que par l'autre électron  $1s$ , soit  $\sigma \approx 1$  (approximation grossière, cf. exercice 4). Donc :  $Z^* \approx Z - 1$ , d'où  $Z \approx 1 + \sqrt{\frac{h}{10,2 e}} \cdot \sqrt{\nu}$ . Numériquement, on retrouve exactement la formule de Moseley... qui est donc une approximation à quelques unités près de  $Z$  (ne pas lui donner trop de précision !)

3/  $\nu = \frac{c}{\lambda} \approx 1,805 \times 10^{18}$  Hz. On trouve  $Z \approx 28 \pm 1$  ou 2. Cela peut donc correspondre au nickel, au cobalt, au cuivre voire au fer ou au zinc...