

TD Q1**Description quantique de l'atome : Orbitales Atomiques (OA)**

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Interpréter $ \psi ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point, et le relier à la densité de charge (Q11)	Exos <u>1,5</u>
Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique, en fonction du nombre quantique principal n (Q12)	Exo <u>1</u>
Dessiner la représentation conventionnelle ou reconnaître l'allure des OA de type s, p, d (Q13)	Exos <u>1</u>
Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental (Q14)	Exo <u>2</u>
Relier l'évolution du rayon associé à une OA à la charge effective ressentie par un électron l'occupant (Q15)	Exos <u>2,3</u>
Relier l'évolution de l'énergie associée à une OA de valence à l'électronégativité de l'élément (Q16)	Exos <u>3</u>
Relier le rayon associé aux OA de valence d'un atome à sa polarisabilité (Q17)	Exos <u>3</u>

DIAGNOSTIC SUR LE PROGRAMME DE PCSI

CF. EXERCICES DE LA FEUILLE « VALIDATION DES CAPACITES EXIGIBLES DU PROGRAMME DE CHIMIE DE PCSI-PC »,
CHAPITRES B1 ET B2

On veillera surtout à savoir retrouver la configuration électronique à l'état fondamental des atomes et ions atomiques, et à savoir expliquer les évolutions des propriétés des éléments dans la classification périodique.

QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier la réponse.

- 1/ Quatre nombres quantiques sont nécessaires pour définir une OA.
- 2/ Une OA d peut être caractérisée par le triplet (2,2,0).
- 3/ L'énergie de l'orbitale 1s de He⁺ est plus petite que celle de l'orbitale 1s de H.
- 4/ Les OA 3p_x, 3p_y et 3p_z ont deux surfaces nodales.
- 5/ Les OA 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz} sont de révolution autour des axes de coordonnées.
- 6/ L'énergie d'un électron dans un atome d'hélium dépend de la couche électronique et de la sous-couche électronique dans lesquelles il se trouve.
- 7/ L'OA 2s du carbone est plus basse en énergie que celle de l'oxygène car l'électronégativité de l'oxygène est plus élevée que celle du carbone.
- 8/ Le rayon de l'orbitale 4d_{xy} est plus grand que celui de l'orbitale 3d_{xz}.
- 9/ L'atome de fluor est moins polarisable que l'atome de chlore.

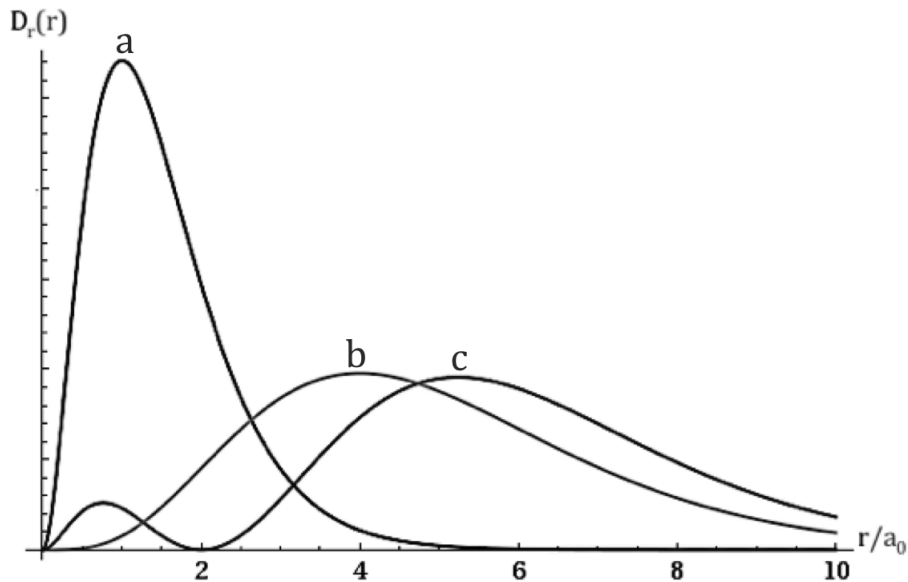
EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (**) : PROPRIETES DES OA

Ci-dessous sont données les représentations de la densité radiale de probabilité de présence des OA 1s, 2s et 2p_x de l'atome d'hydrogène.

1/ En justifiant votre réponse, attribuer chaque courbe à une OA.

2/ Que représente la surface comprise entre la courbe a et l'axe des abscisses, entre $r = a_0$ et $r = 2 a_0$?



3/ Quelle serait l'allure de la densité radiale de probabilité de présence pour l'OA $3d_{x^2-y^2}$?

4/ L'OA 2s a pour expression :

$$2s = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

où a_0 le rayon de l'atome d'hydrogène (rayon de Bohr).

4.a/ De façon générale, sous quelle forme peut se décomposer l'expression d'une OA.

4.b/ Exprimer la densité radiale de probabilité de présence $D_r(r)$ de l'OA 2s, à une constante multiplicative près que l'on ne cherchera pas à déterminer.

4.c/ Caractériser, à l'aide d'une équation en r , le rayon de l'OA 2s. Déterminer numériquement ce rayon orbitalaire à l'aide de votre calculatrice.

4.d/ Préciser l'existence et la nature éventuelle de surface(s) nodale(s).

5/ Quelle est la valeur de l'énergie des OA 2s, 2p_z et $3d_{x^2-y^2}$ dans l'atome d'hydrogène ?

6/ Donner l'allure des surfaces iso-densité de probabilité de présence des OA 1s, 2p_z et $3d_{x^2-y^2}$, et énoncer leurs propriétés de symétrie en coordonnées cartésiennes.

Donnée : $a_0 \approx 52,9$ pm

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

Les rayons atomiques R et les EI des éléments de la deuxième période sont donnés ci-dessous :

Elément	Li
R (pm)	163	109	82	65	55	47	41	36
EI (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

- 1/ Compléter le tableau avec les éléments manquants.
- 2/ Donner la configuration électronique de tous ces éléments à l'état fondamental.
- 3/ Justifier l'évolution globale de R , en invoquant l'effet d'écran.
- 4/ Tracer le graphe de l'énergie de première ionisation en fonction de Z , et interpréter son allure générale. On invoquera l'influence de l'électronégativité sur cette grandeur.

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

- 1/ Rappeler l'expression de l'énergie d'une OA d'un atome polyélectronique en fonction du nombre quantique principal et de la charge effective.
- 2/ Commenter l'évolution des grandeurs tabulées ci-dessous (les orbitales ns et np désignent des OA de la couche de valence) :

	F	Cl	Br
$E(ns)$ (eV)	- 40,1	- 25,3	- 24,5
$E(np)$ (eV)	- 18,6	- 13,7	- 12,6
Rayon atomique r (pm)	72	100	114
$\epsilon_0 \cdot \alpha$ (10^{30} m^3)	0,6	2,3	3,3

- 3/ L'ion chlorure est-il plus ou moins polarisable que l'atome de chlore ? Qu'en est-il des polarisabilités relatives de l'ion Ag^+ et de l'atome d'argent ? Justifier.

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

Slater a proposé, pour la partie radiale des fonctions d'onde des atomes polyélectroniques, l'expression approchée suivante pour $n = 2$ ou 3 :

$$\mathcal{R}(r) = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp \left(- \frac{Z^* r}{n a_0} \right)$$

- 1/ Que représentent N et Z^* ?
- 2/ De quel(s) nombre(s) quantique(s) dépend $\mathcal{R}(r)$? Justifier à partir de l'expression donnée.
- 3/ Exprimer la densité de probabilité radiale $D_r(r)$ en fonction de $\mathcal{R}(r)$.
- 4/ Démontrer que le rayon d'une OA dans ce modèle s'exprime sous la forme :

$$r_{\text{OA}} = \frac{a_0}{Z^*} \cdot n^2$$

Commenter cette expression.

5/ Le rayon atomique de l'atome de chlore valant 78 pm, calculer la charge effective ressentie par les électrons de valence les plus externes de cet atome (on précisera leur nature). En déduire la constante d'écran associée.

Cette constante σ résulte de la somme des effets d'écran exercés par les électrons occupant les différentes orbitales atomiques de la même sous-couche électronique et d'autres sous-couches. L'effet d'écran individuel σ_i de chaque électron i peut être calculé à l'aide des règles dites de SLATER. Pour un électron occupant une orbitale atomique ns ou np , l'écrantage dû à un électron situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n' suit les règles empiriques suivantes :

	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
σ_i	1	0,85	0,35	0

On peut alors calculer la constante d'écran totale :

$$\sigma = \sum_{\text{électrons } i} \sigma_i$$

6/ Justifier qualitativement que l'effet d'écran individuel pour $n' > n$ soit pris comme approximativement nul.

7/ Retrouve-t-on la constante d'écran des électrons de valence du chlore ?

8/ Pour le fluor ($Z = 9$) et le phosphore ($Z = 15$), on trouve des rayons atomiques de 100 et 41 pm. Attribuer à chaque atome son rayon atomique, en justifiant la réponse.

Donnée : $a_0 \approx 52,9$ pm

EXERCICE 5 (***) : LOI DE MOSELEY

Un atome de numéro atomique Z est bombardé par un faisceau d'électrons rapides. On observe une émission de rayons X. La raie la plus intense du spectre d'émission, appelée raie $K\alpha$, s'interprète par l'éjection à l'infini d'un électron de la couche K de l'atome, puis le transfert de la couche L vers la couche K pour le remplacer, transfert accompagné de l'émission d'un photon X.

En 1913, Moseley a proposé une loi empirique donnant le numéro atomique Z en fonction de la fréquence ν du photon X associé à la raie $K\alpha$, en Hz :

$$Z = 1 + 2,01 \times 10^{-8} \sqrt{\nu}$$

1/ Exprimer l'écart énergétique entre les niveaux L et K en fonction de la charge effective de l'électron transféré entre les deux couches, supposée à peu près constante au cours du transfert.

2/ Relier cet écart énergétique à la fréquence ν émise. Proposer alors une interprétation de la loi de Moseley.

3/ Pour un échantillon d'atomes inconnus, on mesure la longueur d'onde de la raie $K\alpha$: 166,2 pm. Quel est l'élément mis en évidence dans l'échantillon ?

Données : $h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J s $c \approx 3,00 \times 10^8$ m s⁻¹ $e \approx 1,60 \times 10^{-19}$ C