PC* 2022/ 2023
Bellevue

TD 2 : Modèle quantique de l'atome

I- Pour s'entrainer après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. L'existence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, soumis à irradiation lumineuse, a été prouvée expérimentalement. Les nombres d'onde σ des diverses raies sont empiriquement liés par la relation de Ritz :

$$\sigma_{p\to n} = R_H\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right] \qquad n < p \ ; \text{n et p entiers naturels non nuls}$$

I1a - Exprimer la longueur d'onde $\lambda_{p\to n}$ correspondante en fonction de R_H, n et p.

I1b - Etablir , à partir de la relation de Ritz, l'expression de l'énergie d'un niveau E_n.

I1c - Calculer en J et en eV. l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un tel atome.

I1d- Déterminer les valeurs des longueurs d'onde des première et dernière raies des séries de Lyman (n=1) *;* de Balmer (n=2)*;* de Paschen (n=3) de l'atome d'hydrogène.

I1e - Une cellule photoélectrique contient un élément pour lequel l'énergie d'extraction (énergie minimale à fournir pour lui arracher un électron ou *énergie d'ionisation du solide)* est $E_0 = 2{,}25$ eV. Elle est éclairée par un faisceau polychromatique constitué de raies du spectre d'émission de l'hydrogène après excitation de celui-ci par de la lumière blanche.
Identifier toutes les transitions p —> n susceptibles de créer un effet photoélectrique avec cette cellule.

Soumis à un rayonnement de forte énergie, l'atome d'hélium est ionisé à l'état d'ion hydrogénoïde $^4He^+$ dans divers états excités. Les raies les plus intenses du spectre d'émission se caractérisent alors par les longueurs d'onde (en nm) suivantes :

λ_1 = 23,435	λ_2= 23,733	λ_3= 24,303	λ_4= 25,632	λ_5= 30,378
λ_6 = 102,53	λ_7= 108,49	λ_8= 121,52	λ_9= 164,05	λ_{10}= 273,33
λ_{11}= 320,31	λ_{12} = 468,57	λ_{13}= 656,01	λ_{14}= 1 012,4	λ_{15}= 1 863,7.

I2a – rappeler la définition d'une espèce hydrogénoïde .

I2b - Démontrer que le nombre d'onde $\sigma_{p\to n}$ d'une radiation associée à la transition d'un électron d'un niveau énergétique E_p vers un niveau inférieur E_n correspond au moins à la somme de deux autres nombres d'onde caractéristiques, lorsque n et p ne sont pas consécutifs.

I2c- Vérifier que les raies 2 et 7 ne correspondent pas à une transition entre deux niveaux consécutifs .

I2d - Évaluer la constante de Rydberg $R_{H,}$ de l'ion He^+ sachant que la transition $\sigma_{4\to 3}$ se situe dans le domaine du visible.

I2e – Déterminer la relation entre l'énergie d'un niveau *E_n de l'ion He^+ et celle* d'un niveau de l'atome d'hydrogène.

Données : Constante de Planck : h = 6,626 .10^{-34} Js Célérité de la lumière : C_0= 2,998 .10^8 ms^{-1}
Constante de Rydberg de l'hydrogène R_H = 1,0974 .10^7 m^{-1}

Q 2 : Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires .
1. Quelles sont les structures électroniques possibles pour cet élément ?
2. Quel est le symbole de cet élément sachant qu'il appartient à la période du lithium (Z = 3) et à la même colonne que l'étain (Z = 50) ?

Q3 : Pour l'élément rhodium , la configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit : [Kr] $5s^1 4d^8$.
Déterminer sa position dans la classification périodique puis son numéro atomique
Déterminer le numéro atomique de l'élément situé au dessus et au dessous de lui dans la classification périodique .
Préciser les nombres quantiques permettant de caractériser les orbitales et les électrons de valence .
Préciser le nombre d'électrons non appariés
Les ions les plus stables du rhodium sont Rh^+ et Rh^{3+} : préciser leur configuration électronique dans l'état fondamental

Q4 : déterminer le nombre d'électrons de valence du mercure (Hg , Z = 80)

II-Exercices

Exercice 1 : On considère l'atome de vanadium (Z = 23)
1. Ecrire la configuration électronique de l'atome de vanadium dans l'état fondamental . Identifier les électrons de valence et les électrons de cœur .
Les règles empiriques de Slater permettent de calculer pour les électrons de valence dans ces conditions la charge effective :

$$\mathbf{Z_{4s}^* = 3{,}30 \qquad Z_{3d}^* = 4{,}30}$$

2. Calculer l'énergie totale (en eV) des électrons de valence du vanadium dans la configuration électronique proposée ci-dessus .

3. On considère la configuration hypothétique pour laquelle tous les électrons de valence appartiennent à la sous couche 3d. Quelle règle de remplissage ne serait pas alors respectée ?
Pour cette configuration , les règles empiriques de Slater permettent d'évaluer $Z_{3d}^* = 3{,}6$.
Calculer dans ces conditions l'énergie totale des électrons de valence .
Commenter ce résultat (on considèrera que pour les deux configurations , les énergies des électrons de cœur sont identiques)

Données : Dans le cadre du modèle de Slater , l'énergie d'une orbitale atomique , associée aux nombres quantiques n l, m s'exprime alors selon :

$$E = -13{,}6\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad \text{en} \quad \text{eV}$$

n^* désigne le nombre quantique principal effectif , les valeurs sont données ci-dessous :

n	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
n^*	**1**	**2**	**3**	**3,7**	**4**	**4,2**

Exercice 2 : On considère l'élément de numéro atomique Z = 33

1. Indiquer la position de cet élément dans la classification périodique .
2.Quelle réactivité chimique peut on attendre : nombres d'oxydation extremum , formule de l'hydrure , formules des oxydes .

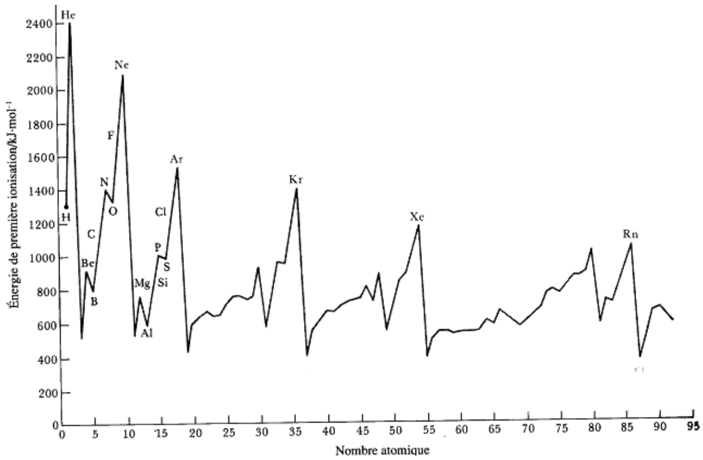
Oxyde : Composé résultant de la combinaison d'un corps avec l'oxygène.

<u>Exercice 3 :</u> Energie de première ionisation

L'énergie de première ionisation de X est l'énergie minimale nécessaire pour extraire , à l'état gazeux , un électron de l'atome .

Elle est associée à la transformation modélisée par l'équation bilan : $X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^{+} + e^{-}$

X^{+} et e- sont infinment éloignés et sans energie cinétique . L'évolution de l'énergie de 1ère ionisation le long de la classification périodique est illustrée sur le graphe suivant :



Commenter ce graphe .

Proposer en particulier une explication au fait que l'énergie de première ionisation de l'azote est supérieure à celle de l'oxygène .

<u>Exercice 4 :</u>

On s'intéresse ici aux fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène correspondant au nombre quantique principal égal à 2 .

1) Combien existe-t-il de telles fonctions d'onde ; les nommer ?

2) L'une d'entre elles admet pour expression :

$$\phi = \left(\frac{1}{12}\frac{r\sqrt{6}}{a_0^{5/2}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\right)*\left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos(\theta)\right)$$

Dans cette expression , on notera que partie angulaire et partie radiale correspondent chacune à une parenthèse.

- a- Vérifier que cette fonction d'onde est normalisée.
- b- Déterminer son rayon.
- c- Indiquer la probabilité de trouver un électron décrit par cette fonction d'onde dans le demi-espace défini par z > 0 , où z est la coordonnée cartésienne usuelle ; retrouver cette valeur par le calcul .

2) On cherche à déterminer les fonctions , notées ϕ' , à symétrie sphérique dont la partie radiale peut se mettre sous la forme : $(ar + b)\exp(-r/2a_0)$ et qui vérifient les conditions :

- la partie angulaire et la partie radiale de ϕ' sont normalisées séparément.
- ϕ' est une fonction d'onde orthogonale à l'orbitale 1s

- a- Déterminer l'énergie d'une orbitale de type ϕ'.
- b- Déterminer les coefficients a et b. Identifier la ou les fonctions ϕ'.
- c- Déterminer les surfaces nodales des fonctions ϕ'.

On donne : $\int_0^{\infty} x^n \exp(-\alpha x)dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ 1s : $\frac{2}{\sqrt{4\pi}}\frac{1}{a_0^{3/2}} exp(-r/a_0)$

Deux fonctions d'onde ϕ et ϕ' sont orthogonales si $\int_{toutl'espace} \varphi\varphi' d\tau = 0$