



Orbitales atomiques : systèmes hydrogénoïdes et polyélectroniques

1. Lien entre tableau périodique et configuration électronique

1. Établir la configuration électronique de valence à l'état fondamental des éléments chimiques suivants. Présenter le résultat sous la forme [GN]..., où [GN] représente la configuration électronique du gaz noble qui précède l'élément chimique considéré (ordre des gaz nobles : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). On ne cherchera pas à prévoir d'éventuelles exceptions à la règle de Klechkowski.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| a) Plomb $_{82}\text{Pb}$ | e) Gallium $_{31}\text{Ga}$ |
| b) Baryum $_{56}\text{Ba}$ | f) Molybdène $_{42}\text{Mo}$ |
| c) Uranium $_{92}\text{U}$ | g) Cerium $_{58}\text{Ce}$ |
| d) Iode $_{53}\text{I}$ | h) Ludomagnucium Llg |

Identifier les électrons de valence et déduire la position de chaque élément dans la classification périodique.

2. Préciser la configuration électronique des éléments situés (bloc f non comptabilisé pour la numérotation des colonnes).

- | | |
|--|--|
| a) 4 ^{ème} période et 17 ^{ème} colonne | c) 6 ^{ème} période et 1 ^{ère} colonne |
| b) 5 ^{ème} période et 9 ^{ème} colonne | d) 5 ^{ème} période et 14 ^{ème} colonne |

Préciser le nombre d'électrons de valence et d'électrons célibataires.

2. Évolution des propriétés atomiques dans la classification

1. En vous aidant d'une classification périodique, classer les éléments suivants : At, F, Cl, I, Br par électronégativité, charge effective, rayon, polarisabilité. Préciser leur famille chimique.
2. Répondre aux mêmes questions pour les éléments : Li, Fr, Na, Rb, Cs, K.
3. Même question pour les éléments suivants N, O, F, B, C.
4. Faire de même avec la série Si, Cl, P, S, Al, P.

3. Configuration d'ions

1. Rappeler les règles nécessaires à l'établissement d'une configuration électronique à l'état fondamental.
2. Établir la configuration électronique fondamentale de l'atome de manganèse et de l'atome de cuivre. Combien possèdent-ils d'électrons de valence ? Combien d'électrons célibataires ?
3. Donner les configurations électroniques fondamentales des ions Cu^{2+} et Mn^{2+} .
4. Quels sont les degrés d'oxydation les plus probables des éléments Al, Mg, Mn, O, Cl. Donner des exemples d'espèces chimiques dans lesquelles ils présentent ces nombres d'oxydation.

4. Sélénium

Du grec « selene », la Lune, le sélénium (noté Se) a été découvert en Suède en 1817. Le sélénium Se a un numéro atomique $Z = 34$. Plusieurs isotopes naturels sont répertoriés :

Nombre de masse	74	76	77	78	79	82
Abondance isotopique (en %)	0,89	9,37	7,63	23,77	49,61	8,73
Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	73,9225	75,9192	76,9199	77,9173	79,9165	81,9167

1. Donner la composition du noyau du sélénium 79.
2. Calculer la masse molaire de l'élément chimique sélénium. Répondre avec quatre chiffres significatifs.
3. Établir la configuration électronique du sélénium dans son état fondamental. Combien le sélénium possède-t-il d'électrons de nombre quantique secondaire égal à 1 ? Quels sont les électrons de valence de cet atome ? Combien présente-t-il d'électrons célibataires à l'état fondamental.
4. Le sélénium est un élément qui peut exister sous plusieurs degrés d'oxydoréduction : à l'état élémentaire Se, sous forme cationique Se^{4+} (ion sélénite) ou Se^{6+} (ion sélénate) et sous forme anionique Se^{2-} (ion séléniure). Écrire les configurations électroniques fondamentales de chacun de ces ions. Expliquer succinctement leur stabilisation relative.

5. Transitions électroniques dans l'atome d'hydrogène

Les valeurs d'énergie accessibles à l'électron d'un atome d'hydrogène vérifient la loi :

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{A}{n^2}$$

où A est une constante et n le nombre quantique principal.

1. La raie de longueur d'onde maximale dans le spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental est telle que $\lambda = 121,57 \text{ nm}$.
 - a. Calculer la valeur de A .
 - b. Calculer, en nm, la longueur d'onde de la raie correspondant à la transition électronique du niveau $n = 1$ au niveau $n = 3$. À quel domaine de longueur d'onde appartient-elle ?
2. Calculer, en nm, la longueur d'onde la plus petite de la série de Paschen (niveau final $n = 3$) du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
3. La raie de longueur d'onde minimale de la série de Humphreys se trouve à $\lambda_{\min} = 3,28 \mu\text{m}$ dans le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
 - a. À quel domaine du spectre appartient cette longueur d'onde ?
 - b. Quelle est la valeur du nombre quantique principal n cible dans cette série ?
 - c. Quelles sont les limites du domaine de longueur d'onde de cette série ?

Données :

Constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Vitesse de la lumière	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

6. Charge effective

Le sodium (Na) a un numéro atomique $Z = 11$. Le rayon orbitalaire du sodium vaut 191 pm .

1. Déterminer la constante d'écran associé à l'électron de valence du sodium.
2. Les règles de Slater permettent d'établir que pour les électrons de valence les plus hauts en énergie du chlore ($Z = 17$) et de l'aluminium ($Z = 13$), on a : $Z^*(\text{Cl}) = 6,10$ et $Z^*(\text{Al}) = 3,5$.
 - a) Calculer les rayons orbitaires de l'aluminium et du chlore.
 - b) Calculer l'énergie de l'OA de valence la plus haute en énergie dans le cas de l'aluminium et du chlore.
 - c) Corréler ses résultats à l'électronégativité de l'aluminium et du chlore.

Donnée : le rayon d'une orbitale suit la loi $r = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$ avec $a_0 = 52,9 \text{ pm}$.

7. Orbitale 2s de l'hydrogène

L'expression analytique de l'orbitale 2s de l'atome d'hydrogène est :

$$\Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \alpha \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

où α est une constante et a_0 le rayon de Bohr, $a_0 = 53.10^{-12}$ m.

1. Exprimer la probabilité élémentaire δP de trouver l'électron dans un volume $d\tau$ autour du point $M(r, \theta, \varphi)$. On exprimera l'élément de volume $d\tau$ en coordonnées sphériques. Calculer la constante α .
2. Déterminer l'expression de la densité radiale de probabilité de présence : $F_{2s}(r)$.
3. Étudier $F_{2s}(r)$ et montrer que celle-ci présente 4 extrema dont un maximum absolu. Identifier le rayon le plus probable.
4. Calculer la valeur moyenne de la distance r_m entre l'électron et le noyau.

Donnée :
$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \text{ pour } \alpha > 0.$$

8. Orbitale atomique 2p_z d'un ion hydrogénoïde

L'expression analytique de l'orbitale atomique 2p_z d'un hydrogénoïde est, en coordonnées sphériques :

$$\Psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z \cdot r}{a_0} \cdot \exp\left(-\frac{Z \cdot r}{2a_0}\right)\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta\right)$$

1. Analyser la partie angulaire Y de la fonction d'onde.
2. Analysez les symétries de la partie angulaire et les corrélerez à la représentation conventionnelle de l'OA 2p_z.
3. Déterminer le rayon de l'orbitale atomique.

9. Orbitale atomique 3d_{z²}

L'expression analytique d'une des orbitales 3d_{z²} de l'atome d'hydrogène en coordonnées sphériques est la suivante :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{4}{81\sqrt{30}} \cdot a_0^{-7/2} \cdot r^2 \cdot \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\right) \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3\cos^2(\theta) - 1)\right)$$

1. Que vaut le nombre quantique secondaire pour une orbitale atomique d ? En déduire les valeurs de m possibles et le nombre d'orbitales 3d.
2. Étude de la partie radiale :
 - a. Identifier la partie radiale $R(r)$ de cette fonction d'onde. Tracer son allure et commenter.
 - b. Quelle est l'expression de la partie radiale des autres orbitales 3d de l'atome d'hydrogène ?
3. Étude de la partie angulaire :
 - a. Identifier la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$. Analyser ses symétries.
 - b. Montrer qu'elle possède un cône nodal.
 - c. Montrer que cette partie angulaire Y est normée.

10. Ionisation du lithium

1. Calculer (en eV) l'énergie d'ionisation E_I de l'ion Li^{2+} dans son état fondamental.
2. On considère le cation Li^{2+} dans son troisième état excité. Combien de fonctions propres dégénérées peuvent décrire l'électron ? Quelle est son énergie d'ionisation (en eV) ?

Données : constante de Rydberg : $R_H = 13,6 \text{ eV}$

11. Modèle de Slater

Une forme approchée de la partie radiale des orbitales des atomes polyélectroniques a été proposée par Slater :

$$R_{n,\ell}(r) = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp \left(-\frac{Z^* \cdot r}{na_0} \right)$$

où N est le facteur de normalisation et n le nombre quantique principal.

1. Définir et exprimer le rayon d'une OA de ce type, en fonction de Z^* , n et a_0 .
2. Slater a proposé un modèle approché pour calculer l'énergie des orbitales atomiques des atomes polyélectroniques. Il a proposé les valeurs de constantes d'écran σ_i suivantes :

Electron étudié (niveau n)	Contribution des autres électrons						Niveaux supérieurs
	Niveaux $n-2, n-3, \dots$	Niveau $n-1$	Autres électrons du niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
$ns \ np$	1,00	0,85		0,35	0	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

L'énergie d'un électron d'une OA nX est exprimée en généralisant les résultats obtenus pour les systèmes hydrogénoïdes : $E_{nX}(\text{eV}) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$

expression dans laquelle $Z^* = Z - \sigma$ est la charge effective associée à l'électron étudié (σ est la somme des constantes d'écran σ_i exercé par les autres électrons i sur l'électron nX étudié) et n^* le nombre quantique principal apparent tel

n : nombre quantique principal	1	2	3	4	5	6
n^* : nombre quantique principal apparent	1	2	3	3,7	4,0	4,2

En examinant le tableau des constantes d'écran, expliquer pourquoi ce modèle de Slater est forcément un modèle approché qui ne peut pas rendre compte de la valeur réelle de l'énergie de certaines orbitales.

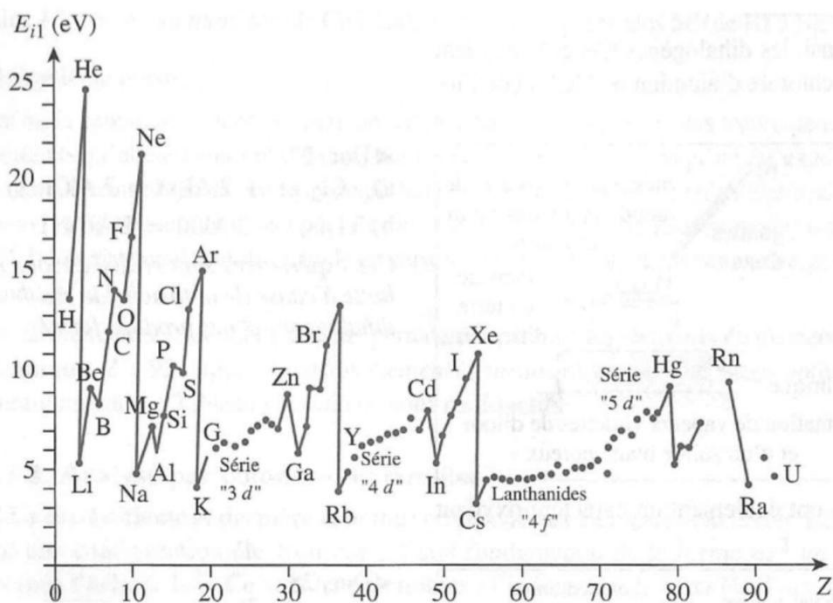
3. L'énergie de première ionisation E_{I1} d'un atome A est définie comme étant l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron et obtenir le cation A^+ : $A(\text{g}) \rightarrow A^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$. A^+ est alors dans son état fondamental et l'électron ne possède pas d'énergie cinétique. On pose : $E_{I1} = E(A^+(\text{g})) - E(A(\text{g}))$ expression dans laquelle $E(A(\text{g}))$ et $E(A^+(\text{g}))$ sont les énergies électroniques totales de $A(\text{g})$ et de $A^+(\text{g})$ à l'état fondamental.

On s'intéresse d'abord à un alcalin, par exemple l'atome de sodium.

- a. Le positionner dans la classification périodique et en déduire son numéro atomique et sa configuration électronique à l'état fondamental.
- b. Calculer la constante d'écran de l'électron externe de l'atome de sodium. En déduire sa charge effective Z^* .
- c. Même question pour les électrons internes de l'atome Na. Comparer les charges effectives de chaque électron de cœur dans le sodium et dans l'ion Na^+ . Conclure et généraliser à un atome quelconque.
- d. En déduire l'expression littérale de l'énergie de première ionisation de l'atome de sodium, puis la calculer.

4. En tenant compte du résultat précédent, exprimer littéralement l'énergie de première ionisation de l'atome de carbone en fonction de certaines énergies orbitales, puis faire le calcul numérique.

L'énergie de première ionisation suit l'évolution représentée ci-dessous dans la classification périodique.



5. Justifier les évolutions générales au sein d'une période et au sein d'une colonne en vous appuyant sur évolutions du nombre quantique principal n et de la charge effective Z^* .
6. Dans chaque période, on remarque des irrégularités. Par exemple, dans la seconde période $E_{i1}(\text{Be}) > E_{i1}(\text{B})$ et $E_{i1}(\text{N}) > E_{i1}(\text{O})$. Justifier ces deux irrégularités en utilisant les configurations électroniques des différentes espèces neutres et cationiques.
7. On définit également l'énergie de deuxième ionisation (E_{i2}) qui correspond à l'énergie à fournir pour passer de $A^+(g)$ à $A^{2+}(g)$. Le tableau suivant indique les énergies de première et de deuxième ionisation de Na et Mg.

	Na	Mg
E_{i1} (eV)	5,1	7,6
E_{i2} (eV)	44	15

Analyser et justifier aussi complètement que possible ces valeurs.

PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.0026	3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0122	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Caesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71 Lanthanum 138.91	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)	
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)	
6 La Lanthanum 138.91	57 Ce Cerium 140.12	58 Pr Praseodymium 140.91	59 Nd Neodymium 144.24	60 Pm Promethium (145)	61 Sm Samarium 150.36	62 Eu Europium 151.96	63 Gd Gadolinium 157.25	64 Tb Terbium 158.93	65 Dy Dysprosium 162.50	66 Ho Holmium 164.93	67 Er Erbium 167.26	68 Tm Thulium 168.93	69 Yb Ytterbium 173.05	70 Lu Lutetium 174.97	71 Lr Lawrencium (260)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)
7 Ac Actinium (227)	89 Th Thorium 232.04	90 Pa Protactinium 231.04	91 U Uranium 238.03	92 Np Neptunium (237)	93 Pu Plutonium (244)	94 Am Americium (243)	95 Cm Curium (247)	96 Bk Berkelium (247)	97 Cf Californium (251)	98 Es Einsteinium (252)	99 Fm Fermium (257)	100 Mn Mendelevium (258)	101 Lr Lawrencium (260)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)

Metals

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Lanthanoids (Lanthanides)
- Actinoids (Actinides)
- Transition metals
- Post-transition metals

Nonmetals

- Other nonmetals
- Noble gases

C Solid

Hg Liquid

H Gas

Rf Unknown

For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.



Design Copyright © 2017 Michael Dayah (micha@dayah.com). For a fully interactive version with orbitals, isotopes, compounds, and free printouts, visit <http://www.ptable.com>