Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

Corrigé de la série 3 d'Atomistique / SMPC

I) Postulat de Louis De Broglie

Rappel de cours :

En associant la relation d'Einstein **E = μc²** à l'équation **E = hν = hc/λ**, on obtient pour un photon de masse μ, l'expression suivante de la longueur d'onde : $\lambda = \frac{h}{\mu c}$.

En 1924, Louis De. Broglie généralisa cette relation à toute particule matérielle de **masse m** et de **vitesse v** ; dans ce cas la longueur d'onde associée à cette particule est :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

1) Longueur d'onde associée à une balle de revolver de 2 g lancée à 300 m/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626.10^{-34}}{2.10^{-3} \times 300} = 1,104.10^{-33} m = 1,104.10^{-23} \text{ Å}$$

Cette onde est totalement indécelable car sa longueur d'onde est beaucoup trop courte pour pouvoir être détectée expérimentalement.

2) Longueur d'onde associée à une voiture de 2 t roulant à 100 km/h

$$V = 100\ km/h \Rightarrow \begin{cases} 100\ km & \rightarrow & 1\ h \\ 100.10^3\ m & \rightarrow & 3600\ s \\ x\ m & \rightarrow & 1\ s \end{cases} \Rightarrow x = \frac{100.10^3}{3600} = 27,8\ m \Rightarrow V = 27,8\ m/s$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626.10^{-34}}{2.10^3 \times 27,8} = \frac{6,626.10^{-34}}{55,6.10^3} = 0,11917266.10^{-37} m = 0,11917266.10^{-27} \text{ Å} = 1,2.10^{-28} \text{ Å}$$

Cette onde est totalement indécelable car sa longueur d'onde est beaucoup trop courte pour pouvoir être détectée expérimentalement.

A l'échelle macroscopique, les ondes de De Broglie sont totalement négligeables.

3) Longueur d'onde associée à un électron se déplaçant à 3.10^4 m/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626.10^{-34}}{9,108.10^{-31} \times 3.10^4} = \frac{6,626.10^{-34}}{27,324.10^{-27}} = 0,24249744.10^{-7}\, m$$
$$= 0,24249744.10^{-7}.10^{10}\, \mathring{A} = 0,24249744.10^{3}\, \mathring{A}$$
$$= 242,5\, \mathring{A}$$

λ associée à l'électron est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.
Cette onde est tout à fait décelable expérimentalement.

II) Principe d'incertitude d'Heisenberg

Heisenberg a établi que les incertitudes **ΔX** et **ΔP_x** sur la position et la quantité de mouvement ne sont pas indépendantes et que leur produit est établi comme suit :

$$\Delta X.\Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou encore} \quad \Delta X.m\Delta V_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Soit $$\Delta X.\Delta V_x \geq \frac{h}{2\pi m}$$

<u>Application du Principe d'incertitude d'Heisenberg pour trois entités</u>

1) On suppose que le rayon de l'orbite de Bohr (a_0 = 0,529 Å) est connu à 1% près. L'incertitude sur la vitesse de l'électron est calculée à partir de la relation suivante :

$$\Delta V_x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta X}$$

a_0 = 0,529 Å Soit Δa_0 = 0,01 x a_0 = 0,01 x 0,529 . 10^{-10} = 0,529 . 10^{-12} m = ΔX : incertitude sur la position.

$$\Delta V_x = \frac{h}{2\pi m \Delta X} = \frac{6,626.10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,108.10^{-31} \times 0,529.10^{-12}} = 0,21898436.10^{9}\, m/s = 2,2.10^{8}\, m/s$$

<u>Valeur très élevée</u>

Cette incertitude sur la vitesse est énorme puisqu'elle est de l'ordre de grandeur de la plus grande vitesse existante, celle de la lumière dans le vide c = 3 10^8 m/s.

2) On suppose que la position d'une bille de masse 1g est connue au mm près.

Une bille de masse m = 1g = 10^{-3} kg se déplaçant en ligne droite ΔX = 1mm = 10^{-3} m

$$\Delta V_x = \frac{h}{2\pi m \Delta X} = \frac{6{,}626.10^{-34}}{2\times 3{,}14\times 1.10^{-3}\times 1.10^{-3}} = 1{,}055095541.10^{-28}\, m/s$$

Valeur non mesurable

Cette incertitude sur la vitesse est infime, la vitesse est connue avec toute la précision voulue.
A l'échelle macroscopique le principe d'Heisenberg ne joue aucun rôle.

3) Une voiture de masse m = 1500 kg roule à une vitesse de 120 km / h. L'incertitude sur la position de la voiture est ΔX = 10 m.

$$\Delta V_X = \frac{h}{2\pi m \Delta x} = \frac{6{,}626.10^{-34}}{2\times 3{,}14\times 1500\times 10} = 70{,}34.10^{-40}\ m/s = 253{,}22.10^{-43}\ km/h$$

Avec : $\begin{cases} 70{,}34.10^{-40}\, m = 70{,}34.10^{-40}.10^{-3}\, km & \rightarrow \quad 1s \\ x\ km & \rightarrow \quad 3600s = 1h \end{cases}$

$$\Rightarrow x = 3600\times 70{,}34.10^{-40}.10^{-3} = 253{,}224.10^{-43}$$

Valeur non mesurable

Cette incertitude sur la vitesse est infiniment petite.
A l'échelle macroscopique, le principe d'Heisenberg ne joue aucun rôle et notre automobiliste n'aura donc aucune chance d'échapper (sur ce seul motif quantique) à son P.V.

Conclusion

- Pour l'électron, on travaille à l'échelle atomique, l'incertitude est très grande.
- Pour la bille, on travaille à l'échelle macroscopique, l'application du principe de Heisenberg entraine donc des incertitudes très faibles (non mesurables).

On ne peut donc déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron possédant une quantité de mouvement bien déterminée ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. Cela amène à abandonner la notion de trajectoire (orbite) précise de l'électron autours du noyau et de la substituer par la notion d'orbitale atomique (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique Ψ, où la particule a une probabilité de présence dP. On décrira donc sa présence dans **un domaine de probabilité de présence** et non par sa position sur une orbite.

III) Fonction d'onde et Nombres quantiques

1) Définissons les nombres quantiques n, ℓ et m.

La fonction d'onde Ψ est caractérisée par 3 nombres quantiques : n, ℓ et m. Elle est notée Ψn,ℓ,m. Les nombres n, ℓ et m sont définis comme suit :

* **n : nombre quantique principal**, il détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron.
n ne peut prendre que des valeurs entières : **n (entier) ≥ 1**.
Pour n = 1, nous avons la couche (K) ; Pour n = 2, nous avons la couche (L)
Pour n = 3, nous avons la couche (M) ; Pour n = 4, nous avons la couche (N)

* **ℓ : nombre quantique secondaire ou azimutal**, il détermine la forme générale de l'orbitale c'est-à-dire la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale)

$0 \leq \ell$ (entier) $\leq$ n-1

Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en sous-couches. Le nombre quantique secondaire définit donc la sous-couche. Il peut prendre les valeurs de 0 à (n-1). ℓ = 0, 1, 2, 3,…..(n-1)

Pour ℓ = 0, nous avons l'état **(s)** sharp	Pour ℓ = 1, c'est avons l'état (**p**) principal
Pour ℓ = 2, c'est l'état (**d**) diffuse	Pour ℓ = 3, c'est l'état (**f**) fundamental

*** m : nombre quantique magnétique**

Ce nombre définit le nombre d'orbitales atomiques. Il prend les valeurs de $-\ell$ à $+\ell$.

$-\ell \leq m \leq +\ell$

Pour ℓ = 0 m = 0 1 orbitale atomique (O.A.)
Pour ℓ = 1 m =-1, 0,+1 3 (O.A.)
Pour ℓ = 2 m = -2,-1,0,1,2 5 (O.A.)
Pour ℓ = 3 m = -3,-2,-1,0,1,2,3 7 (O.A.)

Ce troisième nombre quantique définit une case quantique (nous dirons plus tard une orbitale).

*** s : nombre quantique de spin noté (s)**

L'électron se comporte comme un aimant et ne peut prendre que deux orientations possibles dans un champ magnétique. On caractérise ces orientations qui sont de sens opposé par le nombre quantique de spin. $s = +\frac{1}{2}$ et $s = -\frac{1}{2}$

Les signes + et – correspondent aux différents sens de rotation de l'électron.
Dans chaque case (orbitale), il ne peut y avoir que deux électrons au maximum.

2) Donnons toutes les fonctions d'onde pouvant décrire un électron lorsqu'il est au niveau n=4

n (couches)	ℓ (sous-couches)	m (nombre d'OA)	$\psi_{n,l,m}$ (désignation)
N = 4 **C'est la couche N** **$n^2 = 4^2 = 16$ OA** **(1+3+5 +7 = 16)**	0 (4s)	0 (1)	$\psi_{4,0,0}$ (4s)
	1 (4p)	-1,0,1 (3)	$\psi_{4,1,-1}$ (4p) $\psi_{4,1,0}$ (4p) $\psi_{4,1,1}$ (4p)
	2 (4d)	-2,-1,0,1,2 (5)	$\psi_{4,2,-2}$ (4d) $\psi_{4,2,-1}$ (4d) $\psi_{4,2,0}$ (4d) $\psi_{4,2,1}$ (4d) $\psi_{4,2,2}$ (4d)
	3 (4f)	-3,-2,-1,0,1,2,3 (7)	$\psi_{4,3,-3}$ (4f) $\psi_{4,3,-2}$ (4f) $\psi_{4,3,-1}$ (4f) $\psi_{4,3,0}$ (4f) $\psi_{4,3,1}$ (4f) $\psi_{4,3,2}$ (4f) $\psi_{4,3,3}$ (4f)

IV) Structures électroniques

1) On considère un électron d'un atome X inconnu, dans un état quantique défini par les nombres n = 4 et m = 2. Justifions si les affirmations suivantes sont vraies.

a- Cet électron peut se trouver dans une orbitale d. **VRAI**

C'est possible car une orbitale « d » est une orbitale pour laquelle le nombre quantique secondaire ℓ vaut 2. Cette valeur est cohérente avec la valeur de n et avec la valeur de m qui vaut ici 2.

b- Cet électron se trouve nécessairement dans une orbitale d. **FAUX**

Il peut s'agir de toute orbitale pour laquelle $n \geq 3$.

c- Cet électron peut se trouver dans une des trois orbitales 4p. **FAUX**

En effet, si c'est une orbitale « p », alors obligatoirement $\ell = 1$, ce qui est possible mais dans ce cas, on ne pourrait pas avoir m = 2.

2) Précisons les états « interdits » correspondant aux ensembles des nombre quantiques suivants :

n	ℓ	m	Justification
2	1	-1	Pour n = **2**, ℓ = 0 et **1**. et pour ℓ = **1** $\Rightarrow$ m = **-1**, 0 et 1 $\Rightarrow$ **Correct**
1	1	0	Pour n = **1**, ℓ = 0. $\Rightarrow$ ℓ = 1 n'existe pas pour n = 1 $\Rightarrow$ **Incorrect**
7	6	-5	Pour n = **7**, ℓ = 0, 1, 2, 3, 4, 5 et **6**. et pour ℓ = 6 $\Rightarrow$ m = -6, **-5**, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 $\Rightarrow$ **Correct**
1	0	2	Pour n = **1**, ℓ = **0**. et pour ℓ = **0** $\Rightarrow$ m = **0** $\Rightarrow$ m = 2 n'existe pas pour n = 1 $\Rightarrow$ **Incorrect**
3	2	-1	Pour n = **3**, ℓ = 0, 1 et **2**. et pour ℓ = **2** $\Rightarrow$ m = -2, **-1**, 0, 1 et 2 $\Rightarrow$ **Correct**

3) a- Règles et principes permettant d'établir la structure électronique d'un atome.

Le remplissage successif des sous-couches obéit aux règles suivantes :

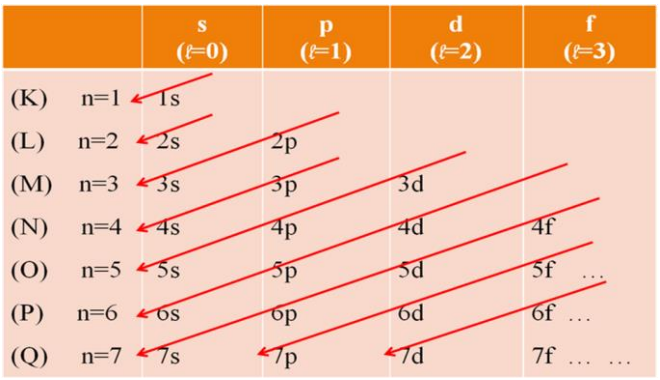
Principe de stabilité :
Les électrons d'un atome à l'état fondamental occupent les niveaux d'énergie les plus bas.

Principe de Pauli :
Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m, s) identiques.

Règle de Hund :
Les électrons occupent le maximum de cases quantiques d'une sous-couche sous forme d'électrons célibataires à projection de spin parallèle.

Règle de Klechkowsky :
Le remplissage des sous-couches se fait dans l'ordre (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.
Ex. : 2p (2+1=3) ; 3s (3+0=3) $\Rightarrow$ **2p se remplit avant 3s.**

Exceptions : groupe du Chrome (Z=24) et groupe du Cuivre (Z=29) :
Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche 3d. Elles s'expliquent par le faible écart énergétique entre les orbitales 4s et 3d.



La règle de **Klechkowsky** est appelée aussi « **règles des diagonales** »
Lordre de remplissage est celui qu' indiquent les flèches en commençant par le haut:
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s ....

*Chaque **flèche rouge diagonale** correspond à **une valeur de n+ℓ***

b- Cherchons parmi les configurations électroniques suivantes celles qui ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli.

Configuration électronique	Juste / Faux	Justification
$1s^2 2s^2 2p^7$	**Faux**	l'orbitale p ne peut pas contenir plus de 6 électrons
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	**Juste**	état fondamental
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$	**Juste**	état excité (1 électron du niveau 3p est passé sur l'orbitale 4s)
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{12}$	**Faux**	l'orbitale d ne peut pas contenir plus de 10 électrons
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 3f^{14}$	**Faux**	3f n'existe pas, la sous-couche f commence à être remplie à partir de n = 4
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 5p^6$	**Faux**	les électrons occupent d'abord le niveau 4d avant le niveau 5p