

Exercices

Orbitales atomiques

Questions préliminaires :

- Rappeler les trois premières lignes de la classification périodique des éléments.
- Énoncer précisément les règles de remplissage électronique.
- Représenter les OA s, p et d tout en rappelant leurs propriétés de symétrie.

[Faire le quiz de cours](#)



Exercice n° 1 : Quantification et diagrammes d'énergie

Données : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'hydrogène

1. Calculer en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, définie comme l'énergie minimale à fournir pour arracher l'électron à l'atome d'hydrogène, à 0 K et à l'état gazeux.
2. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente quatre raies dans le visible : c'est la série de Balmer. Il s'agit des premières transitions des niveaux $n > 2$ vers le niveau $n = 2$. Calculer les longueurs d'onde associées.

Le sodium

3. Écrire la configuration électronique de l'atome de sodium dans l'état fondamental. Préciser les propriétés redox du sodium.
4. Tracer qualitativement le diagramme énergétique de l'atome de sodium.
5. Calculer l'énergie de première ionisation du sodium sachant que pour la sous-couche électronique la plus externe la constante d'écran vaut 8,8.

Exercice n° 2 : Les halogènes

1. Donner la configuration électronique fondamentale du brome et de l'iode. Justifier. Préciser les propriétés redox du diiode et du dibrome.
2. Entre l'iode et le brome, indiquer quel est l'atome le plus électronégatif. Préciser les conséquences sur les propriétés spatiales et énergétiques des OA de ces deux atomes.
3. De ces deux ions, quel est le plus volumineux ? Le plus polarisable ? Le plus nucléophile ?
4. Pour le brome, calculer le rayon ρ de l'OA de valence la plus externe. Une expression approchée est donnée ci-dessous :

$$\rho_{n,l} = \frac{n^2}{Z_{n,l}^*} a_0$$

avec a_0 le rayon de Bohr : $a_0 = 52,9 \text{ pm}$.

On pourra utiliser les énergies fournies dans le tableau en fin de TD.

Exercice n° 3 : Atome d'hélium

On s'intéresse à l'atome d'hélium dans son état fondamental.

Expérimentalement, on détermine l'énergie des électrons de l'atome d'hélium : $E_{\text{He}} = -79 \text{ eV}$ et son énergie de première ionisation $EI_1 = +24,6 \text{ eV}$.

1. Sachant que la constante d'écran d'un électron s vis-à-vis d'un autre électron s vaut $\sigma = 0,30$, calculer l'énergie des électrons de l'hélium.
2. En négligeant la répulsion électronique (ce qui revient à dire que les énergies sont identiques à celles calculées dans l'ion hydrogénoïde), calculer l'énergie des électrons de l'hélium. En déduire l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons.
3. Calculer l'énergie de première ionisation, définie comme l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux à 0 K.
4. L'ion He^+ admet-il des raies d'émission dans le spectre visible ?

Exercice n° 4 : Étude d'une OA

La partie angulaire d'une OA 3d est de la forme : $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = N \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$.

1. Sur un repère orthonormé direct, définir les coordonnées sphériques.
2. Les plans xy, yz et xz sont-ils des plans de symétrie ou d'antisymétrie ? Dans quelle direction du plan yz la probabilité de présence d'un électron décrit par cette OA est-elle la plus grande ?
4. Identifier cette OA.

Exercice n° 5 : Étude de l'atome polyélectronique

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

$$R_{n,l}(r) = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{Z_{n,l}^* r}{n a_0} \right)$$

1. Que représentent N , $Z_{n,l}^*$ et $a_0 = 52,9 \text{ pm}$?
2. Exprimer la densité de probabilité de présence radiale en fonction de $R_{n,l}(r)$.
3. En déduire l'expression du rayon d'une OA dans le cadre de ce modèle.
4. Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.
5. Le rayon atomique du chlore vaut 78 pm , calculer la charge effective pour les électrons de la sous-couche externe puis la constante d'écran associée.
6. Comparer le rayon atomique de Cl à celui de l'ion monoatomique obtenu facilement à partir du chlore.
7. Pour les rayons atomiques du fluor et du phosphore, on trouve 100 et 41 pm . Attribuer à chaque atome son rayon atomique.

[Correction en vidéo](#)



ENERGIES DES ORBITALES ATOMIQUES

Valeurs absolues de l'énergie des orbitales (en Hartree*)
des éléments dans leur état fondamental

| Elément | Configuration | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p |
|---------|-------------------------------------|-----------|----------|---------|---------|---------|----|----|----|
| H | 1s ¹ | 0,50000 | | | | | | | |
| He | 1s ² | 0,91796 | | | | | | | |
| Li | (He)2s ¹ | 2,47775 | 0,19632 | | | | | | |
| Be | (He)2s ² | 4,73267 | 0,30927 | | | | | | |
| B | (He)2s ² 2p ¹ | 7,69528 | 0,49468 | 0,30987 | | | | | |
| C | (He)2s ² 2p ² | 11,32552 | 0,70563 | 0,43334 | | | | | |
| N | (He)2s ² 2p ³ | 15,62892 | 0,94523 | 0,56753 | | | | | |
| O | (He)2s ² 2p ⁴ | 20,66864 | 1,24428 | 0,63186 | | | | | |
| F | (He)2s ² 2p ⁵ | 26,38294 | 1,57255 | 0,73001 | | | | | |
| Ne | (He)2s ² 2p ⁶ | 32,77276 | 1,93048 | 0,85048 | | | | | |
| Na | (Ne)3s ¹ | 40,47849 | 2,79702 | 1,51813 | 0,18211 | | | | |
| Mg | (Ne)3s ² | 49,03165 | 3,76768 | 2,28219 | 0,25304 | | | | |
| Al | (Ne)3s ² 3p ¹ | 58,50128 | 4,91094 | 3,21858 | 0,39348 | 0,21017 | | | |
| Si | (Ne)3s ² 3p ² | 68,81244 | 6,15659 | 4,25611 | 0,53991 | 0,29709 | | | |
| P | (Ne)3s ² 3p ³ | 79,96982 | 7,51119 | 5,04105 | 0,69645 | 0,39170 | | | |
| S | (Ne)3s ² 3p ⁴ | 92,00461 | 9,00446 | 6,68268 | 0,87963 | 0,43739 | | | |
| Cl | (Ne)3s ² 3p ⁵ | 104,88465 | 10,60775 | 8,07250 | 1,07310 | 0,50652 | | | |

| | | | | | | | | | |
|----|--|-----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Ar | (Ne)3s ² 3p ⁶ | 118,61064 | 12,32244 | 9,57176 | 1,27752 | 0,59116 | | | |
| K | (Ar)4s ¹ | 133,53357 | 14,49036 | 11,51969 | 1,74883 | 0,95441 | | 0,14742 | |
| Ca | (Ar)4s ² | 149,36379 | 16,82223 | 13,62938 | 2,24536 | 1,34068 | | 0,19550 | |
| Sc | (Ar)3d ¹ 4s ² | 165,89982 | 19,08061 | 15,66825 | 2,56739 | 1,57461 | 0,34360 | 0,21010 | |
| Ti | (Ar)3d ² 4s ² | 183,27192 | 21,42236 | 17,79065 | 2,87326 | 1,79494 | 0,44028 | 0,22081 | |
| V | (Ar)3d ³ 4s ² | 201,50192 | 23,87424 | 20,02207 | 3,18313 | 2,01907 | 0,50942 | 0,23067 | |
| Cr | (Ar)3d ⁵ 4s ¹ | 220,59135 | 26,43866 | 22,36478 | 3,49901 | 2,24828 | 0,56886 | 0,24002 | |
| Mn | (Ar)3d ⁵ 4s ² | 240,53357 | 29,11007 | 24,81302 | 3,81684 | 2,47967 | 0,63899 | 0,24801 | |
| Fe | (Ar)3d ⁶ 4s ² | 261,37311 | 31,93623 | 27,41431 | 4,16972 | 2,74242 | 0,64710 | 0,25832 | |
| Co | (Ar)3d ⁷ 4s ² | 283,06709 | 34,86897 | 30,12083 | 4,52451 | 3,00640 | 0,67554 | 0,26744 | |
| Ni | (Ar)3d ⁸ 4s ² | 305,61754 | 37,91754 | 32,94135 | 4,88794 | 3,27776 | 0,70688 | 0,27626 | |
| Cu | (Ar)3d ¹⁰ 4s ¹ | 328,79337 | 40,81991 | 35,61884 | 5,01322 | 3,32613 | 0,49280 | 0,23673 | |
| Zn | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² | 353,30417 | 44,36183 | 38,92495 | 5,63790 | 3,83943 | 0,78265 | 0,29248 | |
| Ga | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ | 378,81761 | 48,16834 | 42,49397 | 6,39463 | 4,48236 | 1,19333 | 0,42450 | 0,20851 |
| Ge | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | 405,24359 | 52,15028 | 46,23608 | 7,19088 | 5,16147 | 1,63478 | 0,55332 | 0,28730 |
| As | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | 432,58556 | 56,30999 | 50,15387 | 8,02963 | 5,88069 | 2,11267 | 0,68593 | 0,36950 |
| Se | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | 460,86637 | 60,66843 | 54,26843 | 8,93188 | 6,66133 | 2,64941 | 0,83729 | 0,40280 |
| Br | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ | 490,05964 | 65,19998 | 58,55425 | 9,87193 | 7,47826 | 3,22023 | 0,99265 | 0,45704 |
| Kr | (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ | 520,16444 | 69,90297 | 63,00967 | 10,84936 | 8,33140 | 3,82516 | 1,15286 | 0,52410 |

* 1 Hartree = 2 Rydberg = 27.21 eV = 26 26 kJ.mol⁻¹