

1 L'atome d'hélium

- Déterminer l'expression de l'opérateur hamiltonien \tilde{H} relatif à l'atome d'hélium en supposant le noyau fixe et à l'origine du repère. On introduira les opérateurs énergies cinétique \tilde{T} et potentielle \tilde{V} .
- Quelle différence essentielle caractérise l'atome d'hélium par rapport à l'atome d'hydrogène ? Quelle en est la conséquence ?

L'équation de Schrödinger relative à l'atome d'hélium ne peut être résolue exactement : la présence du terme de *répulsion interélectronique* est directement responsable de la difficulté associée à la résolution de cette équation. L'équation de Schrödinger est donc résolue seulement de façon approchée en utilisant une *fonction d'essai*.

- A partir de la fonction d'onde monoélectronique normalisée :

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = 2\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

dans laquelle α est un paramètre arbitraire, il est possible de construire la fonction d'onde relative à l'atome d'hélium dans son état fondamental :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2)$$

- Déterminer l'expression de l'énergie moyenne $E(\alpha)$ du système.
- Dans la suite, on admettra que cette valeur moyenne est égale à :

$$E(\alpha) = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left\{ \alpha^2 - \frac{27}{8} \alpha \right\} = 2Ry \left\{ \alpha^2 - \frac{27}{8} \alpha \right\}$$

- Déterminer la valeur de α pour laquelle cette énergie est minimale.
- Commenter ce résultat en le comparant au numéro atomique de l'hélium.
- Comparer la valeur minimale de $E(\alpha)$ à l'énergie exacte de l'atome d'hélium dans son état fondamental ($-5,8066$ u.a. expérimentalement).

2 Configuration électronique : rappels

- Enoncer les trois règles régissant la détermination de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
- Rappeler la définition des électrons de valence d'un atome.
- Application : donner la configuration électronique à l'état fondamental des atomes suivants : azote N ($Z=7$), chlore Cl ($Z=17$), chrome Cr^\dagger ($Z=24$), manganèse Mn ($Z=25$), cuivre Cu^\dagger ($Z=29$), zinc Zn ($Z=30$) et tantale Ta ($Z=73$). Représenter les électrons de valence dans le formalisme des cases quantiques. *Remarque : les éléments suivis du symbole † constituent des exceptions à la règle de Klechkowski.*
- Le fer (Fe) suit le manganèse dans la classification périodique. Comparer la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion Fe^{3+} et du vanadium V ($Z=23$).

3 Modèle de Slater

Dans le cadre du modèle de Slater, l'énergie d'un électron i gravitant autour du noyau sur une orbite caractérisée par le nombre quantique principal n est donnée par la relation :

$$E_{n,i} = - \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{Ry} \quad \text{avec} \quad \text{Ry} = 13,6 \text{ eV}$$

dans laquelle Z_{eff} désigne le numéro atomique *effectif* défini comme :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_i \quad \text{et} \quad \sigma_i = \sum_{j \leq i} \sigma_{ij}$$

Les valeurs des coefficients d'écran σ_{ij} sont regroupées dans la table donnée en annexes.

3.1 Effet d'écran

1. A quels types d'interaction est soumis un électron au sein d'un atome polyélectronique ?
2. Expliquer qualitativement les notions d'effet d'écran, de charge nucléaire effective et de numéro atomique effectif dans un atome polyélectronique.

3.2 Détermination de la configuration électronique la plus stable

1. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du potassium K ($Z=19$).
2. Notre but est de démontrer que la configuration électronique du potassium en $[\text{Ar}] 4s^1$ est plus stable que celle en $[\text{Ar}] 3d^1$. A partir des coefficients σ_{ij} donnés en annexes, calculer :
 - (a) pour la configuration $[\text{Ar}] 4s^1$, la constante d'écran σ_{4s} relative l'électron $4s$. En déduire l'énergie $E(4s^1)$ de l'électron $4s$.
 - (b) pour la configuration $[\text{Ar}] 3d^1$, la constante d'écran σ_{3d} relative l'électron $3d$. En déduire l'énergie $E(3d^1)$ de l'électron $3d$.
 - (c) Conclure.

3.3 Estimation des énergies d'ionisation

1. Le béryllium Be est situé, dans la classification périodique, à l'intersection de la deuxième période et de la deuxième colonne du bloc s . En déduire sa configuration électronique et son numéro atomique Z .
2. Ecrire les équations-bilans (1), (2) et (3) respectivement relatives à la première, deuxième et troisième ionisation du béryllium.
3. Calculer l'énergie électronique totale :
 - (a) $E(\text{Be})$ de l'atome Be
 - (b) $E(\text{Be}^+)$ de l'ion Be^+
 - (c) $E(\text{Be}^{2+})$ de l'ion Be^{2+}
 - (d) $E(\text{Be}^{3+})$ de l'ion Be^{3+}
4. En déduire la valeur de l'énergie :
 - (a) E_{i1} de première ionisation du béryllium
 - (b) E_{i2} de deuxième ionisation du béryllium
 - (c) E_{i3} de troisième ionisation du béryllium
5. En déduire le(s) état(s) d'oxydation le(s) plus probable(s) du béryllium.

Annexes :

Coefficients d'écran σ_{ij}

Electron j faisant écran

σ_{ij}	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p$	$3d$	$4s, 4p$
$1s$	0,31	0	0	0	0
$2s, 2p$	0,85	0,35	0	0	0
$3s, 3p$	1	0,85	0,35	0	0
$3d$	1	1	1	0,35	0
$4s, 4p$	1	1	0,85	0,85	0,35

Electron i considéré