

**Ex 1 : autour des nombres quantiques :**

1. Citer les différentes sous couches correspondant au nombre quantique principal  $n = 4$  ;
2. Préciser les quadruplets de nombres quantiques possibles commençant par (3,1, ..., ...) et (3, 2, ..., ...)
3. Les triplets de nombres quantiques suivants sont-ils possibles pour un électron ? Si oui, identifier la sous-couche associée.  
(5,0,2) ; (2,2,0) ; (0,0,0) ; (4,1,1) ; (3,2,-1)
4. Expliquer à l'aide des propriétés des nombres quantiques pourquoi le bloc d comporte 10 colonnes, et pourquoi le bloc f en comporte 14.
5. Le bloc g (les superactinides) (\*)
  - a. A quelle valeur de  $l$  correspond le bloc g ?
  - b. A l'aide de la règle de Klechkowski, déterminer le numéro atomique du premier élément appartenant au bloc g.
  - c. Sur quelle ligne de la classification apparaîtrait-il ? Quelle serait la largeur de ce bloc ?

**Ex 2 : Configurations électroniques .**

Parmi les configurations électroniques suivantes d'un atome, entourer celles qui correspondent à un état fondamental. Parmi les configurations non encore entourées, lesquelles pourraient correspondre à celle d'un ion dans son état fondamental ?

- |  |  |
|--|--|
| $1s^1 2s^1 2p^1$                             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$   |
| $1s^1 2s^2 2p^6$                             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$  |
| $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$         | $1s^2 2s^1 2p^3$   |
| $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3f^1 4s^2$ | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ |

**Ex 3 : Configurations électroniques.**

1. Décrire les configurations électroniques dans l'état fondamental des atomes ou des ions suivants : Cl<sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ar, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Kr, Br, I<sup>-</sup>. Pour chaque configuration, distinguer les électrons de cœur des électrons de valence.
2. En utilisant uniquement les données du tableau ci-dessous, citer trois ions isoélectroniques du néon Ne (ayant même configuration électronique que le néon). Expliquer.

élément	Cl	Na	Fe	Ar	O	Ca	Mg	Kr	Br	I	Ne
Z	17	11	26	18	8	20	12	36	35	53	10

**Ex 4 : Atome d'hydrogène excité.**

On considère l'atome d'hydrogène dans l'état excité 3p.  
Quelles sont les transitions d'émission possibles ? Les représenter sur un schéma.  
Calculer les longueurs d'onde des photons associées à ces transitions.  
Quel est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène dans cet état (en eV et en kJ.mol<sup>-1</sup>), c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pour l'ioniser (vous pourrez vous aider du schéma précédent) ?

Données :

Quelques constantes physicochimiques.

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| Célérité de la lumière dans le vide : | $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Charge élémentaire                    | $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                 |
| Constante de Planck                   | $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  |

**Ex 5 : Hydrogénoïdes.**

1. Calculer en eV l'énergie d'ionisation des ions He<sup>+</sup> et C<sup>5+</sup> dans leur état fondamental. Comment expliquer une telle différence ?
2. On considère l'ion B<sup>4+</sup> dans son état 6d. Combien de fonctions propres dégénérées peuvent le décrire ? Combien de raies contient son spectre d'émission ? Quelle est son énergie d'ionisation ?

**Ex 6 : une petite série d'exercices à résoudre sans classification périodique sous les yeux :**

1. Donner la structure électronique de l'étain (Z = 50) dans son état fondamental ; combien a-t-il d'électrons de valence ?  
Citer un élément de la même famille.  
Quelle est la structure électronique du gaz rare précédant l'étain dans la classification périodique ?
2. Etablir la configuration électronique dans l'état fondamental de l'iridium (Z=77) ; en déduire sa position dans la classification périodique.
3. Sachant que l'arsenic As appartient à la 15<sup>e</sup> colonne et à la quatrième période, donner sa configuration électronique fondamentale.

4. Le calcium est le troisième élément de la famille des alcalino-terreux (2eme colonne). Donner sa configuration électronique fondamentale, et en déduire son numéro atomique.

**Ex 7 : Energie d'ionisation :**

Calculer l'énergie de 1<sup>ière</sup> ionisation de l'atome de silicium Si (Z=14) dans son état fondamental par 2 méthodes en vous aidant des textes ci-dessous. Comparer à la valeur expérimentale.

*Document 1 : Le modèle de Slater*

En physique quantique et chimie numérique, les règles de Slater sont un ensemble des règles (empiriques) qui servent à évaluer la charge nucléaire effective. Dans un atome à plusieurs électrons, la charge effective perçue par chaque électron est  $Z^* = Z - \sigma$ , où Z est la charge nucléaire réelle et  $\sigma$  représente l'effet d'écran produit par les électrons plus proches ou aussi proches du noyau. Ces règles furent proposées en 1930 par le physicien américain John Clark Slater.

Les sous-couches remplies selon la règle de Klechkowsky sont réorganisées dans une séquence de groupes en ordre du nombre quantique principal n, et pour chaque n en ordre du nombre quantique azimutal  $\ell$ , sauf que les orbitales s et p sont gardées ensemble. L'ordre est alors (1s, 2s2p, 3s3p, 3d, 4s4p, 4d, 4f, 5s5p, 5d,...)

L'effet d'écran  $\sigma_j$  sur l'électron j est la somme des effets d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  exercés sur l'électron j par tout autre électron i, en tenant compte de la situation de l'électron j.

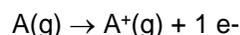
Selon Slater les effets des autres électrons sont rassemblés dans le tableau suivant :

<b>e<sub>j</sub> en colonne est écranté par e<sub>i</sub> en ligne</b>	<b>1s</b>	<b>2s 2p</b>	<b>3s 3p</b>	<b>3d</b>	<b>4s 4p</b>	<b>4d</b>
<b>1s</b>	0,30					
<b>2s 2p</b>	0,85	0,35				
<b>3s 3p</b>	1	0,85	0,35			
<b>3d</b>	1	1	1	0,35		
<b>4s 4p</b>	1	1	0,85	0,85	0,35	
<b>4d</b>	1	1	1	1	1	0,35

*Document 2 : Energie d'ionisation*

Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif.

La réaction de première ionisation de l'atome A s'écrit :



Une évaluation de l'énergie d'ionisation peut être donnée par  $EI = E(A^+) - E(A)$

D'une façon générale, les énergies d'ionisation décroissent le long d'une colonne du Tableau périodique des éléments et croissent de gauche à droite le long d'une période de la table. L'énergie d'ionisation montre une forte anticorrélation avec le rayon atomique. Le tableau suivant donne les valeurs des premières énergies d'ionisation des éléments en eV :

H 13,6							He 24,59
Li 5,39	Be 9,32	B 8,3	C 11,26	N 14,53	O 13,62	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,65	Al 5,99	Si 8,15	P 10,49	S 10,36	Cl 12,97	Ar 15,76

*Document 3 : Théorème de Koopmans*

Pour une structure donnée dans son état électronique fondamental :

- notons  $\epsilon_i$  le niveau d'énergie électronique de l'OM i de la structure.
- notons  $I_i$  l'énergie d'ionisation correspondant au processus endothermique d'arrachement d'un électron issu d'une OM i de l'état fondamental de la molécule, l'électron étant éjecté à l'infini sans énergie cinétique.

Le Théorème de Koopmans stipule :

Pour une molécule, dans le cadre de l'étude du niveau d'énergie électronique de ses orbitales, l'énergie d'ionisation  $I_i$  (définie ci-dessus) peut être considérée en première approximation comme égale à l'opposée de l'énergie  $\epsilon_i$  du niveau électronique dont est issu l'électron arraché :

$$I_i \approx - \epsilon_i$$

**Ex 8 : Le potassium en  $3d^1$  ou  $4s^1$  ?**

Préciser la configuration électronique la plus probable de l'atome de potassium  ${}_{19}\text{K}$  dans son état fondamental. Démontrer à l'aide du modèle de Slater qu'elle est plus stable que la configuration  $3d^1$ .

**Ex 9 : rayons selon Slater.** Calculer les rayons atomiques du néon Ne ( $Z=10$ ) et du sodium Na ( $Z=11$ ) selon Slater. Commenter. vous utiliserez le document précédent sur le modèle de Slater.

**ex 10 : évolution de l'énergie d'ionisation :**

On donne les valeurs des énergies de première ionisation des éléments des groupes s et p de la quatrième période :

	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
EI (eV)	4,34	6,11	6,00	7,90	9,81	9,75	11,81	14,0

L'évolution générale est-elle en accord avec l'évolution classique au sein du tableau périodique ? Expliquer cette évolution générale au sein d'une période en cinq lignes maximum.

Expliquer les irrégularités locales dans cette évolution générale.