

Correction TD chap A1

Ex 1 :

- $n=4, \ell=0,1,2,3 \Rightarrow$ ss-couches 4s,4p, 4d, 4f
- (3,1,1, $\frac{1}{2}$), (3,1,1, $-\frac{1}{2}$), (3,1,0, $\frac{1}{2}$), (3,1,0, $-\frac{1}{2}$) (3,1,-1, $\frac{1}{2}$), (3,1,-1, $-\frac{1}{2}$) (6 e- dans les orbitales 3p)
 (3,2,2, $\frac{1}{2}$), (3,2,2, $-\frac{1}{2}$), (3,2,1, $\frac{1}{2}$), (3,2,1, $-\frac{1}{2}$) (3,2,0, $\frac{1}{2}$), (3,2,0, $-\frac{1}{2}$), (3,2,-1, $\frac{1}{2}$), (3,2,-1, $-\frac{1}{2}$), (3,2,-2, $\frac{1}{2}$), (3,2,-2, $-\frac{1}{2}$) (10 e- dans les orbitales 3d)
- (5,0,2) impossible car il faut $-\ell \leq m_\ell \leq \ell \Rightarrow$ seule valeur accessible pour $m_\ell = 0$
 (2,2,0) impossible car il faut $\ell < n$
 (0,0,0) impossible car $n > 0$
 (4,1,1) OK : sous-couche = 4p
 (3,2,-1) OK : sous-couche = 3d
- bloc d : $\ell=2, m_\ell$ peut prendre $2\ell+1 = 5$ valeurs, et m_s 2 valeurs soit 10 e-
 bloc f 3 7 2 14 e-
- a. sous couche g : $\ell=4$
 b. La 1ere sous-couche g est la 5g (bienvenu chez sosh)

$l \backslash n$	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	5g
6	6s	6p	6d	6f	6g
7	7s	7p	7d	7f	7g
8	8s				
max	2e ⁻	6e ⁻	10e ⁻	14e ⁻	18e ⁻

Le 1er superactinide a pour configuration:



Son Z vaut $121 = 8$ (sous couches s) $\times 2 + 6$ (p) $\times 6 + 4$ (d) $\times 10 + 2$ (f) $\times 14 + 1$ (g) $\times 1$

c. Il apparaîtrait sur la 8ème ligne ($n_{\max} = 8$). Le bloc g comporterait 18 colonnes (puisque m_ℓ pourrait prendre 9 valeurs comprises entre -4 et 4 et que l'on peut placer 2 e- par OA)

Ex 2

Etat fondamental d'un atome	Etat fondamental d'un ion
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 (4s^0)$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	

Ex 3

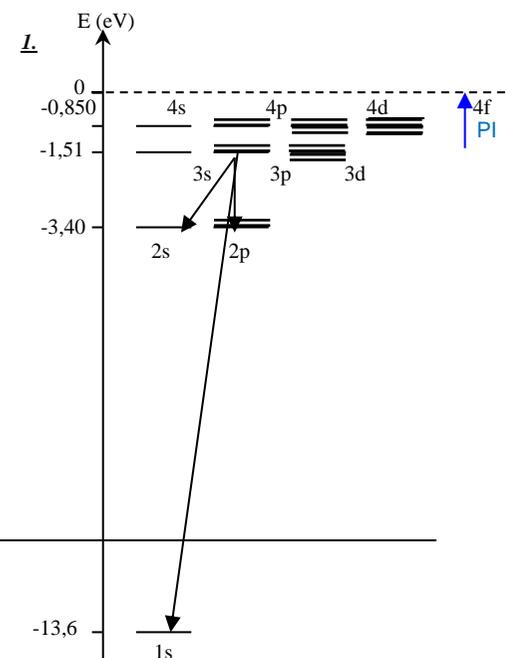
	Configuration des e- de cœur	Configuration e- de valence
Cl ⁻	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$
Mn ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^0 3d^5$
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$
Ca ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	
Fe ³⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^0 3d^5$
Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6$
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6$
I ⁻	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$	$5s^2 5p^6$

2. Mg²⁺, Na⁺, O²⁻

Ex 4 :

1. n infini ($E_{\text{infini}} = 0$) correspond à l'électron infiniment éloigné du proton, donc à l'état d'ionisation de l'atome d'hydrogène : H⁺ + 1 e-

2. a. transitions d'émission possibles : $n'=3p \rightarrow n=2p$;



Correction TD chap A1

$$n'=3p \rightarrow n=2s \quad n' = 3p \rightarrow n = 1s$$

(remarque : à partir du niveau $n = 2$, l'atome se désexcitera encore vers le niveau 1)

2.b. transition $3p \rightarrow 2p$ ou $2s$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \times c}{\varepsilon}$$

$$\text{avec } \varepsilon = E(3p) - E(2p) = E_3 - E_2$$

$$\varepsilon = -13,6 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4} \right) \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ joules}$$

$$\text{Il vient } \lambda (n'=3 \rightarrow n=2p \text{ ou } 2s) = \frac{2,997 \cdot 10^8 \times 6,626 \cdot 10^{-34}}{13,6 \times \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ m ;}$$

$$\boxed{\lambda(n'=3 \rightarrow n=2) = 656 \text{ nm (visible) (série de Balmer)}}$$

$$\text{de même } \lambda (n'=3p \rightarrow n=1s) = \frac{2,997 \cdot 10^8 \times 6,626 \cdot 10^{-34}}{13,6 \times \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right) \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\boxed{\lambda(n'=3p \rightarrow n=1s) = 103 \text{ nm (UV) (série de Lyman)}}$$

$$\text{remarque : } \lambda (2s \text{ ou } p \rightarrow 1s) = \frac{2,997 \cdot 10^8 \times 6,626 \cdot 10^{-34}}{13,6 \times \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\boxed{\lambda(2s \text{ ou } p \rightarrow 1s) = 122 \text{ nm (UV) (série de Lyman)}}$$

$$\underline{3.} \quad \text{PI}(3p)=0-E_{3p}=13.6/3^2=1.51 \text{ eV soit } 146 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ex 5 :

$$1\text{-PI}(\text{He}^+)=0--13.6 \times 2^2/1^2= 54.4 \text{ eV}$$

$\text{PI}(\text{C}^{5+})=0--13.6 \times 6^2/1^2= 490 \text{ eV}$ (dans le cas de C^{5+} , on arrache 1 e- de cœur : ça coute très cher !!!)

2- Il existe $n^2=36$ orbitales dégénérées : 1 6s + 3 6p + 5 6d + 7 6f + 9 6g + 11 6h

On observe 5 raies d'émission : 6→5, 6→4, 6→3, 6→2, 6→1

$$\text{PI}(\text{B}^{4+}_{6d})=0--13.6 \times 5^2/6^2=5.4 \text{ eV}$$

Ex 6 :

Sn $Z=50$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$: [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$; 4e- de valence

Élément de la même famille: C, Si

Ir, $Z=77$, [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$. 9^{ème} colonne, 6^{ème} période

As, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$: [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$

Ca, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$: [Ar] $4s^2$; $Z=20$

Ex 7 : Si. Si ($Z=14$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. ; Si^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

1^{ère} méthode :

$$\text{EI} = E_{\text{tot}}(\text{Si}^+) - E_{\text{tot}}(\text{Si})$$

$$\text{Or } E_{\text{tot}}(\text{Si}) = 2 \times E_{1s}(\text{Si}) + 8 \times E_{2s,2p}(\text{Si}) + 4 \times E_{3s,3p}(\text{Si})$$

$$\text{Et } E_{\text{tot}}(\text{Si}^+) = 2 \times E_{1s}(\text{Si}^+) + 8 \times E_{2s,2p}(\text{Si}^+) + 3 \times E_{3s,3p}(\text{Si}^+)$$

On calcule ensuite l'énergie de chaque sous-couche en calculant Z^* à l'aide du modèle de Slater. Cependant on remarque que $Z^*_{1s}(\text{Si}) = Z^*_{1s}(\text{Si}^+)$, d'où $E_{1s}(\text{Si}) = E_{1s}(\text{Si}^+)$, de même pour les e- du groupe 2s,2p. Il est alors inutile de calculer ces E car elles se simplifieront dans le calcul de EI.

$$\text{D'où EI} = 3 \times E_{3s,3p}(\text{Si}^+) - 4 \times E_{3s,3p}(\text{Si}).$$

D'une manière générale : tous les e- des groupes inférieurs à celui perturbé ont la même énergie dans les 2 systèmes, il est alors inutile de calculer leur énergie.

Pour Si ($Z=14$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$: énergie d'un électron dans le groupe 3s3p

1e- 3p est écranté par 3 e- du même groupe, 8 e- 2p et 2s et 2 e- 1s

$$\sigma_{3p} = 3 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 9.85 \text{ d'où } Z^*_{3p} = 4.15, \text{ alors } \underline{E_{3p}(\text{Si}) = -13.6 \times 4.15^2/3^2 = -26.0 \text{ eV}}$$

Pour Si⁺ ($Z=14$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$: énergie d'un électron dans le groupe 3s3p

1e- 3p est écranté par 2 e- du même groupe, 8 e- 2p et 2s et 2 e- 1s

Correction TD chap A1

$\sigma_{3p} = 2 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 9.50$ d'où $Z^*_{3p} = 4.50$, alors

$$E_{\text{Si}^+} = -13.6 \times 4.50^2 / 3^2 = -30.6 \text{ eV}$$

E_{3p}

PI (associée à la réaction $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^+ + e^-$) :

$$EI = E_{\text{el}}(\text{Si}^+) - E_{\text{el}}(\text{Si}) = 3 \times -30.6 - 4 \times -26.0 = 12,2 \text{ eV.}$$

Comparer à la valeur expérimentale 8,2 eV : écart de $(12,2 - 8,2) / 8,2 = 0,49 = 49\%$: le modèle de Slater, simple, ne donne qu'un ordre de grandeur.

2^{ième} méthode : on applique le théorème de Koopmans

$$EI = -E_{3s,3p}(\text{Si}) = 26.0 \text{ eV (calculée précédemment)}$$

Comparer à la valeur expérimentale 8,2 eV : écart de $(26.0 - 8,2) / 8,2 = 2.17 = 217\%$ d'erreur !!!: le modèle de Slater, simple, associé à l'approximation du théorème de Koopmans est trop approximatif.

Le modèle de Slater donne une très mauvaise valeur d'énergie par contre la soustraction de 2 énergies donne le bon ordre de grandeur (il y a une compensation d'erreur).

Ex 8 :

$$K (Z=19) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 : E = E_{\text{commun}} + E(4s) = E_{\text{commun}} - 4,81 \text{ eV}$$

$$\text{Configuration B: } K (Z=19) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 :$$

$$E(B) = E_{\text{commun}} + E(3d) = E_{\text{commun}} - 1,51 \text{ eV}$$

$E_{\text{el}}(A) < E_{\text{el}}(B)$ (différence de 3.30 eV) : A correspond à un état de plus basse énergie que B ; le calcul selon Slater est en accord avec la règle de Klechkowsky : remplissage des 4s avant celui des 3d.

Ex 9 : Ne (Z=10) : $1s^2 2s^2 2p^6$.

$$r(2s2p) = 2^2 / Z_{\text{eff}}(\text{Ne})_{2s2p} \times a_0 = 2^2 / 5,85 \times a_0 = 0,684 a_0.$$

$$Z_{\text{eff}}(\text{Ne})_{2s2p} = 10 - (7 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 5.85$$

Na (Z=11) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

$$r(3s) = 3^2 / Z_{\text{eff}}(\text{Na})_{3s} \times a_0 = 3^2 / 2,2 \times a_0 = 4,09 a_0.$$

$$Z_{\text{eff}}(\text{Na})_{3s} = 11 - (8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 2.2$$

En fin de période (Ne) : pour les électrons de valence, Z_{eff} est grand : le rayon de l'orbitale correspondante est petit.

En début de période suivante : le premier électron ajouté est très fortement écranté !; Z_{eff} est petit ; l'orbitale est très diffuse (grand rayon).

Remarque: en prenant le rayon de Na^+ ($r(2s2p)$ pour Na^+), on trouve $0,584 a_0$: l'atome Na est plus volumineux que le néon, l'ion Na^+ est moins volumineux !!.

Ex 10 :

- Version mathématique

Globalement EI augmente au sein d'une ligne. En effet, l'EI correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'e- le plus externe à l'atome X selon le processus suivant : $X \rightarrow X^+ + e^-$

Cela revient à arracher un des e- de valence qui a pour énergie

$$E(n,l) = -\frac{13,6 \times Z_{n,l}^{*2}}{n^{*2}}. \text{ Il faut donc en 1ère approximation fournir EI}$$

$\approx -E(n,l)$ pour arracher l'électron dans la sous couche nl. Or n et n* sont constant pour tous les éléments, alors que Z comme Z^* augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite. Ainsi EI augmente de gauche à droite sur une ligne.

- Autre façon de le voir moins mathématique et plus physique :

Globalement EI augmente au sein d'une ligne. En effet, l'EI correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'e- le plus externe à l'atome X selon le processus suivant : $X \rightarrow X^+ + e^-$. Or plus on se déplace vers la droite, plus les e- sont attirés par un noyau de charge effective plus élevée, donc plus les e- sont difficiles à arracher et EI est donc plus élevée.

- Autre façon de le voir moins mathématique et plus théorique :

Globalement EI augmente au sein d'une ligne. En effet, l'EI correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'e- le plus externe à l'atome X selon le processus suivant : $X \rightarrow X^+ + e^-$. Or plus on se déplace vers la droite, plus les e- de valence sont dans des OA contractées, cad proches du noyaux, donc plus les e- sont difficiles à arracher et EI est donc plus élevée.

Anomalies :

X	Configuration de X	Configuration de X^+	Ionisation $X \rightarrow X^+ + e^-$	PI
K	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Ar}]4s^0$ TRES STABLE	Très facile	Très faible

Correction TD chap A1

Ca	[Ar]4s ² STABLE	[Ar]4s ¹	Dure	Fort
Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁰ STABLE	facile	Faible
As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³ 4p ½ remplie STABLE	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	Dure	Fort
Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³ 4p ½ remplie STABLE	Facile	Faible
Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ TRES STABLE	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	Très dure	Très fort