

Correction TD chap A1

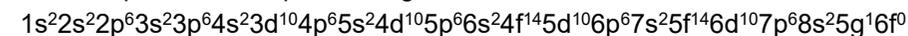
Ex 1 :

- $n=4, \ell=0,1,2,3 \Rightarrow$ ss-couches 4s,4p, 4d, 4f
- (3,1,1, 1/2), (3,1,1,- 1/2), (3,1,0, 1/2), (3,1,0,- 1/2) (3,1,-1, 1/2), (3,1,-1,- 1/2) (6 e- dans les orbitales 3p)
(3,2,2, 1/2), (3,2,2,- 1/2), (3,2,1, 1/2), (3,2,1,- 1/2) (3,2,0, 1/2), (3,2,0,- 1/2), (3,2,-1, 1/2), (3,2,-1,- 1/2), (3,2,-2, 1/2), (3,2,-2,- 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)

$n \backslash l$	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 $121 = 8 (\text{sous couches s}) \times 2 + 6 (\text{p}) \times 6 + 4 (\text{d}) \times 10 + 2 (\text{f}) \times 14 + 1 (\text{g}) \times 1$

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). Le bloc g serait entre le bloc s et le bloc f ($8s^2 5g^{16} f^0$).

Ex 2 1/

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

Rmq : a- et c- n'ont pas leur sous-couche 1s saturée

d- selon Klechkowski on remplit la 3d avant la 4p

g- la sous-couche 2s n'est pas saturée

2/

Fondamentale	Excitée	N'existe pas
a- c- h-	b- Klechkowski (1 e- de la 3s est passé dans la 3p) d- e- g- Hund i- Klechkowski les e- 4s sont passés dans la 3d	f- Pauli (2 e- de même quadruplet)

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 : $n'=3p \rightarrow n=2p$;
 $n'=3p \rightarrow n=2s$ $n'=3p \rightarrow n=1s$
 (remarque : à partir du niveau $n=2$, l'atome se désexcitera encore vers le niveau 1)

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

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

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

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

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

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

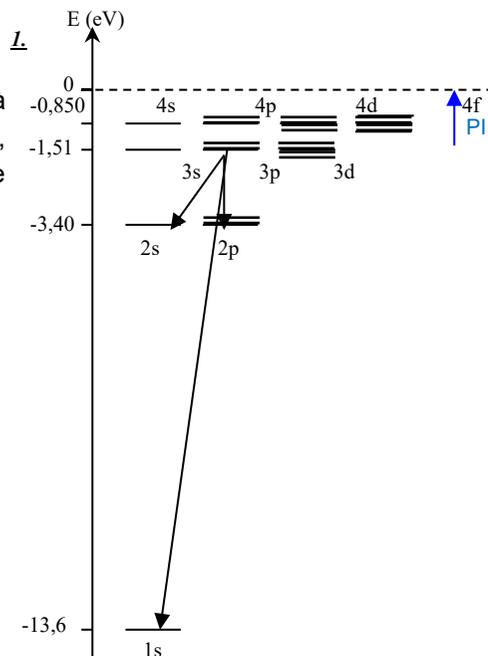
$$\text{de même } \lambda (n'=3p \rightarrow n=1s) = \frac{2,997 \cdot 10^8 \times 6,626 \cdot 10^{-34}}{13,6 \times \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right) \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

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

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

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

3. $PI(3p) = 0 - E_{3p} = 13,6/3^2 = 1,51 \text{ eV}$ soit $146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Ex 5 :

$$1-PI (He^+) = 0 - 13,6 \times 2^2 / 1^2 = 54,4 \text{ eV}$$

$PI(C^{5+}) = 0 - 13,6 \times 6^2 / 1^2 = 490 \text{ eV}$ (dans le cas de C^{5+} , on arrache 1 e- de cœur : ça coûte 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 : $6 \rightarrow 5, 6 \rightarrow 4, 6 \rightarrow 3, 6 \rightarrow 2, 6 \rightarrow 1$

$$PI(B^{4+}_{6d}) = 0 - 13,6 \times 5^2 / 6^2 = 5,4 \text{ eV}$$

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

Correction TD chap A1

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 noyau, donc plus les e- sont difficiles à arracher et EI est donc plus élevée.

Anomalies :

X	Configuration de X	Configuration de X ⁺	Ionisation X → X ⁺ + e ⁻	PI
K	[Ar]4s ¹	[Ar]4s ⁰ TRES STABLE	Très facile	Très faible
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

Ex 8 :

- V : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d³
- 5 e- de valence : les 4s et 3d. Position (Ligne : 4; Colonne 5 (3^{ème} du bloc d)) ⇒ **NO_{max} = +V; NO_{min} = -XIII (jusqu'à atteindre [Kr])**
NO_{stable} : +V ([Ar]; -II (3d⁵ ½ remplie); -VII (3d¹⁰ tot remplie); -X (4p³ ½ remplie)
- $E_{ev} = 2 \times E_{4s} + 3 \times E_{3d} = 2 \times -13.6 \times \frac{3.30^2}{3.7^2} + 3 \times -13.6 \times \frac{4.30^2}{3^2} = -105.5 \text{ eV}$
- V : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s⁰ 3d⁵ la règle de Klechkowski n'est pas respectée
- $E_{ev}^* = 5 \times E_{3d}^* = 5 \times -13.6 \times \frac{3.60^2}{3^2} = -97.9 \text{ eV}$

$E_{ev} < E_{ev}^*$ (différence de 7.6 eV) : le calcul selon Slater est en accord avec la règle de Klechkowski : remplissage des 4s avant celui des 3d.

Ex 9 :

$$1. dP = \Psi_{1s}^2 dV = N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \times r^2 \times \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi$$

2. Grace à la condition de normalisation :

$$\int_{r=0}^{+\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \times r^2 \times \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi = 1$$

$$\int_{r=0}^{+\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \times r^2 \times \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi = 1$$

$$1 = 4\pi \int_{r=0}^{+\infty} N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) r^2 dr = \frac{\pi}{2} a_0^3 \int_{r=0}^{+\infty} N^2 \exp(-u) u^2 du, \text{ avec } u=2r/a_0$$

$$\text{Enfin } 1 = \frac{\pi}{2} a_0^3 N^2 \times 2 \Rightarrow N = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$$

$$\text{Donc } \Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

$$3. dP(r) = 4\pi \times N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \times r^2 dr$$

$$\text{Alors } DR = 4\pi \times N^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \times r^2$$

$$4. \text{ on cherche le maximum donc } \frac{dDR}{dr} = 0 = 4\pi N^2 \left(2r - \frac{2r^2}{a_0}\right) \times \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)$$

$$\text{Soit } \left(2r - \frac{2r^2}{a_0}\right) = 0 \Rightarrow r = a_0$$

$$5. DR(2s) = 4\pi \frac{1}{8a_0^3} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right) r^2 = N' \times \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right) r^2$$

$$\frac{dDR(2s)}{dr} = 0 = \frac{-N'}{a_0^3} \times 2r \times (r - 2a_0)(r^2 - 6a_0r + 4a_0^2) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) = 0$$

Si $r = 0, 2a_0, (\sqrt{5} + 3)a_0$ (on exclue la racine négative $(\sqrt{5} + 3)a_0$)

$DR(2a_0) = DR(0) = 0 \Rightarrow$ PLAN NODAL, DR est minimale

$$DR((\sqrt{5} + 3)a_0) = 1.53 N'$$

