Ex 1 :

1. n=4, ℓ=0,1,2,3 ⇨ ss-couches 4s,4p, 4d, 4f

2. (3,1,1, ½), (3,1,1,- ½), (3,1,0, ½), (3,1,0,- ½) (3,1,-1, ½), (3,1,-1,- ½) (6 e- dans les orbitales 3p)

(3,2,2, ½), (3,2,2,- ½), (3,2,1, ½), (3,2,1,- ½) (3,2,0, ½), (3,2,0,- ½), (3,2,-1, ½), (3,2,-1,- ½), (3,2,-2, ½), (3,2,-2,- ½) (10 e- dans les orbitales 3d)

3. (5,0,2) impossible car il faut - $\ell \leq m_\ell \leq \ell \Rightarrow$ seule valeur accessible pour m_ℓ =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

4. bloc d : ℓ=2, m_ℓ peut prendre 2ℓ+1= 5 valeurs, et m_s 2 valeurs soit 10 e-

bloc f 3 7 2 14 e-

5. a. sous couche g : ℓ=4

b. La 1ere sous-couche g est la 5g (bienvenu chez sosh)

n / 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:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^1 6f^0$

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

c. Il apparaitrait sur la 8ème ligne (nmax = 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 ($8s^2$**$5g^1$**$6f^0$).

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)

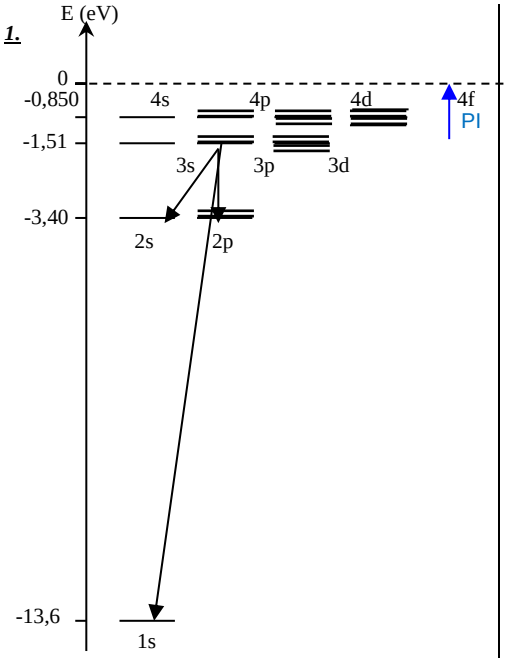
Ex 3

	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. Mg^{2+}, Na^+, O^{2-}

Ex 4 :

1. n infini (E_{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 → n=2p ;
n'=3p → n=2s n' = 3p → n = 1s
(remarque : à partir du niveau n = 2, l'atome se désexcitera encore vers le niveau 1)

2.b. *transition 3p → 2p ou 2s*

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

avec ε = E(3p)-E(2p) = $E_3 - E_2$

$\varepsilon = -13{,}6 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4}\right) \times 1{,}602.10^{-19}$ **joules**

Il vient λ (n'=3 → n=2p ou 2s) = $\frac{2{,}997.10^{8} \times 6{,}626.10^{-34}}{13{,}6 \times \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) \times 1{,}602.10^{-19}} = 6{,}56.10^{-7}$ m ;

λ(n'=3 → n=2) = 656 nm (visible) (série de Balmer)

de même λ (n'=3p → n=1s) = $\frac{2{,}997.10^{8} \times 6{,}626.10^{-34}}{13{,}6 \times \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{9}\right) \times 1{,}602.10^{-19}} = 1{,}03.10^{-7}$ m

λ(n'=3p → n=1s) = 103 nm (UV) (série de Lyman)

remarque : λ (2s ou p → 1s) = $\frac{2{,}997.10^{8} \times 6{,}626.10^{-34}}{13{,}6 \times \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4}\right) \times 1{,}602.10^{-19}} = 1{,}22.10^{-7}$ m

λ(2s ou p → 1s) = 122 nm (UV) (série de Lyman)

3. PI(3p)=0-E_{3p}=13.6/3²=1.51 eV soit 146 kj.mol^{-1}

Ex 5 :

1-PI (He^+)=0--13.6×2²/1²= 54.4 eV

PI(C^{5+})=0—13.6×6²/1²= 490 eV (dans le cas de C^{5+}, on arrache 1 e- de cœur : ça coute très cher !!!)

2- Il existe n²=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

PI($B^{4+}{}_{6d}$)=0—13.6×5²/6²=5.4 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]$4f^{14} 5d^7 6s^2$. 9ième colonne, 6ième 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 → X^+ + e-

Cela revient à arracher un des e- de valence qui a pour énergie $E(n,l) = -\frac{13{,}6 \times Zn,l*^2}{n*^2}$. Il faut donc en 1iere approximation fournir EI ≈ –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 → 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 → 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 → 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 :

1. V : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3
2. 5 e- de valence : les 4s et 3d. Position (Ligne : 4; Colonne 5 (3ème du bloc d) ⇒ **NO_{max} = +V; NO_{min} = -XIII (jusqu'à atteindre [Kr]**

NO_{stable} : +V ([Ar]; -II (3d^5 ½ remplie); -VII (3d^{10} tot remplie); -X (4p^3 ½ remplie)

3. $E_{ev} = 2\times E_{4s} + 3\times E_{3d} = 2 \times -13.6 \times \frac{3.30^2}{3.7^2} + 3 \times -13.6 \times \frac{4.30^2}{3^2} = -105.5\ eV$
4. V : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5 la règle de Klechkowski n'est pas respectée
5. $E_{ev}^* = 5\times E_{3d}^* = 5 \times -13.6 \times \frac{3.60^2}{3^2} = -97.9\ eV$

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. $\mathbf{dP = \Psi_{1s}^2 dV = N^2 exp(\frac{-2r}{a_0}) \times r^2 \times \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi}$
2. Grace à la condition de normalisation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DR(2a_0) = DR(0) = 0 ⇒ PLAN NODAL, DR est minimale

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

