Université Mohammed V
Faculté des Sciences-Rabat
Département de Chimie

Corrigé de la série 4 d'Atomistique / SMPC

I) Classification périodique

Rappels de cours

Le tableau périodique est formé de 18 colonnes appelées groupes chimiques ou famille chimiques et de 7 lignes horizontales appelées périodes.
Dans une colonne, les éléments ont le même nombre d'électrons sur la couche de valence. Le groupe constitue une famille d'éléments de propriétés chimiques voisines.

Chaque ligne horizontale ou période commence par un élément ayant 1 électron sur l'orbitale s et se termine par un élément à structure périphérique saturée.
Le numéro de la période correspond au nombre quantique n de l'état le plus externe occupé par les électrons de l'élément.

Le tableau périodique est constitué de quatre blocs :

Bloc s :

2 colonnes ; remplissage de la sous-couche s (1 case quantique, 2 è$^-$ au maximum):
Colonne 1 : famille des **alcalins**; type **ns^1**; 1 électron de valence d'où le n° du groupe **IA**.
Colonne 2 : famille des **alcalino-terreux**; type **ns^2**; 2 é$^-$ de valence d'où le n° du groupe **IIA**.

Bloc p :

6 colonnes ; remplissage de la sous-couche p (3 cases quantiques, 6 è$^-$ au maximum):
Colonne 13 : famille du **bore**; type **ns^2np^1**; 3 électrons de valence d'où le n° du groupe **IIIA**.
Colonne 14 : famille du **carbone**; type **ns^2np^2**; 4 é$^-$ de valence d'où le n° du groupe **IVA**.
Colonne 15 : famille de **l'azote**; type **ns^2np^3**; 5 électrons de valence d'où le n° du groupe **VA**.
Colonne 16 : famille des **chalcogènes** ; type **ns^2np^4**; 6 é$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIA**.
Colonne 17: famille des **halogènes**; type **ns^2np^5**; 7 é$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIIA**.
Colonne 18 : famille des **gaz rares** ; type **ns^2np^6**; 8 é$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIIIA**.

Bloc d :

10 colonnes, famille des **éléments de transition** ; remplissage de la sous-couche d (5 cases quantiques, 10 e$^-$ au maximum):
Colonne 3 : type **$ns^2(n-1)d^1$**; 3 électrons de valence d'où le n° du groupe **IIIB**.
Colonne 4 : type **$ns^2(n-1)d^2$**; 4 e$^-$ de valence d'où le n° du groupe **IVB**.
Colonne 5 : type **$ns^2(n-1)d^3$**; 5 électrons de valence d'où le n° du groupe **VB**.
Colonne 6 : type **$ns^1(n-1)d^5$**; 6 e$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIB**.
Colonne 7: type **$ns^2(n-1)d^5$**; 7 e$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIIB**.
Colonne 8 : type **$ns^2(n-1)d^6$**; 8 e$^-$ de valence d'où le n° du groupe **VIIIB**.
Colonne 9 : type **$ns^2(n-1)d^7$**; 9 électrons de valence, groupe **VIIIB**.
Colonne 10 : type **$ns^2(n-1)d^8$**; 10 e$^-$ de valence, groupe **VIIIB**.
Colonne 11 : type **$ns^1(n-1)d^{10}$**; 11 électrons de valence, groupe **IB**.
Colonne 12 : type **$ns^2(n-1)d^{10}$**; 12 e$^-$ de valence, groupe **IIB**.

Bloc f :

Remplissage de la sous-couche **f** (7 cases quantiques, **14** e^- au maximum) $\Rightarrow$ **Quatorze** colonnes

La couche de valence est du type : $\mathbf{(n-2)f^x\ (n-1)d^{10}\ ns^2}$ $\mathbf{(n\geq 6)\ (1 \leq x \leq 14)}$

Deux familles:

- **Les lanthanides:**

Ce sont les éléments **4f** qui suivent le Lanthane ($_{57}$**La**) :

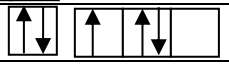
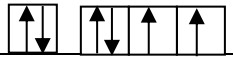
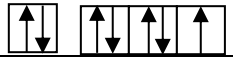
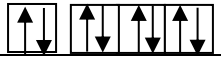
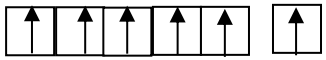
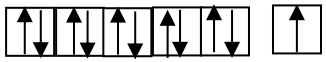
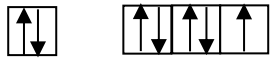
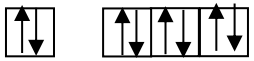
$\mathbf{4f^1 \rightarrow 4f^{14}}$

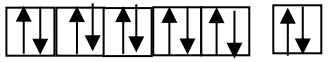
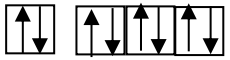
- **Les actinides :**

Ce sont les éléments **5f** qui suivent l'Actinium ($_{89}$**Ac**) :

$\mathbf{5f^1 \rightarrow 5f^{14}}$

I) Classification périodique de quelques éléments : He(Z=2) ; Li(Z=3) ; Be(Z=4) ; O(Z=8) ; Ne(Z=10) ; Na(Z=11) ; Mg(Z=12) ; S(Z=16) ; Cℓ(Z=17) ; Ar(Z=18) ; K(Z=19) ; Ti(Z=22) ; Cr(Z=24) ; Cu(Z=29) ; Br(Z=35) ; Kr(Z=36); Rb(Z=37) ; Cd(Z=48) ; Xe(Z=54) et Cs(Z=55)

Structure électronique	**Couche valence**	**Nb. e^- valence**	**Classif. périodique**	
			Période	**colonne**
He(Z=2) $1s^2$ ≡ [He] 	**$1s^2$**	**2**	**1**	**VIIIA**
Li(Z=3) $1s^2 2s^1$ ≡ **[He]$2s^1$** 	**$2s^1$**	**1**	**2**	**IA**
Be(Z=4) $1s^2 2s^2$ ≡ **[He]$2s^2$** 	**$2s^2$**	**2**	**2**	**IIA**
O(Z=8) $1s^2 2s^2 2p^4$ **: [He]$2s^2 2p^4$** 	**$2s^2 2p^4$**	**6**	**2**	**VIA**
Ne(Z=10) $1s^2 2s^2 2p^6$ **: [He]$2s^2 2p^6$** 	**$2s^2 2p^6$**	**8**	**2**	**VIIIA**
Na(Z=11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ **: [Ne]$3s^1$** 	**$3s^1$**	**1**	**3**	**IA**
Mg(Z=12) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ **: [Ne]$3s^2$** 	**$3s^2$**	**2**	**3**	**IIA**
S(Z=16) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ **: [Ne]$3s^2 3p^4$** 	**$3s^2 3p^4$**	**6**	**3**	**VIA**
Cℓ(Z=17) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ **: [Ne]$3s^2 3p^5$** 	**$3s^2 3p^5$**	**7**	**3**	**VIIA**
Ar(Z=18) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ≡ **[Ar]** 	**$3s^2 3p^6$**	**8**	**3**	**VIIIA**
K(Z=19) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$: **[Ar]$4s^1$**	**$4s^1$**	**1**	**4**	**IA**
Ti(Z=21) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$: **[Ar]$4s^2 3d^2$** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$: **[Ar]$3d^2 4s^2$** 	**$3d^2 4s^2$**	**4**	**4**	**IVB**
Cr(Z=24) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$: **[Ar]$4s^1 3d^5$** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$: **[Ar]$3d^5 4s^1$** 	**$3d^5 4s^1$**	**6**	**4**	**VIB**
Cu(Z=29) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1 3d^{10}$: **[Ar]$4s^1 3d^{10}$** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10} 4s^1$: **[Ar]$3d^{10} 4s^1$** 	**$3d^{10} 4s^1$**	**11**	**4**	**IB**
Br(Z=35) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ **[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^5$** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$ **[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^5$** 	**$4s^2\ 4p^5$**	**7**	**4**	**VIIA**
Kr(Z=36) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$: **[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$** ≡ **[Kr]** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$: **[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$** ≡ **[Kr]** 	**$4s^2\ 4p^6$**	**8**	**4**	**VIIIA**

Rb(Z=37) $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2 3d^{10} 4p^6\,\underline{5s^1}$ **[Kr]** $\underline{\mathbf{5s^1}}$ $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2 4p^6\,\underline{5s^1}$ **[Kr]** $\underline{\mathbf{5s^1}}$ 	$\mathbf{5s^1}$	**1**	**5**	**IA**
Cd(Z=48) $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,\underline{5s^2\,4d^{10}}$: [**Kr**] $\underline{\mathbf{5s^2 4d^{10}}}$ $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,\underline{4d^{10}\,5s^2}$: [**Kr**]$\underline{\mathbf{4d^{10}5s^2}}$ 	$\mathbf{4d^{10}5s^2}$	**12**	**5**	**IIB**
Xe(Z=54) $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\;4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,\underline{5s^2}\,4d^{10}\,\underline{5p^6}$: [**Kr**]$\underline{\mathbf{5s^2}}\mathbf{4d^{10}}\underline{\mathbf{5p^6}}$ **: [Xe]** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\;3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,\underline{5s^2 5p^6}$: [**Kr**] $\mathbf{4d^{10}}\underline{\mathbf{5s^2 5p^6}}$ **: [Xe]** 	$\mathbf{5s^2 5p^6}$	**8**	**5**	**VIIIA**
Cs(Z=55) $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^2\,4d^{10}\,5p^6\,\underline{6s^1}$: [Xe]$\underline{\mathbf{6s^1}}$ $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^6\,\underline{6s^1}$: [Xe]$\underline{\mathbf{6s^1}}$ 	$\mathbf{6s^1}$	**1**	**6**	**IA**

I-a, b) et c) Voir Tableau

d) *) Eléments appartenant à la même période :

Li, Be, O et Ne appartiennent à la même période **n = 2**.
Na, Mg, S, Cℓ et Ar appartiennent à la même période **n = 3**.
K, Ti, Cr, Cu, Br et Kr appartiennent à la même période **n = 4**.
Rb, Cd et Xe appartiennent à la même période **n = 5**.

Eléments appartenant au même groupe (même famille) :

Li, Na, K, Rb et Cs appartiennent au même groupe **IA** , famille des **alcalins**. La configuration électronique de valence est de type $\mathbf{ns^1}$
Be et Mg appartiennent au même groupe **IIA** , famille des **alcalino-terreux**. La configuration électronique de valence est de type $\mathbf{ns^2}$
O et S appartiennent au même groupe **VA**, famille de l'**azote**. La configuration électronique de valence est de type $\mathbf{ns^2np^3}$
Cℓ et Br appartiennent au même groupe **VIIA**, famille des **halogènes**. La configuration électronique de valence est de type $\mathbf{ns^2np^5}$
He, Ne, Ar, Kr et Xe appartiennent au même groupe **VIIIA**, famille des **gaz rares**. La configuration électronique de valence est de type $\mathbf{ns^2np^6}$

Eléments appartenant à la famille des métaux de transition: $(n-1)d^x\ ns^2$

Ti, Cr, Cu et Cd

e) Be, Mg, He, Ne, Ar, Cd, Kr et Xe sont diamagnétiques : ils possèdent des électrons appariés

$\uparrow\downarrow$. $\sum ms = 0$

Li ; O ; Na ; S ; Cℓ ; K ; Ti ; Cr ; Cu ; Br ; Rb ; Sc sont paramagnétiques : ils possèdent un ou plusieurs électrons célibataires : $\uparrow$. $\sum ms \neq 0$

2)

a) Les configurations électroniques possibles pour un élément ayant moins de 18 électrons et possédant 2 électrons célibataires sont :

[He] $\mathbf{2s^2\ 2p^2}$; [He] $\mathbf{2s^2\ 2p^4}$; [Ne] $\mathbf{3s^2\ 2p^2}$ et [Ne] $\mathbf{3s^2\ 3p^4}$

b) Elément appartenant à la période du lithium Li(Z=3) et au groupe de l'étain Sn(Z=50) :

La configuration électronique de l'étain Sn(Z=50) est :

Sn (Z=50) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$ selon Klechkowski (règle des diagonales)

Sn (Z=50) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ selon la disposition spatiale (n croissant)

La configuration électronique de valence de Sn est de type $\mathbf{ns^2np^2}$

Puisque l'élément à chercher appartient à la même famille que Sn, sa configuration électronique de valence est donc de type $\mathbf{ns^2np^2}$.

L'élément à chercher appartient à la même période que **Li(Z=3) : $1s^2\underline{2s^1}$** donc n = 2. Sa configuration électronique de valence sera alors **$\underline{2s^2 2p^2}$**.

En respectant les règles de remplissage, la configuration électronique de l'élément est : $1s^2\underline{2s^2 2p^2}$

En comptant le nombre d'électrons situés sur chaque orbitale, on trouve **Z = 6**. Il s'agit de l'élément carbone **C(Z=6)**.

3-a) Les configurations électroniques possibles pour un élément appartenant à la 4ème période (n=4) et possédant 2 électrons célibataires sont les éléments A ; B ; C et D.

A : [Ar] **$\underline{3d^2\ 4s^2}$** ; **B** : [Ar] **$\underline{3d^8\ 4s^2}$** ; **C** : [Ar] $3d^{10}$ **$\underline{4s^2\ 4p^2}$** et **D**: [Ar] $3d^{10}$ **$\underline{4s^2\ 4p^4}$**

A(Z = 22) ; **B(Z = 28)** ; **C(Z = 32)** et **D(Z = 34)**

- A possède 4 électrons de valence sur les orbitales s et d, il appartient donc au groupe **IVB**.

- B possède 10 électrons de valence sur les orbitales s et d, il appartient au groupe **VIIIB**.

- C possède 4 électrons de valence sur les orbitales s et p, il appartient au groupe **IVA**.

- D possède 6 électrons de valence sur les orbitales s et p, il appartient au groupe **VIA**.

b) Les éléments appartenant à la quatrième période, possédant deux électrons célibataires et en plus ne sont pas des éléments de transition sont les éléments C et D.

c) Les chalcogènes sont les éléments de la colonne 16 c'est-à-dire appartenant au groupe VIA et ayant comme structure de valence **ns^2np^4**. L'élément recherché est donc l'élément D. Il s'agit du **sélénium Se(Z=34)**.

II) Règle de Sanderson : un élément est un métal si le nombre d'électrons sur la couche « n » la plus grande est **inférieur ou égal** au numéro de la période dans laquelle il se trouve. Les atomes H et Ge sont les deux exceptions de cette règle.

Cas du magnésium : Mg (Z=12) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **$\underline{3s^2}$**
Le magnésium possède **2 électrons de valence** appartenant tous à la 3ème période **(n=3).**

Le nombre d'électrons de valence étant inférieur au numéro de la période (n=3), **le magnésium est donc un métal**.

Cas du soufre : S (Z=16) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **$\underline{3s^2\ 3p^4}$**
Le soufre possède 6 électrons de valence appartenant à la 3ème période (n=3).

Le nombre d'électrons de valence étant supérieur au numéro de la période (n=3), le soufre est donc un non métal.

Cas du vanadium : V (Z=23) : $1s^2\ \ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$\underline{3d^3\ 4s^2}$**

Le vanadium possède 5 électrons de valence, mais le nombre d'électrons sur la couche n la plus grande (n=4) est égal à 2 électrons ($4s^2$), il est donc inférieur au numéro de la période. Par conséquent, **le vanadium est un métal**.

III) Charge effective, constante d'écran et énergie d'ionisation

Rappel sur la théorie de Slater

Dans le cas des hydrogénoïdes (ions monoatomiques à un seul électron), nous avons établi les relations suivantes :

$$E_n = E_0 \frac{Z^2}{n^2} \quad ; \quad r = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogénoïdes.

Les règles de Slater appliquent les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques. On appelle ces règles les approximations hydrogénoïdes de Slater.

Dans un atome polyélectronique, chaque électron est attiré par le noyau mais repoussé par les autres électrons de l'atome. L'attraction réellement perçue par un électron est inférieure à celle qu'il percevrait s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau.

Afin de tenir compte de cet effet d'écran, on définit pour le noyau une charge nucléaire effective Z*.e (inférieure á la charge réelle Z.e) et qui tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron. Cette charge effective Z* est définie comme suit :

$$Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \to i}$$ avec σ constante d'écran calculée selon les règles de Slater

III-1) Les charges nucléaires effectives Z* perçues par les électrons de valence des atomes Li ; Na et Cℓ et leurs énergies correspondantes sont données respectivement par les relations suivantes :

$$Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \to i} \quad \text{et} \quad E_n = \left(\frac{Z^{*2}}{n^{*2}}\right) E_1$$

a- Li (Z = 3, 3 électrons) : $1s^2\underline{2s^1}$

Groupes de Slater : $(1s^2)\ (2s^1)$

$$Z^*_{2s2p}(Li) = Z - \left[2\sigma_{1s \to 2s2p}\right] = 3 - 2 \times (0{,}85) = 3 - 1{,}7 = 1{,}3$$

$$E_{2s2p}(Li) = \left(\frac{Z^{*2}_{2s2p}(Li)}{n^{*2}}\right) E_{1H} = \frac{(1{,}3)^2}{(2)^2}(-13{,}6) = -5{,}746\, eV$$

b- Na (Z = 11, 11 électrons) : $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$

Groupes de Slater : $(1s^2)\ (2s^2 2p^6)\ (3s^1)$

$$Z^*_{3s3p}(Na) = Z - \left[8\sigma_{2s2p\to 3s3p} + 2\sigma_{1s\to 3s3p}\right] = 11 - [8(0{,}85) + 2(1)] = 11 - 8{,}8 = 2{,}2$$

$$E_{3s3p}(Na) = \left(\frac{Z^{*2}_{3s3p}(Na)}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(2{,}2)^2}{(3)^2}(-13{,}6) = -7{,}314\ eV$$

c- Cℓ (Z = 17, 17 électrons) :

$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$

Groupes de Slater : $(1s^2)\ (2s^2 2p^6)\ (3s^2 3p^5)$

$$Z^*_{3s3p}(Cl) = Z - \left[6\sigma_{3s3p\to 3s3p} + 8\sigma_{2s2p\to 3s3p} + 2\sigma_{1s\to 3s3p}\right]$$
$$= 17 - [6(0{,}35) + 8(0{,}85) + 2(1)] = 17 - 10{,}9 = 6{,}1$$

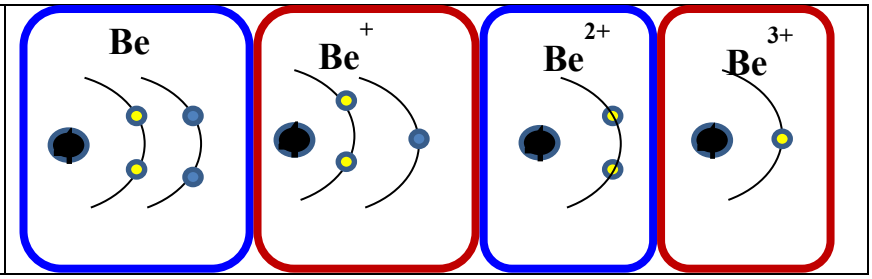
$$E_{3s3p}(Cl) = \left(\frac{Z^{*2}_{3s3p}}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(6{,}1)^2}{(3)^2}(-13{,}6) = -56{,}23\ eV$$

III-2) Calculons les énergies d'ionisation successives du béryllium Be(Z=4) et comparons les valeurs obtenues aux valeurs expérimentales : 9,28 ; 18,1 ; 155 et 217 eV.

I_1 correspond à la réaction : $Be \rightarrow Be^+ + 1e^-$: énergie de 1ère ionisation de Be
I_2 correspond à la réaction : $Be^+ \rightarrow Be^{2+} + 1e^-$: énergie de 2ème ionisation de Be
I_3 correspond à la réaction : $Be^{2+} \rightarrow Be^{3+} + 1e^-$: énergie de 3ème ionisation de Be
I_4 correspond à la réaction : $Be^{3+} \rightarrow Be^{4+} + 1e^-$: énergie de 4ème ionisation de Be

I_1 = E(Be^+) - E(Be) ; I_2 = E(Be^{2+}) - E(Be^+) ; I_3 = E(Be^{3+}) - E(Be^{2+}) ; I_4 = E(Be^{4+}) - E(Be^{3+})

❖ **Configuration électronique de Be, Be^+, Be^{2+}, Be^{3+} et Be^{4+} :**

Be(Z=4, 4e⁻) : $(1s^2)\ (2s^2)$ Be^+(Z=4, 3e⁻) : $(1s^2)\ (2s^1)$ Be^{2+}(Z=4, 2e⁻) : $(1s^2)$ Be^{3+}(Z=4, 1e⁻) : $(1s^1)$ Be^{4+}(Z=4, 0e⁻) : $(1s^0)$	

❖ **Energies des espèces Be, Be^+, Be^{2+}et Be^{3+} :**

$E(Be) = 2E_{1s}(Be) + 2E_{2s2p}(Be)$
$E(Be^+) = 2E_{1s}(Be^+) + E_{2s2p}(Be^+)$
$E(Be^{2+}) = 2E_{1s}(Be^{2+})$ **Avec: $E_{1s}(Be) = E_{1s}(Be^+) = E_{1s}(Be^{2+})$**
$E(Be^{3+}) = E_{1s}(Be^{3+})$
$E(Be^{4+}) = 0E_{1s}(Be^{4+})$

$I_1 = E(Be^+) - E(Be)$
$I_1 = [2E_{1s}(Be^+) + E_{2s2p}(Be^+)] - [2E_{1s}(Be) + 2E_{2s2p}(Be)] = E_{2s2p}(Be^+) - 2E_{2s2p}(Be)$

$I_2 = E(Be^{2+}) - E(Be^+)$
$I_2 = [2E_{1s}(Be^{2+})] - [2E_{1s}(Be^+) + E_{2s2p}(Be^+)] = - E_{2s2p}(Be^+)$

$I_3 = E(Be^{3+}) - E(Be^{2+})$
$I_3 = [E_{1s}(Be^{3+})] - [2E_{1s}(Be^{2+})] = E_{1s}(Be^{3+}) - 2E_{1s}(Be^{2+})$

$I_4 = E(Be^{4+}) - E(Be^{3+}) = - E_{1s}(Be^{3+})$

$I_1 = E_{2s2p}(Be^+) - 2E_{2s2p}(Be)$	$I_2 = - E_{2s2p}(Be^+)$	$I_3 = E_{1s}(Be^{3+}) - 2E_{1s}(Be^{2+})$	$I_4 = - E_{1s}(Be^{3+})$

❖ Calculons les energies : $E_{2s2p}(Be^+)$; $E_{2s2p}(Be)$; $E_{1s}(Be^{3+})$ et $E_{1s}(Be^{2+})$

$$E_{2s2p}(Be^+) = (\frac{Z^{*2}_{2s2p}(Be^+)}{n^{*2}})E_{1H} \qquad E_{2s2p}(Be) = (\frac{Z^{*2}_{2s2p}(Be)}{n^{*2}})E_{1H}$$
$$E_{1s}(Be^{3+}) = (\frac{Z^{*2}_{1s}(Be^{3+})}{n^{*2}})E_{1H} \qquad E_{1s}(Be^{2+}) = (\frac{Z^{*2}_{1s}(Be^{2+})}{n^{*2}})E_{1H}$$

$$Z^*_{2s2p}(Be^+) = Z - \left[2\sigma_{1s\to 2s2p}\right] = 4 - [2(0{,}85)] = 2{,}3$$
$$E_{2s2p}(Be^+) = (\frac{Z^{*2}_{2s2p}(Be^+)}{n^{*2}})E_{1H} = \frac{(2{,}3)^2}{(2)^2}(-13{,}6) = -17{,}986\, eV$$

$$Z^*_{2s2p}(Be) = Z - \left[1\sigma_{2s2p\to 2s2p} + 2\sigma_{1s\to 2s2p}\right] = 4 - [1(0{,}35) + 2(0{,}85)] = 1{,}95$$
$$E_{2s2p}(Be) = (\frac{Z^{*2}_{2s2p}(Be)}{n^{*2}})E_{1H} = \frac{(1{,}95)^2}{(2)^2}(-13{,}6) = -12{,}93\, eV$$

$$Z^*_{1s}(Be^{3+}) = Z = 4$$
$$E_{1s}(Be^{3+}) = (\frac{Z^{*2}_{1s}(Be^{3+})}{n^{*2}})E_{1H} = \frac{(4)^2}{(1)^2}(-13{,}6) = -217{,}6\, eV$$

$$Z^*_{1s}(Be^{2+}) = Z - \left[1\sigma_{1s\to 1s}\right] = 4 - [1(0{,}30)] = 3{,}7$$
$$E_{1s}(Be^{2+}) = (\frac{Z^{*2}_{1s}(Be^{2+})}{n^{*2}})E_{1H} = \frac{(3{,}7)^2}{(1)^2}(-13{,}6) = -186{,}2\, eV$$

Les valeurs des énergies $E_{2s2p}(Be^+)$; $E_{2s2p}(Be)$; $E_{1s}(Be^{3+})$ et $E_{1s}(Be^{2+})$ sont les suivantes :

$E_{2s2p}(Be^+) = -17,99$ eV ; $E_{2s2p}(Be) = -12,93$ eV ; $E_{1s}(Be^{3+}) = -217,6$ eV et $E_{1s}(Be^{2+}) = -186,2$ eV

$I_1 = E_{2s2p}(Be^+) - 2E_{2s2p}(Be) = -17,986 – 2(-12,928) = 7,87$ eV

$I_2 = - E_{2s2p}(Be^+) = - (-17,986) = 17,986$ eV

$I_3 = E_{1s}(Be^{3+}) - 2E_{1s}(Be^{2+}) = -217,6 – 2(-186,2) = 154,8$ eV

$I_4 = -E_{1s}(Be^{3+}) = - (-217,6) = 217,6$ eV

- **Comparaison des énergies d'ionisation successives du béryllium avec les valeurs expérimentales : 9,28 ; 18,1 ; 155 et 217 eV**

Energie d'ionisation	I_1	I_2	I_3	I_4
Valeur calculée (eV)	7,87	17,99	154,8	217,60
Valeur expérimentale (eV)	9,28	18,1	155	217
Ecart (%) : $(V_C-V_e)/V_e$	-15,19	-0,61	-0,13	0,28

Conclusion : On voit que l'accord entre valeurs calculées et expérimentales est excellent sauf pour la première énergie d'ionisation où l'écart observé est plus important. Les valeurs des énergies d'ionisation augmentent régulièrement du fait de la diminution de l'effet d'écran par arrachement des électrons. L'erreur commise devient de plus en plus négligeable.

3) Le tableau suivant donne le rayon de covalence et le rayon ionique (en Å) ainsi que les énergies de première ionisation (EI_1) et de deuxième ionisation (EI_2) en kJ/mol des quatre premiers alcalins.

Elément	**Symbole**	**Rayon covalent (Å)**	**Rayon ionique (Å)**	**EI_1 (kJ/mol)**	**EI_2 (kJ/mol)**
Lithium	Li	1,23	0,60	520,3	7298
Sodium	Na	1,54	0,95	495,8	4562
Potassium	K	2,03	1,33	419	3051
Rubidium	Rb	2,16	1,48	403	2632

3-a) Rappelons l'expression des rayons des orbites permises pour l'électron des atomes hydrogénoïdes obtenue dans le modèle de Bohr.

Dans le cas des hydrogénoïdes (ions monoatomiques à un seul électron), obtenus dans le modèle de Bohr, nous avons établi la relation qui donne l'expression du rayon :

$$r_n = \frac{n^2}{Z} r_{1H}$$

Avec : r_{1H} : premier rayon de Bohr relatif à l'atome d'hydrogène : $r_{1H} = 0{,}529$ Å
Z : numéro atomique
n : nombre quantique

3-b) Expression des rayons des orbites pour l'électron des atomes polyélectroniques dans le modèle de Slater.

Dans le cas du modèle de Slater, l'expression du rayon devient :

$$r_n = \frac{n^{*2}}{Z_i^*} r_{1H} \qquad avec \qquad Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \to i}$$

Z est le numéro atomique de l'atome considéré ;
$\sigma_{j \to i}$ représente la constante d'écran due aux électrons j autres que i.
n* : nombre quantique apparent.

3-c) Justification de l'évolution observée du rayon de covalence des alcalins

Li, Na, K et Rb ont tous le même type de couche de valence, type ns^1. Ils appartiennent donc au même groupe (IA, 1 électron de valence), même famille (alcalins)**.**

D'après la relation **:**

$$r_n = \frac{n^{*2}}{Z_i^*} r_{1H}$$

Sur une colonne, du haut vers le bas, n augmente, Z* augmente. L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z* et le rayon atomique augmente.

Or **dans un groupe**, en passant de haut vers le bas, le nombre de couches augmente, Z augmente et le rayon atomique augmente.

Autrement dit, selon le groupe, chaque élément possède une couche de plus que celui se trouvant au dessus. Donc le rayon atomique augmente lorsque Z augmente ; l'électron s'éloigne du noyau.

$$\Rightarrow \mathbf{R(Rb) > R(K) > R(Na) > R(Li)}$$

3-d) Justifions le fait que le rayon ionique des alcalins est très inférieur à leur rayon de covalence.

L'alcalin M de configuration électronique **[gaz rare] ns¹** cherche à se stabiliser en perdant son électron de valence ns^1. On obtient ainsi un cation M^+ ayant la structure d'un gaz rare.

On suppose que la relation $r_n = \frac{n^{*2}}{Z_i^*} r_{1H}$ reste valable pour l'ion obtenu. Voyons comment évoluent n et Z* quand on passe de M à M^+.

Les ions de type A^+ (cations) ont toujours un rayon ionique plus faible que le rayon atomique (on arrache des électrons). Le départ d'un électron externe diminue l'effet d'écran sur ceux qui restent (donc Z* augmente). Les électrons sont donc plus attirés par le noyau. La force d'attraction augmente et le rayon diminue.

$$\Rightarrow \quad \mathbf{R(M^+) < R(M)}$$

3-e) Lien qualitatif entre le rayon atomique et l'énergie de première ionisation

L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique.

Cela est logique si l'on considère que dans un petit atome, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'où une forte valeur de $I_{1,}$ raisonnement opposé pour les gros atomes.

3-f) Justifions l'évolution observée pour l'énergie de première ionisation des alcalins.

En passant de Li à Rb :

- le nombre de couches augmente,
- la distance noyau-électron périphérique augmente,
- le rayon atomique augmente, **effet distance**
- la force d'attraction noyau-électron périphérique diminue, (l'électron est plus libre, il est facile de l'arracher).
- **⇒ l'énergie d'ionisation diminue**

r(Rb) > r(Li) : effet distance ; I_1(Rb) < I_1(Li)

3-g) Expliquons pourquoi l'énergie de deuxième ionisation d'un atome est forcément plus grande que son énergie de première ionisation.

EI_1 correspond à la réaction : $A \rightarrow A^+ + 1e^-$: énergie de 1ère ionisation de A
EI_2 correspond à la réaction : $A^+ \rightarrow A^{2+} + 1e^-$: énergie de 2ème ionisation de A

Rappelons que l'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un électron.
Plus on arrache un électron, plus l'effet d'écran diminue et plus on s'approche du noyau. Les électrons fortement retenus par le noyau seront plus difficiles à arracher donc l'énergie demandée sera plus grande.

$$\mathbf{EI_2 > EI_1}$$

3-h) Dans le cas des alcalins, justifions pourquoi on observe que l'énergie de deuxième ionisation est beaucoup plus élevée que l'énergie de première ionisation.

La structure électronique d'un alcalin, groupe : **IA**, peut s'écrire : **[gaz rare] ns^1**.

L'ion A^+ obtenu possède la structure électronique d'un gaz rare, il est donc extrêmement stable et l'arrachage d'un deuxième électron est donc très difficile d'où la forte valeur de EI_2.

$$\mathbf{EI_2 >>> EI_1}$$

3-i) Calcul des deux premières énergies d'ionisation de l'atome de potassium K(Z=19)

K (Z = 19, 19 électrons) :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1}$ Structure électronique à l'état fondamental

Cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Valence : $4s^1$
Groupes de Slater : $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(4s^1)$

I_1 correspond à la réaction : $K \rightarrow K^+ + 1e^-$: énergie de 1ère ionisation de K
I_2 correspond à la réaction : $K^+ \rightarrow K^{2+} + 1e^-$: énergie de 2ème ionisation de K

$$\mathbf{I_1 = E(K^+) - E(K)} \qquad \textbf{et} \qquad \mathbf{I_2 = E(K^{2+}) - E(K^+)}$$

Remarque

L'énergie d'ionisation peut être symbolisée par les termes **I_1, I_2, …** ou encore **EI_1, EI_2,** …

Groupes de Slater de K, K^+ et K^{2+} :

K(Z=19, 19e^-) : $(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^6)\ (4s^1)$
K^+(Z=19, 18e^-) : $(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^6)$
K^{2+}(Z=19, 17e^-) : $(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^5)$

$E(K) = 2E_{1s}(K) + 8E_{2s2p}(K) + 8E_{3s3p}(K) + E_{4s4p}(K)$
$E(K^+) = 2E_{1s}(K^+) + 8E_{2s2p}(K^+) + 8E_{3s3p}(K^+)$
$E(K^{2+}) = 2E_{1s}(K^{2+}) + 8E_{2s2p}(K^{2+}) + 7E_{3s3p}(K^{2+})$

Avec $E_{1s}(K) = E_{1s}(K^+) = E_{1s}(K^{2+})$; $E_{2s2p}(K) = E_{2s2p}(K^+) = E_{2s2p}(K^{2+})$ et $E_{3s3p}(K) = E_{3s3p}(K^+)$

$I_1 = E(K^+) - E(K)$
$I_1 =$ [$2E_{1s}(K^+) + 8E_{2s2p}(K^+) + 8E_{3s3p}(K^+)$**] – [**$2E_{1s}(K) + 8E_{2s2p}(K) + 8E_{3s3p}(K) + E_{4s4p}(K)$**]**

$$\mathbf{I_1 = - E_{4s4p}(K)}$$

$I_2 = E(K^{2+}) - E(K^+)$
$I_2 =$ [$2E_{1s}(K^{2+}) + 8E_{2s2p}(K^{2+}) + 7E_{3s3p}(K^{2+})$**] – [**$2E_{1s}(K^+) + 8E_{2s2p}(K^+) + 8E_{3s3p}(K^+)$**]**
$I_2 =$ [$7E_{3s3p}(K^{2+})$**] – [**$8E_{3s3p}(K^+)$**]**

$$\mathbf{I_2 = 7E_{3s3p}(K^{2+}) - 8E_{3s3p}(K^+)}$$

❖ **$I_1 = - E_{4s4p}(K)$** Calculons $E_{4s4p}(K)$

$$Z^*_{4s4p}(K) = Z - \left[8\sigma_{3s3p\to 4s4p} + 8\sigma_{2s2p\to 4s4p} + 2\sigma_{1s\to 4s4p}\right] = 19 - [8(0{,}85) + 8(1) + 2(1)] = 19 - 16{,}8 = 2{,}2$$

$$E_{4s4p}(K) = \left(\frac{Z^{*2}_{4s4p}}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(2{,}2)^2}{(3{,}7)^2}(-13{,}6) = -4{,}808\ eV$$

$\Rightarrow$ $I_1 = - E_{4s4p}(K) = 4{,}808$ eV

$\Rightarrow$ $I_1 = 4{,}808$ eV

❖ **$I_2 = 7E_{3s3p}(K^{2+}) - 8E_{3s3p}(K^+)$** Calculons $E_{3s3p}(K^{2+})$ et $E_{3s3p}(K^+)$

$$Z^*_{3s3p}(K^{2+}) = Z - \left[6\sigma_{3s3p\to 3s3p} + 8\sigma_{2s2p\to 3s3p} + 2\sigma_{1s\to 3s3p}\right]$$
$$= 19 - [6(0{,}35) + 8(0{,}85) + 2(1)] = 19 - 10{,}9 = 8{,}1$$
$$E_{3s3p}(K^{2+}) = \left(\frac{Z^{*2}_{3s3p}(K^{2+})}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(8{,}1)^2}{(3)^2}(-13{,}6) = -99{,}144\ eV$$

$$Z^*_{3s3p}(K^+) = Z - \left[7\sigma_{3s3p\to 3s3p} + 8\sigma_{2s2p\to 3s3p} + 2\sigma_{1s\to 3s3p}\right]$$
$$= 19 - [7(0{,}35) + 8(0{,}85) + 2(1)] = 19 - 11{,}25 = 7{,}75$$
$$E_{3s3p}(K^+) = \left(\frac{Z^{*2}_{3s3p}}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(7{,}75)^2}{(3)^2}(-13{,}6) = -90{,}76\ eV$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{I_2 = 7E_{3s3p}(K^{2+}) - 8E_{3s3p}(K^+) = 7(-99{,}144) - 8(-90{,}76) = 32{,}072\ eV}$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{I_2 = 32{,}072\ eV}$$

<u>Comparaison des valeurs de I_1(K) et de I_2(K) avec les valeurs expérimentales :</u>

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs expérimentales et calculées des énergies de 1ère et 2ème ionisation du potassium exprimées en kJ/mol (**1 eV = 96,5 kJ/mol)**

Energie d'ionisation	I_1	I_2
Valeur calculée (kJ/mol)	464	3095
Valeur expérimentale (kJ/mol)	419	3051
Ecart (%) : $(V_C - V_e)/V_e$	10,73	1,44

Conclusion : On voit que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est excellent surtout pour l'énergie de la 2ème ionisation car l'effet d'écran diminue par l'arrachement des électrons, l'erreur commise devient rapidement négligeable.