

Série de TD n°5

Exercice 1

- Définir les quatre nombres quantiques. Comment leurs valeurs sont-elles liées ? Que représentent-ils ?
- Ces nombres peuvent-ils avoir ensemble les valeurs suivantes ? Si oui, quelles sous-couches représentent-ils ?

	n	l	m_l
a.	2	0	0
b.	4	1	-2
c.	3	1	-1
d.	5	2	-2
e.	3	0	0
f.	2	0	1

- Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
 - Si $l = 0$, l'électron est dans une orbitale d.
 - Si $n = 1$, m_l peut être égal à -1.
 - Pour un électron f, m_l peut avoir la valeur 3.
 - Pour un électron p, m_s peut être égal à 2.
 - Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
 - Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.
- Indiquer les valeurs des quatre nombres quantiques $\{n, l, m_l, m_s\}$ caractérisant chacun des électrons de l'oxygène ($Z = 8$).
- Soient les structures électroniques suivantes: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$; $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3f^6$.

Lesquelles parmi ces structures, celles qui sont à l'état fondamental, celles qui sont à l'état excité et celles qui sont inexactes.

Exercice 2

On considère les éléments chimiques suivants : Aluminium ($_{13}\text{Al}$), zinc ($_{30}\text{Zn}$) et argent ($_{47}\text{Ag}$).

- Compléter le tableau suivant :

Élément	Configuration électronique (état fondamental)	Période	Groupe (Chiffre et lettre)	Caractère magnétique
$_{13}\text{Al}$				
$_{30}\text{Zn}$				

- L'aluminium possède trois électrons de valence. Identifier ces électrons après les avoir représenté à l'aide des cases quantiques.
- Le zinc présente une structure complètement saturée en électrons.
 - Calculer la charge nucléaire effective de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du zinc.
 - Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation de Zn, les électrons 4s partent avant 3d.
 - Préciser alors l'ion le plus stable susceptible de se former à partir de ce métal.
- L'argent a une configuration électronique qui fait exception à la règle de remplissage des orbitales atomiques. On se propose donc de justifier cette exception à travers la démarche suivante :
 - Détermination de la charge nucléaire effective perçue par un électron 5s ainsi que l'énergie orbitale correspondante (utiliser la configuration électronique sans exception).
 - Réalisation des mêmes calculs pour l'électron 4d.
 - Comparaison des résultats obtenus et conclusion.
- Donner à chacun des trois atomes ci-dessus, la valeur du rayon atomique selon le modèle de Slater. En déduire le classement théorique par ordre croissant de l'électronégativité (χ) de ces métaux.
- En réalité, l'électronégativité de ces éléments varie en sens inverse de ce classement. Commenter cette évolution.
- Après avoir effectué les calculs de Slater relatifs aux énergies de première ionisation (E_{i1}), un étudiant a écrit sur sa copie d'examen : $E_{i1}(\text{Zn}) < E_{i1}(\text{Ag}) < E_{i1}(\text{Al})$. Reprendre ces calculs et donner votre avis sur ce classement. Vous pouvez utiliser la relation : $E_{i1}(\text{Ag}) / E_{i1}(\text{Zn}) = 3/4$.

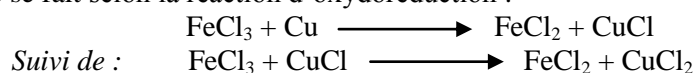
Exercice 3

L'arsenic ${}_{33}\text{As}$ est un élément chimique métalloïde dont les propriétés sont intermédiaires entre métalliques et non métalliques.

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'arsenic ${}_{33}\text{As}$ et préciser sa période et son groupe.
2. Quels sont les électrons de valence de cet élément?
3. Préciser les quatre nombres quantiques de l'un des électrons de valence de la sous couche p.
4. L'arsenic est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier.
5. L'arsenic peut présenter deux cations. En vous basant sur la structure électronique, identifier ces deux ions.
6. Considérons l'élément X_1 qui se situe sur la même ligne que l'arsenic et qui appartient à la même famille que l'élément X_2 qui est le plus électronégatif du tableau périodique.
 - a. Identifier les éléments X_2 et X_1 et donner leurs ions les plus stables.
 - b. Comment appelle t'on la famille de ces éléments et quelles sont ces caractéristiques ?
 - c. Cette famille comporte un élément X_3 dont l'affinité électronique est la plus grande de tous. Quelle est cet élément ?
 - d. Comment varie le rayon atomique de tous ces éléments de même famille ?
7. Soient deux éléments X_4 et X_5 appartenant au même groupe que As mais de plus faible numéro atomique.
 - a. Quelles sont les configurations électroniques de ces deux éléments.
 - b. Identifier ces éléments (symbole chimique).
8. Comment varie l'électronégativité χ au sein d'un groupe du tableau périodique ? Attribuer les valeurs suivantes de χ (échelle de Pauling) aux éléments As, X_4 et X_5 : 2,18; 2,19; 3,04.
9. Calculer selon l'approximation hydrogénoïde de Slater le rayon atomique de chacun des trois éléments As, X_4 et X_5 . Proposer alors un sens d'évolution de l'énergie d'ionisation dans une colonne du tableau périodique.
10. Evaluer l'énergie de première ionisation des éléments X_4 et X_5 d'après le modèle de Slater. Ces valeurs sont-elles en accord avec l'évolution de cette énergie ? Proposer une explication.

Exercice 4

1. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental du cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) prévue par la règle de Klechkowski (configuration sans exception). Cette configuration ne convient pas. Expliquer pourquoi et établir la configuration la plus stable de cet atome et en déduire la période et le groupe (chiffre romain et lettre) de cet élément.
2. Cet atome est-il paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier.
3. Calculer les énergies de première et deuxième ionisation du cuivre selon le modèle de Slater et comparer les résultats obtenus aux valeurs expérimentales suivantes : $E_{i1} = 7,73 \text{ eV}$, $E_{i2} = 20,29 \text{ eV}$.
4. Quel est l'effet d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde $\lambda = 90,6 \text{ nm}$ sur l'ionisation de cet atome ? Expliquer.
5. Donner alors les trois nombres quantiques caractérisant l'orbitale atomique qu'occupait l'électron arraché suite à cette ionisation du cuivre.
6. Le perchlorure de fer est utilisé dans le processus de fabrication des circuits imprimés. L'attaque chimique du cuivre par ce composé se fait selon la réaction d'oxydoréduction :



- a. Le chlore (${}_{17}\text{Cl}$) ne donne qu'un seul ion stable. De quel ion s'agit-il ? Comparer le rayon de cet ion avec celui de l'argon (${}_{18}\text{Ar}$).
- b. Quels sont les ions de fer et de cuivre présents dans les composés FeCl_3 , FeCl_2 et CuCl_2 ?
- c. Calculer les rayons de ces ions métalliques selon la méthode de Slater.

Données pour les calculs de Slater:

$$E_n = - E_H Z^{*2} / n^{*2} \quad (E_H = 13,6 \text{ eV}) ; \quad r_n = n^{*2} a_0 / Z^* \quad (a_0 = 0,53 \text{ \AA}).$$

Orbitales atomiques (Slater): (1s) (2s=2p) (3s=3p) (3d) (4s=4p) (4d) (4f) (5s=5p)...

Constantes d'écrans de Slater :

Type d'électron	Électron de même groupe	Électron de groupes (n-1)	Électron de groupes (<n-1)
(1s)	0,30		
(ns, np)	0,35	0,85	1,00
(nd), (nf)	0,35	1,00	1,00

Le n effectif (n^*) de Slater :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2