

ATOMES POLYÉLECTRONIQUES - corrigé des exercices

I. Ionisation d'un atome d'hélium et approximation de Slater

• Dans l'atome He, chacun des deux électrons 1s subit, compte tenu de l'effet d'écran, l'attraction par une charge : $Z^* = Z - \zeta \approx 1,7$. L'énergie de l'atome est donc (en prenant référence dans l'état où les électrons sont infiniment éloignés) : $E = 2 Z^{*2} E_1$ où $E_1 = -\frac{m_e q_e^4}{8\epsilon_0 h^2} = -13,6 \text{ eV}$ correspond au niveau fondamental de l'atome d'hydrogène. Ceci correspond à : $E \approx -78,6 \text{ eV}$.

• Pour l'ion He^+ , le calcul est analogue mais il n'y a qu'un électron et il ne subit pas d'effet d'écran, d'où l'énergie : $E' = Z^2 E_1 = -54,4 \text{ eV}$. L'énergie d'ionisation est donc : $\Delta E = E' - E = 24,2 \text{ eV}$.

♦ remarque : étant donné que l'ionisation modifie l'effet d'écran subi par l'électron qui reste, on obtient une énergie d'ionisation différente de la valeur absolue de l'énergie qu'avait l'électron arraché ($E'' = Z^{*2} E_1 = -39,3 \text{ eV}$).

II. Spectre d'émission du lithium et approximation de Rydberg

• Les énergies des photons émis peuvent s'écrire : $E_{n2} = hc R_H \cdot \left(\frac{1}{(2-0,4)^2} - \frac{1}{(n-0,04)^2} \right)$.

• Les longueurs d'ondes des quatre premières raies sont donc : $\lambda_{n2} = \frac{hc}{E_{n2}} = 699,5 \text{ nm}$ (rouge) ; $329,7 \text{ nm}$ (U.V.) ; $278,9 \text{ nm}$; $260,5 \text{ nm}$.

• L'énergie d'ionisation est la limite : $E_{n\infty} = \frac{hc R_H}{(2-0,4)^2} = 5,31 \text{ eV}$.

• Dans l'approximation de Slater, les électrons ont une énergie : $E_n = E_1 \frac{(Z-\zeta)^2}{n^2}$ ce qui donne au

total : ♦ pour l'atome Li : $E = E_1 \cdot [2 \times (3 - 0,30)^2 + \frac{1}{4} (3 - 1,70)^2]$;

♦ pour l'ion Li^+ : $E' = E_1 \cdot [2 \times (3 - 0,30)^2]$;

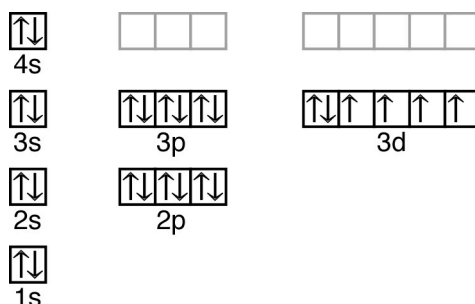
♦ pour l'énergie d'ionisation : $E'' = E - E' = E_1 \cdot \frac{1}{4} (3 - 1,7)^2 = 5,7 \text{ eV}$.

• On constate que les deux approximations sont du bon ordre de grandeur mais que, dans ce cas, l'approximation de Rydberg est plus précise.

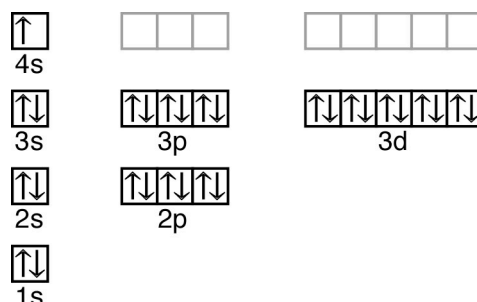
• Le modèle de Slater est par contre "meilleur" en ce qui concerne la généralité, car il décrit un plus grand nombre de structures électroniques avec les mêmes coefficients, alors que les coefficients de l'approximation de Rydberg doivent être adaptés différemment en fonction du niveau électronique considéré.

III. Structure électronique et ions du fer et du cuivre

1. • Pour le fer, $Z = 26$, la structure est $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2)$, ce qui peut se préciser (compte tenu de la règle de Hund) :



• Pour le cuivre, $Z = 29$, la structure prévue simplement est $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2)$; toutefois, la stabilisation par remplissage du sous-niveau $3d$ aboutit à $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1)$:



• Pour préciser, on peut calculer l'énergie des orbitales "supérieures" ($3d4s$) de la première structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 8 \times 0,35 = 8,20 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 17 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 4,20 ;$$

$$E = E_1 \cdot \left[9 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -944,5 \text{ eV.}$$

• De même pour les orbitales "supérieures" de la seconde structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 9 \times 0,35 = 7,85 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 18 \times 0,85 = 3,7 ;$$

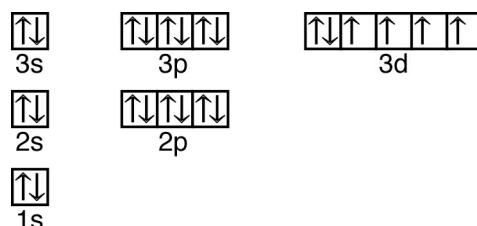
$$E' = E_1 \cdot \left[10 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -942,8 \text{ eV.}$$

• Il semble donc, contrairement aux observations expérimentales, que la seconde structure soit plutôt un peu moins stable. Ce résultat de calcul n'a toutefois rien d'étonnant : la méthode de Slater ne prend pas en compte toutes les énergies d'interaction (par exemple l'énergie d'appariement associée à la règle de Hund) ; cette méthode n'est pas assez précise pour le cas étudié ici.

♦ remarque : la méthode "améliorée" avec les numéros de niveaux $n_3^* = 3,0$ et $n_4^* = 3,7$ conclut de

$$\text{même : } E = E_1 \cdot \left[9 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{13,69} \right] = -949,5 \text{ eV} ; E' = E_1 \cdot \left[10 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{13,69} \right] = -944,8 \text{ eV.}$$

2. • D'après ce qui précède, on peut proposer pour l'ion Fe^{2+} les structures : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6)$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2)$. Il se trouve que c'est la première qui est correcte :



• Pour préciser, on peut calculer l'énergie des orbitales "supérieures" ($3d4s$) de la première structure :

$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 5 \times 0,35 = 6,25 ;$$

$$E = E_1 \cdot \left[6 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} \right] = -354,2 \text{ eV.}$$

• De même pour les orbitales "supérieures" de la seconde structure :

$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 4 \times 0,35 = 6,6 ;$$

$$Z_{4s}^* = 26 - 10 \times 1,0 - 13 \times 0,85 = 4,95 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[5 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -349,9 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la troisième structure :

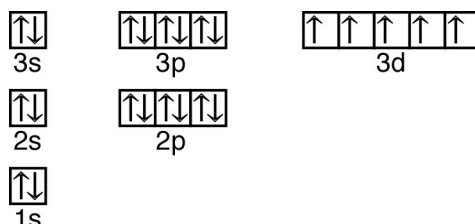
$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 3 \times 0,35 = 6,95 ;$$

$$Z_{4s}^* = 26 - 10 \times 1,0 - 12 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 5,45 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[4 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -342,5 \text{ eV.}$$

• Il semble donc que la première structure soit la plus stable, conformément aux observations expérimentales. Ce résultat n'est hélas pas une démonstration complète, car la méthode de Slater reste un peu approximative.

• De même, on peut proposer pour l'ion Fe^{3+} différentes structures : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5)$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^1)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2)$. Il se trouve que c'est la première qui est correcte :



- Pour préciser, on peut calculer l'énergie des orbitales “supérieures” ($3d4s$) de la première structure :

$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 4 \times 0,35 = 6,6 ;$$

$$E = E_1 \cdot \left[5 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} \right] = -329,1 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la seconde structure :

$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 3 \times 0,35 = 6,95 ;$$

$$Z_{4s}^* = 26 - 10 \times 1,0 - 12 \times 0,85 = 5,8 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[4 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -320,6 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la troisième structure :

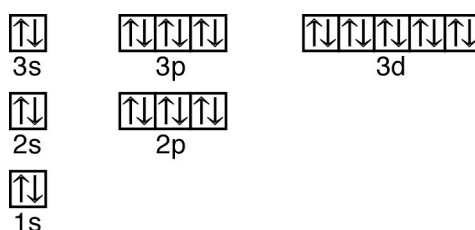
$$Z_{3d}^* = 26 - 18 \times 1,0 - 2 \times 0,35 = 7,3 ;$$

$$Z_{4s}^* = 26 - 10 \times 1,0 - 11 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 6,3 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[3 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -309,1 \text{ eV.}$$

• Il semble donc que la première structure soit la plus stable, conformément aux observations expérimentales. Ce résultat n'est hélas pas une démonstration complète, car la méthode de Slater reste un peu approximative.

3. • Pour l'ion Cu^+ , on peut proposer : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10})$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^1)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2)$. Il se trouve que c'est la première qui est correcte :



- Pour préciser, on peut calculer l'énergie des orbitales “supérieures” ($3d4s$) de la première structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 9 \times 0,35 = 7,85 ;$$

$$E = E_1 \cdot \left[10 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} \right] = -931,2 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la seconde structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 8 \times 0,35 = 8,2 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 17 \times 0,85 = 4,55 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[9 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -932,1 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la troisième structure :

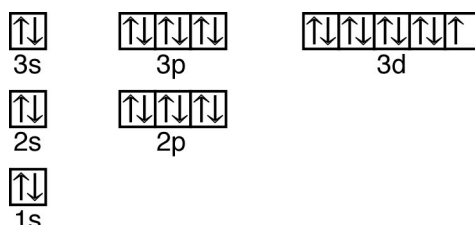
$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 7 \times 0,35 = 8,55 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 16 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 5,05 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[8 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -920,3 \text{ eV.}$$

• Il semble donc que la seconde structure soit (de très peu) la plus stable, contrairement aux observations expérimentales. La méthode de Slater n'est pas assez précise pour étudier ce cas.

• De même, on peut proposer pour l'ion Cu^{2+} différentes structures : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9)$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^1)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2)$. Il se trouve que c'est la première qui est correcte :



- Pour préciser, on peut calculer l'énergie des orbitales “supérieures” ($3d4s$) de la première structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 8 \times 0,35 = 8,2 ;$$

$$E = E_1 \cdot \left[9 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} \right] = -914,5 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la seconde structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 7 \times 0,35 = 8,55 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 16 \times 0,85 = 5,4 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[8 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 1 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -908,5 \text{ eV.}$$

- De même pour les orbitales “supérieures” de la troisième structure :

$$Z_{3d}^* = 29 - 18 \times 1,0 - 6 \times 0,35 = 8,9 ;$$

$$Z_{4s}^* = 29 - 10 \times 1,0 - 15 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 5,9 ;$$

$$E' = E_1 \cdot \left[7 \times \frac{(Z_{3d}^*)^2}{9} + 2 \times \frac{(Z_{4s}^*)^2}{16} \right] = -897,0 \text{ eV.}$$

• Il semble donc que la première structure soit la plus stable, conformément aux observations expérimentales. Ce résultat n'est hélas pas une démonstration complète, car la méthode de Slater reste un peu approximative.

• Dans l'ensemble, bien que manquant de précision, la méthode de Slater est qualitativement intéressante car elle décrit un assez grand nombre de cas ; les exceptions telles que le cuivre et le chrome sont peu nombreuses pour les atomes de taille modérée (l'efficacité se détériore par contre pour les grandes valeurs de Z).

IV. Structure électronique du chlore et du potassium

1. • Pour l'atome Cl, qui a 17 électrons, la structure électronique est : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5)$;
 • Pour l'atome K, qui a 19 électrons, la structure électronique est : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1)$.

2. • Avec la méthode de Slater, on peut estimer les rayons atomiques par l'approximation :

$$r_{n,l} \approx a_0 \frac{n^2}{Z^*} \quad (\text{avec } a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e q_e^2} \approx 52,9 \text{ pm}).$$

• Pour le niveau de valence de Cl, le coefficient d'écran est : $\zeta = 2 \times 1,0 + 8 \times 0,85 + 6 \times 0,35 = 10,9$ d'où : $Z^*_3 = Z - \zeta = 6,1$. On en déduit le rayon : $r(\text{Cl}) \approx 78 \text{ pm}$.

♦ remarque : le rayon mesuré est $\approx 100 \text{ pm}$, mais on peut penser que l'approximation précédente utilise le maximum de la répartition de charge des électrons, alors qu'il faudrait en estimer la périphérie.

• Pour le niveau de valence de K, le coefficient d'écran est : $\zeta = 10 \times 1,0 + 8 \times 0,85 = 16,8$ et donc : $Z^*_4 = Z - \zeta = 2,2$. On en déduit le rayon : $r(\text{K}) \approx 385 \text{ pm}$.

♦ remarque : le rayon mesuré est $\approx 220 \text{ pm}$; l'estimation précédente semble ridiculement approximative ; l'utilisation d'un nombre quantique corrigé $n^* \approx 3,7$ donne $r(\text{K}) \approx 330 \text{ pm}$, guère plus convaincant (pour obtenir dans ce cas une estimation correcte, il faudrait utiliser $n = 3$) ; on trouve par ailleurs souvent dans les documentations internet la valeur "calculée" $r(\text{K}) \approx 240 \text{ pm}$ (comment est-ce calculé ? !).

• La comparaison montre que le sens de variation en fonction de Z est correct, mais le calcul avec l'approximation de Slater est dans certains cas trop approximatif.

3. • Pour les ions Cl^+ et Cl^- , qui ont respectivement 16 et 18 e^- , les structures électroniques sont de même : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$.

♦ remarque : la règle de Klechkovski peut s'appliquer aux ions pour un niveau de valence $n \leq 3$.

• L'énergie d'ionisation désigne l'énergie minimum pour arracher un électron ; l'ionisation "normale" de l'atome de chlore correspond au passage de l'atome Cl à l'ion Cl^+ . Par ailleurs, dans la mesure où seul le niveau 3 est modifié, on peut omettre les énergies des niveaux 1 et 2 dans les calculs ; par contre, il faut tenir compte de la modification de l'effet d'écran sur tous les électrons du niveau 3.

• Après l'ionisation, le coefficient d'écran est : $\zeta' = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 5 \times 0,35 = 10,55$ et donc $Z^*_3 = Z - \zeta' = 6,45$.

• Compte tenu des nombres d'électrons respectifs, l'énergie d'ionisation est par conséquent (dans l'approximation de Slater) : $E_i = E' - E = 6 \times E_0 \frac{(Z^*_3)^2}{9} - 7 \times E_0 \frac{(Z^*_3)^2}{9} = 16,4 \text{ eV}$.

• L'affinité électronique désigne l'énergie cédée par l'atome quand il capte un électron ; cela correspond à la formation de l'ion Cl^- . Pour cet ion, le coefficient d'écran est : $\zeta'' = 2 \times 1 + 7 \times 0,85 + 8 \times 0,35 = 11,25$ et donc $Z^*_3 = Z - \zeta'' = 5,75$.

• Compte tenu des nombres d'électrons respectifs, l'affinité électronique est par conséquent (dans l'approximation de Slater) : $A_e = E - E'' = 7 \times E_0 \frac{(Z^*_3)^2}{9} - 8 \times E_0 \frac{(Z^*_3)^2}{9} = 6,1 \text{ eV}$.

• Selon l'expression de Mulliken, l'électronégativité peut s'écrire : $\chi = \frac{E_i + A_e}{E_r}$ avec une énergie de référence $E_r \approx 5,4 \text{ eV}$; on obtient ainsi : $\chi_{\text{Cl}} \approx 4,2$ (la valeur dans l'échelle de Pauling est 3,15).

- Pour les ions K^+ et K^- , qui ont respectivement 18 et 20 e^- , les structures électroniques sont de même : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ et $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2)$.

♦ remarque : il n'y a ici pas d'ambiguïté vis à vis de la règle de Klechkovski.

• L'ionisation "normale" de l'atome de potassium correspond au passage de l'atome K à l'ion K^+ . Par ailleurs, dans la mesure où seul le niveau 4 est modifié, on peut omettre les énergies des niveaux 1, 2 et 3 dans les calculs.

• Après l'ionisation, il n'y a plus d'électron au niveau 4.

• Compte tenu des nombres d'électrons respectifs, l'énergie d'ionisation est par conséquent (dans l'approximation de Slater) : $E_i = E' - E = 0 \times E_0 \frac{(Z^*_4)^2}{16} - 1 \times E_0 \frac{(Z^*_4)^2}{16} = 4,1 \text{ eV}$.

• L'affinité électronique correspond à la formation de l'ion K^- ; le coefficient d'écran correspondant est : $\zeta'' = 10 \times 1,0 + 8 \times 0,85 + 1 \times 0,35 = 17,15$ et donc $Z^*_4 = Z - \zeta'' = 1,85$.

• Compte tenu des nombres d'électrons respectifs, l'affinité électronique est par conséquent (dans l'approximation de Slater) : $A_e = E - E'' = 1 \times E_0 \frac{(Z_4^*)^2}{16} - 2 \times E_0 \frac{(Z_4^{*'})^2}{16} = 1,7 \text{ eV}$.

• Selon l'expression de Mulliken, on obtient ainsi : $\chi_K \approx 1,1$ (la valeur selon Pauling est 0,8).

• Malgré l'approximation du modèle utilisé, on constate que l'électronégativité tend à diminuer nettement quand on passe de la fin d'une ligne du tableau périodique au début de la suivante (on repart à des valeurs faibles au début de chaque ligne, pour augmenter progressivement vers la droite). Ceci est l'un des aspects de la "périodicité" des propriétés chimiques, liée aux règles de remplissage des niveaux électroniques qui dépendent elles mêmes des énergies correspondantes.

♦ remarque : selon Allred-Roshow, l'électronégativité peut être calculée à l'aide de la force d'interaction entre les électrons de valence et le noyau de l'atome : $\chi \propto \frac{Z^* q_e^2}{r_{\text{cov}}^2}$; pour obtenir des valeurs globale-

ment compatibles avec l'échelle de Pauling, on peut utiliser l'expression $\chi = \alpha \frac{Z^*}{r^2} + \beta$ avec $\alpha \approx 3590 \text{ pm}^2$ et $\beta \approx 0,744$; cette estimation est toutefois peu précise si on utilise les valeurs de r déduites de l'approximation de Slater.