

## TRAVAUX DIRIGES : « ATOMES ET MOLECULES » - Cours de Thierry Briere

Tous les cours, sujets d'examens et les corrigés des TD seront accessibles sur le site :

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

### SEANCE DE T.D N°4 - CORRIGE

#### Constantes d'écran de Slater :

1s	0,3										
2s 2p	0,85	0,35									
3s 3p	1	0,85	0,35								
3d	1	1	1	0,35							
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35						
4d	1	1	1	1	1	0,35					
4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p

#### Exercice 1 : Evaluation des énergies d'ionisation successives de l'atome de Béryllium (Z=4).

##### A-Atome de béryllium

A-1) Etablir la configuration électronique du béryllium

Be :  $1s^2 2s^2$

A-2) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire  $Z^*$  effective ressentie par un électron de la couche (2s) d'un atome de béryllium.

$$Z^*2s = 4 - 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 1,95$$

A-3) En déduire l'énergie orbitale d'un électron de la couche (2s) du béryllium.

$$E2s = -13,6 \cdot 1,95^2 / 4 = -12,93 \text{ eV}$$

A-4) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire  $Z^*$  effective ressentie par un électron de la couche (1s) d'un atome de béryllium.

$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

A-5) En déduire l'énergie orbitale d'un électron 1s du béryllium.

$$E1s = -13,6 \cdot 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

A-6) A partir des résultats précédents évaluer l'énergie totale des électrons du béryllium.

$$E = 2 E1s + 2 E2s = 2 \cdot -186,18 + 2 \cdot -12,93 = -398,22 \text{ eV}$$

##### B) Ion Be<sup>+</sup>

B-1) Etablir la configuration électronique de l'ion Be<sup>+</sup>

Be :  $1s^2 2s^1$

B-2) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire  $Z^*$  effective ressentie par un électron de la couche (2s) de l'ion Be<sup>+</sup>.

$$Z^*2s = 4 - 2 \cdot 0,85 = 2,3$$

B-3) En déduire l'énergie orbitale d'un électron de la couche (2s) de l'ion Be<sup>+</sup>

$$E2s = -13,6 \cdot 2,3^2 / 4 = -17,99 \text{ eV}$$

B-4) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire  $Z^*$  effective ressentie par un électron de la couche (1s) de l'ion Be<sup>+</sup>.

$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

B-5) En déduire l'énergie orbitale d'un électron 1s de l'ion Be<sup>+</sup>

$$E1s = -13,6 \cdot 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

B-6) A partir des résultats précédents évaluer l'énergie totale des électrons de l'ion Be<sup>+</sup>.

$$E = 2 E1s + 1 E2s = 2 \cdot -186,18 + 1 \cdot -17,99 = -390,35 \text{ eV}$$

##### C)- Energie de première ionisation du béryllium : Be = Be<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>

C-1) Comparer vos résultats aux questions A-4) et B-4). Conclusion ?

$$E_{Be} = -398,22 \text{ eV et } E_{Be^+} = -390,35 \text{ eV}$$

L'énergie de Be<sup>+</sup> est supérieure à l'énergie de Be, il faudra donc fournir de l'énergie pour arracher l'électron et ioniser Be en Be<sup>+</sup>, cela est normal puisque l'électron est retenu par le noyau.

C-2) Evaluer par différence l'énergie de première ionisation du béryllium

$$EI = EBe^+ - EBe = -390,35 - -398,22 = 7,87 \text{ eV}$$

**D) Energie de deuxième ionisation** :  $Be^+ = Be^{2+} + e^-$

En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de deuxième ionisation du béryllium

$$EI2 = EBe^{2+} - EBe^+$$

$$Be^{2+} : 1s^2$$

$$Z^*1s = 4 - 0,3 = 3,7$$

$$E1s = -13,6 * 3,7^2 / 1 = -186,18 \text{ eV}$$

$$EBe^{2+} = 2 E1s = 2 * -186,18 = -372,36 \text{ eV}$$

$$EBe^+ = -390,35 \text{ eV}$$

$$EI2 = -372,36 - -390,35 = 17,99 \text{ eV}$$

**E) Energie de troisième ionisation** :  $Be^{2+} = Be^{3+} + e^-$

En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de troisième ionisation du béryllium

$$EI3 = EBe^{3+} - EBe^{2+}$$

$$Be^{3+} : 1s^1$$

$$Z^*1s = 4 - 0 = 4$$

$$E1s = -13,6 * 4^2 / 1 = -217,60 \text{ eV}$$

$$EBe^{3+} = E1s = -217,60 \text{ eV}$$

$$EBe^{2+} = -372,36 \text{ eV}$$

$$EI3 = -217,60 - -372,36 = 154,76 \text{ eV}$$

**F) Energie de quatrième ionisation** :  $Be^{3+} = Be^{4+} + e^-$

F-1) En utilisant la même démarche évaluer l'énergie de quatrième ionisation du béryllium

$$EI4 = EBe^{4+} - EBe^{3+}$$

$$Be^{4+} : 1s^0$$

$Be^{4+}$  ne possède aucun électrons son énergie est donc nulle.

$$EBe^{4+} = 0$$

$$EBe^{3+} = -217,60 \text{ eV}$$

$$EI4 = 217,60 \text{ eV}$$

F-2) Montrer qu'on obtient directement ce résultat par application du modèle de Bohr.

L'énergie de quatrième ionisation de Be est l'énergie à fournir pour arracher le seul électron de  $Be^{3+}$  qui est un atome hydrogénoïde, on peut donc appliquer directement le modèle de Bohr.

$$En = -13,6 * Z^2/n^2$$

On porte l'électron unique de  $Be^{3+}$  depuis  $n = 1$  jusqu'à  $n = \infty$

L'énergie pour  $n = \infty$  est nulle par convention :  $E_{\infty} = -13,6 * Z^2/\infty^2 = 0$

Pour le niveau  $n=1$  on a  $E1 = -13,6 * Z^2/1^2 = -13,6 * 4^2 = -217,60 \text{ eV}$

$$EI4 = E_{\infty} - E1 = - E1 = 217,6 \text{ eV}$$

### G) Comparaison avec les valeurs expérimentales

Numéro	E.I.1	E.I.2	E.I.3	E.I.4	
Valeur	9,28 eV	18,1 eV	155 eV	217 eV	

G-1) On constate que les valeurs des énergies successives sont croissantes  $EI_1 < EI_2 < EI_3 < EI_4$ .

Cette évolution est générale. Justifier qualitativement.



Le fait d'arracher un électron va faire diminuer l'effet d'écran et en conséquence va faire augmenter le  $Z^*$ , l'électron suivant sera en conséquence mieux retenu par le noyau et donc plus difficile à arracher. Les énergies d'ionisation successives seront donc toujours croissantes.

G-2) Comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Conclure

Numéro	E.I.1	E.I.2	E.I.3	E.I.4	
Experimental	9,28 eV	18,1 eV	155 eV	217 eV	
Calculé	7,87	17,99	154,76	217,6	
Ecart %	-15 %	- 0,6 %	-0,2 %	0,3 %	

**L'accord entre valeur calculées et expérimentales est excellent sauf pour la première ionisation.**

G-3) L'énergie de première ionisation du béryllium est sous estimée par le modèle de Slater. Cela est dû au fait que cette énergie de première ionisation est « anormalement » élevée. Justifiez cela en utilisant les schémas de Lewis de Be et  $Be^+$ .

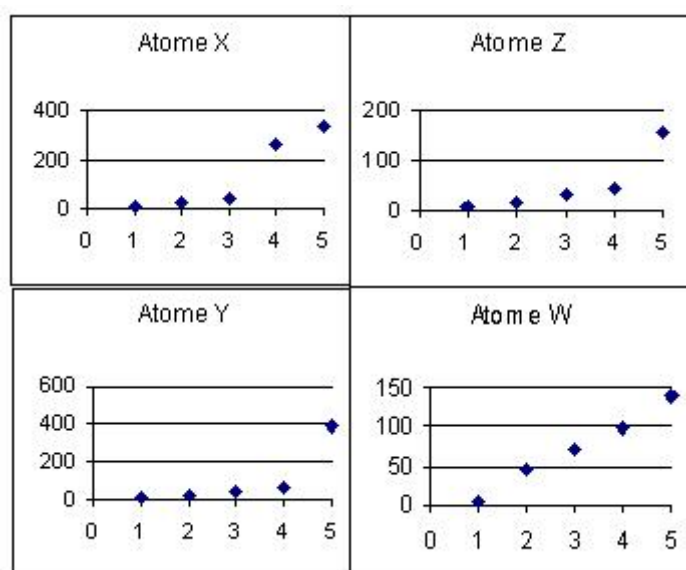
Be	Be <sup>+</sup>
 $2s^2$	 $2s^1$
<b>Sous couple remplie : TRES STABLE</b>	

La très grande stabilité de Be grâce à sa sous-couche 2s pleine fait qu'il sera « anormalement » difficile de lui arracher son électron. L'énergie d'ionisation expérimentale sera donc anormalement élevée. Notre modèle simple ne tient pas compte de cette stabilité particulière et prévoit une énergie d'ionisation inférieure à la valeur expérimentale.

Exercice 2 :

Soit 4 éléments X, Y, Z et W. On sait que ces 4 éléments sont situés dans les 3 premières lignes de la classification périodique. On donne les 5 premières énergies d'ionisation (en eV) de ces quatre éléments.

On donne d'autre part une représentation graphique de la variation de ces énergies d'ionisation.



E.I	Atome X	Atome Y	Atome Z	Atome W
1	8,26	11,2	8,1	5,1
2	25	24,3	16,3	47,3
3	37,8	47,7	33,4	71,6
4	258,1	64,2	44,9	98,9
5	338,5	390,1	156,6	138,4

1) Pour les éléments X, Y et Z on observe une discontinuité dans les représentations graphiques qui se manifeste par un brusque saut. A quoi est dû ce phénomène ?

**Quand on arrache successivement les électrons d'un atome on finit par aboutir à une structure électronique correspondant à celle d'un gaz rare et donc très stable. L'énergie à fournir pour arracher un électron supplémentaire va être beaucoup plus élevée ce qui se traduit par un saut brusque dans la représentation graphique.**

2) Pour X, Y et Z déduire des représentations graphiques leur ion de plus grande stabilité.

3) En déduire dans quelle colonne de la classification sont situés ces trois éléments.

**Pour X le saut se produit pour la quatrième ionisation, cela montre que l'ion  $X^{3+}$  est très stable,  $X^{3+}$  a la même configuration que celle d'un gaz rare, X appartient donc à la colonne 13 de la classification. Pour Y et Z les sauts se produisent pour la cinquième ionisation, cela montre que les ions  $Y^{4+}$  et  $Z^{4+}$  sont très stables,  $Y^{4+}$  et  $Z^{4+}$  ont la même configuration que celle d'un gaz rare, Y et Z appartiennent donc tous deux à la colonne 14 de la classification.**

4) Pour l'élément W le saut est moins évident sur la représentation graphique. On peut tout de même l'identifier dans le tableau de valeurs. Après l'avoir identifié, déduire dans quelle colonne est situé W.

**On voit que la deuxième ionisation de W a une énergie 10 fois supérieure à la première,  $W^+$  est donc très stable,  $W^+$  a la même configuration qu'un gaz rare et W appartient à la première colonne de la classification.**

5) On peut sans ambiguïté identifier cet élément W. De quel élément s'agit-il ?

**On sait que les éléments cherchés appartiennent aux trois premières périodes, les possibilités pour W sont donc H, Li ou Na. Puisque on donne 5 énergies d'ionisation successives W possède au moins 5 électrons, H et Li sont donc exclus et  $W=Na$ .**

6) Deux de ces éléments appartiennent à un même groupe de la classification, comment cela se traduit-il sur la représentation graphique ?

**Il existe un parallélisme évident entre les représentations graphiques pour Y et Z qui appartiennent à la même colonne de la classification.**

7) On peut identifier ces deux éléments en comparant entre elles leurs énergies d'ionisation successives. Comment évolue cette grandeur quand on se déplace sur une colonne de la classification ? Attribuer à ces deux atomes leur symbole et leur nom.

**L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique, plus un atome est gros, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et plus ils sont faciles à arracher.**

**Le rayon atomique varie comme  $n^2/Z^*$ , quand on descend sur une colonne la valeur de n augmente d'une unité à chaque fois alors que la valeur de  $Z^*$  varie peu et devient rapidement constante. C'est donc la variation de n (de plus en plus au carré) qui fixe la variation du rayon atomique, le rayon augmente donc quand on descend dans une colonne. Inversement l'énergie d'ionisation diminue. Les possibilités pour Y et Z appartenant à la colonne 14 sont C ou Si.**

**C placé plus haut que Si dans la colonne 14 possède des énergies d'ionisations successives les plus élevées. Il suffit donc de comparer les énergies d'ionisations de Y et Z pour faire l'attribution :  $Y=C$  et  $Z=Si$ .**

8) Enfin l'attribution certaine d'une ligne est difficile pour un de ces éléments. Lequel ?

L'atome X est difficile à identifier a priori.

9) Proposer pour cet élément les deux possibilités pour son symbole et son nom.

**X appartient à la colonne 13, il peut s'agir du Bore B ou de l'Aluminium Al.**

10) Pour lever l'indétermination sur la nature de cet élément calculer une de ses énergies d'ionisation par les approximations hydrogénoïdes de Slater. Identifier cet élément par comparaison avec les valeurs expérimentales.

La méthode la plus simple est de calculer par simple application du modèle de Bohr l'énergie de dernière ionisation de l'atome de Bore qui est simplement donnée par :

$$E.I.5 = E^0 \cdot Z^2 = 13,6 \cdot 25 = 340 \text{ eV}$$

Cette valeur correspond bien à la valeur expérimentale de la cinquième ionisation de X. X est donc très probablement le Bore B.

On peut si on le désire confirmer par le calcul d'autres énergies d'ionisation, en se souvenant que plus l'énergie est élevée et meilleur sera l'accord entre valeur expérimentale et valeur calculée par le modèle simple de Slater.

Calculons les cinq premières énergies d'ionisation de B :

B	$1s^2$	$2s^2, 2p^1$	
	$2 E_1$	$3 E_2$	$E_B = 2 E_1 + 3 E_2$
$B^+$	$1s^2$	$2s^2$	
	$2 E_1$	$2 E'_2$	$E_B^+ = 2 E_1 + 2 E'_2$
$B^{2+}$	$1s^2$	$2s^1$	
	$2 E_1$	$E''_2$	$E_B^{2+} = 2 E_1 + E''_2$
$B^{3+}$	$1s^2$		
	$E_1$		$E_B^{3+} = 2 E_1$
$B^{4+}$	$1s^1$		
	$E'_1$		$E_B^{4+} = E'_1$

**Energie de première ionisation :**

$$B \rightarrow B^+ + 1 e^- \quad E.I._1 = E_B^+ - E_B = 2 E'_2 - 3 E_2$$

**Energie de deuxième ionisation :**

$$B^+ \rightarrow B^{2+} + 1 e^- \quad E.I._2 = E_B^{2+} - E_B^+ = E''_2 - 2 E'_2$$

**Energie de troisième ionisation :**

$$B^{2+} \rightarrow B^{3+} + 1 e^- \quad E.I._3 = E_B^{3+} - E_B^{2+} = - E''_2$$

**Energie de quatrième ionisation :**

$$B^{3+} \rightarrow B^{4+} + 1 e^- \quad E.I._4 = E_B^{4+} - E_B^{3+} = E'_1 - 2 E_1$$

Expressions des diverses énergies :  $E = -13,6 Z^{*2}/n^2$

$$E_2 = -13,6 * Z_{E2}^{*2} / 4$$

$$E'_2 = -13,6 * Z_{E'2}^{*2} / 4$$

$$E''_2 = -13,6 * Z_{E''2}^{*2} / 4$$

$$E_1 = -13,6 * Z_{E1}^{*2}$$

$$E'_1 = -13,6 * Z_{E'1}^{*2}$$

Calcul des  $Z^*$

$$Z_{E2}^* = Z_B^* = 5 - (2 * 0,35) - (2 * 0,85) = 2,6$$

$$Z_{E'2}^* = Z_B^{*+} = 2,6 + 0,35 = 2,95$$

$$Z_{E''2}^* = Z_B^{*2+} = 2,95 + 0,35 = 3,3$$

$$Z_{E1}^* = Z_B^{*3+} = 5 - 0,3 = 4,7$$

$$Z_{E'1}^* = Z_B^{*4+} = 5$$

Calcul des diverses énergies

$$E_2 = -13,6 * 2,6^2 / 4 = -22,98 \text{ eV}$$

$$E'_2 = -13,6 * 2,95^2 / 4 = -29,58 \text{ eV}$$

$$E''_2 = -13,6 * 3,3^2 / 4 = -37,03 \text{ eV}$$

$$E_1 = -13,6 * 4,7^2 = -300,42 \text{ eV}$$

$$E'_1 = -13,6 * 5^2 = -340,00 \text{ eV}$$

Calcul des énergie d'ionisation successives :

$$E.I._1 = 2 E'_2 - 3 E_2 = (2 * -29,58) - (3 * -22,98) = 9,8 \text{ eV}$$

$$E.I._2 = E''_2 - 2 E'_2 = -37,03 - (2 * -29,58) = 22,1 \text{ eV}$$

$$E.I._3 = - E''_2 = 37,0 \text{ eV}$$

$$E.I._4 = E'_1 - 2 E_1 = -340,00 - 2 * -300,42 = 260,84 \text{ eV}$$

	Calculé pour B	Expérimental pour X	Ecart %
E.I. <sub>1</sub>	9,8	8,26	18,6
E.I. <sub>2</sub>	22,1	25	-11,6
E.I. <sub>3</sub>	37,0	37,8	-2,1
E.I. <sub>4</sub>	260,8	258,1	1
E.I. <sub>5</sub>	340,0	338,5	0,4

L'examen du tableau montre que les valeurs calculées pour le Bore s'accordent très bien avec celles données pour l'atome X, à partir de la troisième ionisation.

L'accord est moins bon pour les deux premières ionisations :

La première semble « anormalement » faible : 8,26 eV au lieu de 9,8 eV

La deuxième semble « anormalement » élevée : 25,0 eV au lieu de 22,1 eV

Cela s'explique par la stabilité particulièrement élevée de l'ion  $Be^+$  qui possède une sous-couche  $2s^2$  saturée. Cet ion très stable sera donc très facile à former soit E.I.<sub>1</sub> « anormalement » faible et difficile à détruire soit E.I.<sub>2</sub> « anormalement » élevé.

On peut donc supposer que X est le Bore.

A titre de vérification, calculons les trois premières énergies d'ionisation de Al :

Al	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup>	2s <sup>2</sup> , 2 p <sup>1</sup>
	2 E <sub>1</sub>	8 E <sub>2</sub>	3 E <sub>3</sub>
Al <sup>+</sup>	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup>	2s <sup>2</sup>
	2 E <sub>1</sub>	8 E <sub>2</sub>	2 E' <sub>3</sub>
Al <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup>	2s <sup>1</sup>
	2 E <sub>1</sub>	8 E <sub>2</sub>	E'' <sub>3</sub>
Al <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup>	
	E <sub>1</sub>	8 E <sub>2</sub>	

$$\text{Al } 1s^2 2s^2, 2p^6 3s^2, 3p^1 (E_1, E_2, E_3)$$

$$\text{Al}^+ 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 (E_1, E_2, E'_3)$$

$$\text{Al}^{2+} 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^1 (E_1, E_2, E''_3)$$

$$\text{Al}^{3+} 1s^2 2s^2, 2p^6 (E_1, E_2)$$

$$E_{\text{Al}} = 2 E_1 + 8 E_2 + 3 E_3$$

$$E_{\text{Al}^+} = 2 E_1 + 8 E_2 + 2 E'_3$$

$$E_{\text{Al}^{2+}} = 2 E_1 + 8 E_2 + E''_3$$

$$E_{\text{Al}^{3+}} = 2 E_1 + 8 E_2$$

**Energie de première ionisation :**

$$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + 1 e^- \text{ E.I.}_1 = E_{\text{Al}^+} - E_{\text{Al}} = 2 E'_3 - 3 E_3$$

**Energie de deuxième ionisation :**

$$\text{Al}^+ \rightarrow \text{Al}^{2+} + 1 e^- \text{ E.I.}_2 = E_{\text{Al}^{2+}} - E_{\text{Al}^+} = E''_3 - 2 E'_3$$

**Energie de troisième ionisation :**

$$\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 1 e^- \text{ E.I.}_3 = E_{\text{Al}^{3+}} - E_{\text{Al}^{2+}} = - E''_3$$

$$E_3 = -13,6 * Z_{\text{E}_3}^{*2} / 4 E'_3 = -13,6 * Z_{\text{E}'_3}^{*2} / 4 E''_3 = -13,6 * Z_{\text{E}''_3}^{*2} / 4$$

$$Z_{\text{E}_3}^* = Z_{\text{Al}}^* = 13 - (2 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 3,5$$

$$Z_{\text{E}'_3}^* = Z_{\text{Al}^+}^* = 3,5 + 0,35 = 3,85$$

$$Z_{\text{E}''_3}^* = Z_{\text{Al}^{2+}}^* = 3,85 + 0,35 = 4,2$$

$$E_3 = -13,6 * 3,5^2 / 9 = -18,51 \text{ eV}$$

$$E'_3 = -13,6 * 3,85^2 / 9 = -22,40 \text{ eV}$$

$$E''_3 = -13,6 * 4,2^2 / 9 = -26,66 \text{ eV}$$

$$\text{E.I.}_1 = 2 E'_3 - 3 E_3 = (2 * -22,40) - (3 * -18,51) = 10,7 \text{ eV}$$

$$\text{E.I.}_2 = E''_3 - 2 E'_3 = -26,66 - (2 * -22,40) = 18,1 \text{ eV}$$

$$\text{E.I.}_3 = - E''_3 = 26,7 \text{ eV}$$

	Expérimental pour X	Calcule pour Al	Ecart %	Expérimental pour Al	Ecart %
E.I. <sub>1</sub>	8,26	10,7	22,8	6,0	78
E.I. <sub>2</sub>	25	18,1	38,1	18,8	-3,7
E.I. <sub>3</sub>	37,8	26,7	41,6	28,5	-6,3

L'examen du tableau montre que les valeurs calculées pour l'Aluminium ne s'accordent aucunement avec les données concernant l'atome X. L'atome X n'est donc pas l'Aluminium mais bien le Bore comme nous l'avons trouvé précédemment.

En revanche les valeurs calculées pour E.I.<sub>2</sub> et E.I.<sub>3</sub> s'accordent assez bien avec les valeurs expérimentales (pour Al, ce qui confirme l'intérêt des règles de Slater. L'écart énorme trouvé pour E.I.<sub>1</sub> peut s'expliquer par les configurations électroniques de Al et Al<sup>+</sup>.

Al<sup>+</sup> possédant une couche complètement remplie est stabilisé, il est donc formé facilement et E.I.<sub>1</sub> est "anormalement" faible.

**Conclusion : X = B**

**Exercice 3 :**

Le tableau suivant donne : le rayon de covalence et le rayon ionique (en Å) et les énergies de première ionisation (E.I.1) et de deuxième ionisation (E.I.2) en KJ mol<sup>-1</sup> des 4 premiers alcalins.

	Rayon Covalent (Å)	Rayon Ionique (Å)	E.I 1 (KJ mol <sup>-1</sup> )	E.I 2 (KJ mol <sup>-1</sup> )
Lithium	1,23	0,60	520,3	7298
Sodium	1,54	0,95	495,8	4562
Potassium	2,03	1,33	419	3051
Rubidium	2,16	1,48	403	2632

1) Rappeler l'expression des rayons des orbitales permises pour l'électron des atomes hydrogénoïdes obtenue dans le modèle de Bohr.

$$R = a_0 n^2 / Z$$

2) Que devient cette expression dans le modèle de Slater ?

$$R = a_0 n^2 / Z^*$$

3) A partir de cette expression justifier l'évolution observée du rayon de covalence des alcalins.

**Le rayon atomique varie comme  $n^2/Z^*$ , quand on descend sur une colonne la valeur de n augmente d'une unité à chaque fois alors que la valeur de  $Z^*$  varie peu et devient rapidement constante. C'est donc la variation de n (de plus au carré) qui fixe la variation du rayon atomique, le rayon augmente donc quand on descend dans une colonne. C'est bien ce qui est observé pour les rayons de covalence des alcalins : Rb > K > Na > Li**

4) Justifier le fait que le rayon ionique des alcalins est très inférieur à leur rayon de covalence.

**Les alcalins ont une configuration de type ns<sup>1</sup>, ils donnent l'ion de type (n-1)s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> correspondant à la structure très stable du gaz rare précédant dans la classification.**

**Le passage de A à A<sup>+</sup> correspond donc à une diminution de n de une unité.**

**$Z^* = Z - \sum \sigma$  : Puisque un électron est arraché, l'effet d'écran  $\sigma$  diminue et donc le  $Z^*$  augmente.**



$$R = a_0 n^2 / Z^*$$

$n$  diminue et  $Z^*$  augmente, les deux effets se cumulent et  $R$  diminue donc sensiblement.

Exemple :

$$\text{Na} : n = 3 \text{ et } Z^* = 2,2 \Rightarrow n^2 / Z^* = 9 / 2,2 = 4,09$$

$$\text{Na}^+ : n = 2 \text{ et } Z^* = 6,85 (=Z^*_{\text{Ne}} + 1) \Rightarrow n^2 / Z^* = 4 / 6,85 = 0,58$$

5) Quel lien qualitatif peut-on faire entre le rayon atomique et l'énergie de première ionisation ?

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

plus un atome est gros, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et plus ils sont faciles à arracher, l'énergie d'ionisation sera donc faible.

plus un atome est petit, plus les électrons de valence sont proches du noyau et plus ils sont difficiles à arracher, l'énergie d'ionisation sera donc élevée.

6) Justifier l'évolution observée pour l'énergie de première ionisation des alcalins.

On constate bien une diminution de l'énergie d'ionisation quand on descend dans la colonne conforme à l'augmentation simultanée du rayon atomique

7) Expliquer pourquoi l'énergie de deuxième ionisation d'un atome est forcément plus grande que son énergie de première ionisation.

Le fait d'arracher un électron va faire diminuer l'effet d'écran et en conséquence va faire augmenter le  $Z^*$ , l'électron suivant sera en conséquence mieux retenu par le noyau et donc plus difficile à arracher. Les énergies d'ionisation successives seront donc toujours croissantes.

8) Dans le cas des alcalins on observe que l'énergie de deuxième ionisation est beaucoup plus élevée que l'énergie de première ionisation. Comment peut-on justifier cela ?

Nous avons justifié précédemment que le rayon atomique diminuait fortement lors du passage de  $A$  à  $A^+$ , il est donc tout à fait normal que l'énergie correspondante augmente fortement. L'énergie de deuxième ionisation sera donc beaucoup plus élevée que l'énergie de première ionisation.

9) En utilisant le modèle de Slater, calculer les deux premières énergies d'ionisation de l'atome de Potassium et comparer aux valeurs expérimentales.

$$\text{K} \quad Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^6 ; 4s^1$$

$$\text{K}^+ \quad Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^6$$

$$\text{K}^{2+} \quad Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^5$$

$$E_K = 2 E_1 + 8 E_2 + 8 E_3 + E_4$$

$$E_K^+ = 2 E_1 + 8 E_2 + 8 E_3$$

$$E_K^{2+} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E'_3$$

Première ionisation :



$$E.I._1 = E_K^+ - E_K = - E_4$$

Calcul de  $E_4$  :

$$\text{K} \quad Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^6 ; 4s^1$$

$$Z^* = 19 - (8 * 0,85) - 10 = 2,2$$

$$E_4 = -13,6 * 2,2^2 / 16 = -4,1 \text{ eV}$$

$$E.I.1 = 4,1 \text{ eV} = 4,1 * 96,5 = 396 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Remarque : Conversion des eV en KJ.mol<sup>-1</sup>

On multiplie par  $e$  (charge élémentaire) puis par  $N$  (nombre d'avogadro) pour passer des eV (sous entendu par atomes) au J.mol<sup>-1</sup>. Le produit  $F = N * e$  correspond à la charge d'une mole d'électron et est appelé le Faraday, sa valeur est  $F = 96500 \text{ C}$ .

Valeur expérimentale :  $419 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\text{Ecart} : (396 - 419) / 419 * 100 = 5.5 \%$$

L'accord entre valeur calculée et valeur expérimentale est correct vu la simplicité du modèle utilisé pour le calcul.

**Deuxième ionisation :**



$$E_K^+ = 2 E_1 + 8 E_2 + 8 E_3$$

$$E_K^{2+} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E'_3$$

$$E.I.2 = E_K^{2+} - E_K^+ = 7 E'_3 - 8 E_3$$

**Calcul de  $E_3$**

$$K^+ Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^6$$

$$Z^* = 19 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 7,75$$

$$E_3 = -13,6 * 7,75^2 / 9 = 90,76 \text{ eV}$$

**Calcul de  $E'_3$  :**

$$K^{2+} Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^5$$

$$Z^* = 19 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 8,1$$

$$E'_3 = -13,6 * 8,1^2 / 9 = 99,14 \text{ eV}$$

**Calcul de E.I.2 :**

$$E.I.2 = (7 * -99,14) - (8 * -90,76) = 32,1 \text{ eV} = 3095 \text{ eV}$$

Valeur expérimentale :  $3051 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\text{Ecart} : (3051 - 3095) / 3051 * 100 = 1,4 \%$$

L'accord entre valeur calculée et valeur expérimentale excellent.

10) Evaluation des rayons ioniques (méthode de Pauling) :

Dans le Chlorure de Potassium KCl la distance internucléaire K-Cl est de  $3,14 \text{ \AA}$ .

Quel est l'ion stable du potassium K ?



Donner la structure électronique de cet ion

$$K^+ Z = 19 : 1s^2 ; 2s^2 2p^6 ; 3s^2 3p^6$$

Déterminer son  $Z^*$  pour un électron de valence.

$$Z^* = 19 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 7,75$$

Quel est l'ion stable du chlore Cl ?



Donner la structure électronique de cet ion

$$Cl^- : Z = 17 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Déterminer son  $Z^*$  pour un électron de valence.

$$Z^* = 17 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 5,75$$

Pauling a supposé que le rayon ionique pouvait s'exprimer comme pour les atomes neutres par une simple proportionnalité entre R et  $n^2/Z^*$  soit  $R = k n^2/Z^*$

La constante de proportionnalité k est supposée la même quel que soit le type d'ion.

Dans le cas qui nous intéresse exprimez  $R_{\text{anion}}$  et  $R_{\text{cation}}$ .

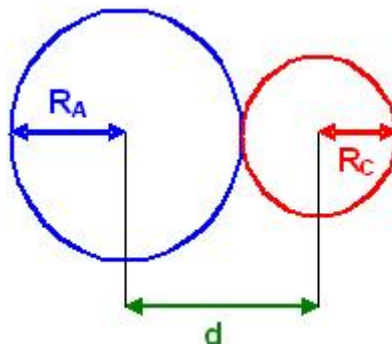
$$\text{Anion} : R_A = k n_A^2 / Z_A^*$$

$$\text{Cation} : R_C = k n_C^2 / Z_C^*$$

Exprimez le rapport  $R = R_{\text{anion}} / R_{\text{cation}}$

$$R_A / R_C = (n_A^2 / n_C^2) (Z_C^* / Z_A^*) = K$$

Dans un solide ionique, Pauling fait l'hypothèse de deux ions sphériques en contact, la distance internucléaire dans le cristal est alors simplement la somme des deux rayons ioniques  
 $d = R_{\text{anion}} + R_{\text{cation}}$



A partir des expressions de R et d obtenues en fonction de  $R_{\text{cation}}$  et  $R_{\text{anion}}$ , évaluer les rayons ioniques de K et de Cl.

$$R_A = K R_C$$

$$d = R_A + R_C = K R_C + R_C = R_C (1 + K)$$

$$R_C = d / (1 + K)$$

$$R_A = K d / (1 + K)$$

$$K = (n_A^2 / n_C^2) (Z_C^* / Z_A^*) = (3/3) * (7,75 / 5,75) = 1,348$$

$$R_C = R_K^+ = d / (1 + K) = 3,14 / 2,348 = 1,337 \text{ \AA} \text{ (valeur des tables : } 1,33 \text{ \AA)}$$

$$R_A = R_{\text{Cl}}^- = K R_C = 1,348 * 1,337 = 1,802 \text{ \AA} \text{ (valeur des tables : } 1,81 \text{ \AA)}$$

#### **Exercice 4** : Les éléments de la colonne 14

Les éléments de la colonne 14 de la classification périodique sont dans l'ordre de leur numéro atomique croissant : Carbone - Silicium - Germanium - Etain - Plomb

Le tableau suivant résume quelques données sur ces éléments :

Nom	Rayon de covalence (Å)
Carbone	0,77
Silicium	1,18
Germanium	1,22
Etain	1,40
Plomb	1,46

1) Complétez le tableau suivant :

Nom	Symbole	Z	Configuration électronique simplifiée [gaz rare] (couches externes)	$Z^*$
Carbone	C	6	[He] $2s^2 2p^2$	3,25
Silicium	Si	$14 = 6 + 8$	[Ne] $3s^2 3p^2$	4,15
Germanium	Ge	$32 = 14 + 10 + 8$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	5,65
Etain	Sn	$50 = 32 + 10 + 8$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	5,65
Plomb	Pb	$82 = 50 + 10 + 14 + 8$	[Xe] $5d^{10} 6s^2 6p^2$	5,65

2) Modèle de Bohr des atomes hydrogénoïdes : (Aucune démonstration n'est demandée)

2-1: Énoncer le postulat de Bohr

**Le moment cinétique de l'électron des hydrogénoïdes est quantifié et ne peut prendre que des valeurs multiples de  $h / (2\pi)$  :  $m v R = n h / (2\pi)$**

2-2: Donner l'expression obtenue pour le rayon d'une orbite de Bohr.

$$R = a_0 n^2 / Z$$

2-3 : Donner l'expression obtenue pour l'énergie de l'électron sur une orbite de Bohr.

$$E = - E_0 Z^2 / n^2$$

2-4 : Que deviennent les deux expressions précédentes dans le cadre du modèle des approximations hydrogénoïdes de Slater.

$$R = a_0 n^2 / Z^* \text{ et } E = - E_0 Z^{*2} / n^2$$

2-5: Rayons de covalence et rayons atomiques

On évalue le rayon atomique par l'expression  $R_a = a_0 * n^2 / Z^*$  ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ )

Calculer en utilisant cette expression les rayons atomiques des éléments de la colonne 14.

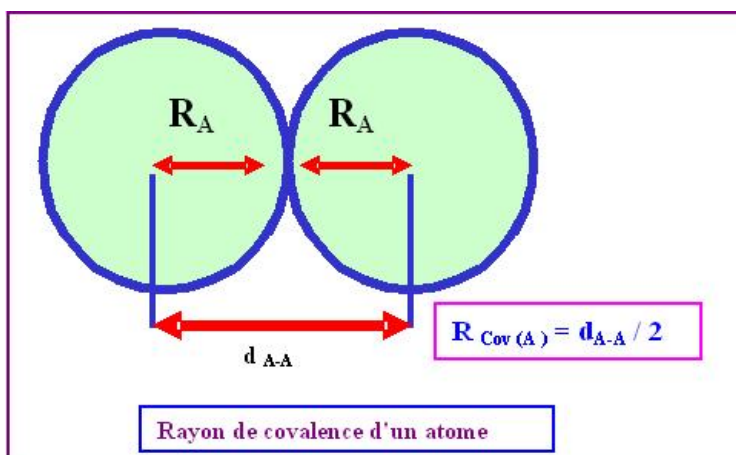
Nom	n	$Z^*$	$n^2/Z^*$	R
Carbone	2	3,25	1,23	0,651
Silicium	3	4,15	2,17	1,15
Germanium	4	5,65	2,83	1,50
Étain	5	5,65	4,42	2,34
Plomb	6	5,65	6,37	3,37

2-6: Donner la définition du rayon de covalence d'un atome.

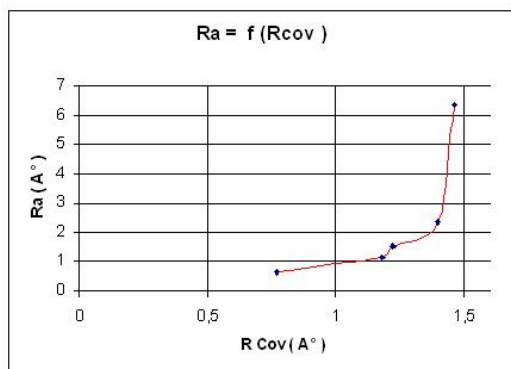
**Le rayon de covalence d'un atome est une donnée expérimentale.**

Supposons la molécule  $A_2$ , dans cette molécule il existe une liaison A - A dont la longueur est mesurable expérimentalement.

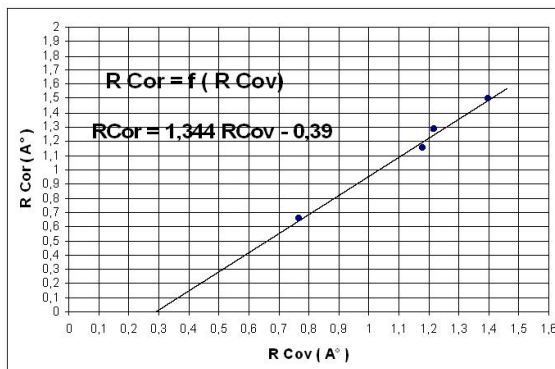
**Par définition, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de cette distance de liaison.**



On donne la représentation graphique de l'évolution du rayon atomique en fonction du rayon de covalence pour les éléments de la colonne 14.(courbe de gauche)



Rayon atomique et Rayon de covalence



Rayon atomique « corrigé » et Rayon de covalence

2-7: Existe-t-il une relation de proportionnalité entre rayon de covalence et rayon atomique pour les éléments de la colonne 14 ?

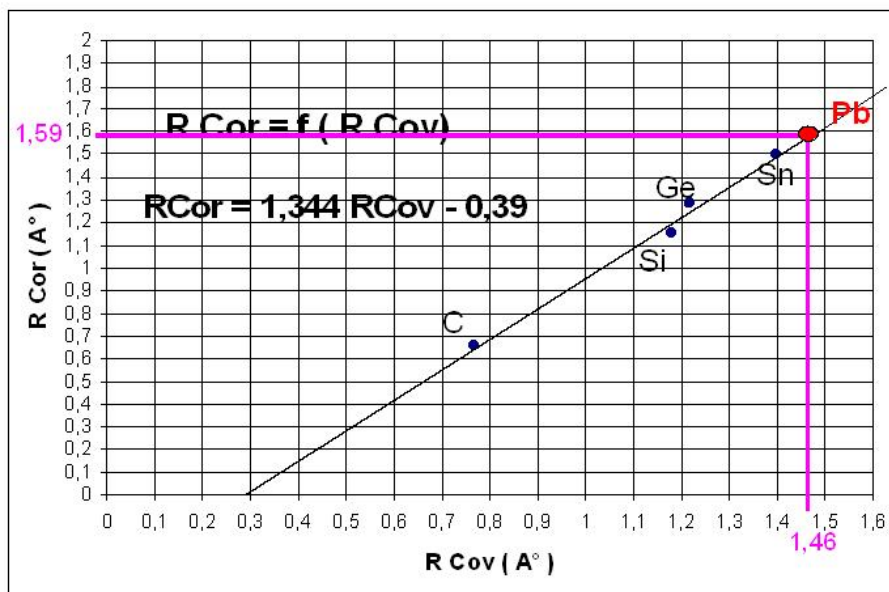
**La représentation graphique n'est pas une droite passant par l'origine, il n'y a donc pas proportionnalité entre ces deux grandeurs.**

2-8: En fait, pour "améliorer" le modèle de Slater on utilise des valeurs "corrigées" de  $n$  notées  $n^*$ . Pour  $n = 1, 2$  ou  $3$  on a simplement  $n^* = n$ , pour  $n = 4$ ,  $n^* = 3,6$  et pour  $n = 5$ ,  $n^* = 4$ .

Calculer le rayon atomique corrigé  $R_{Cor}$  obtenu dans ces conditions pour C, Si, Ge et Sn.

Nom	$n^*$	$Z^*$	$n^{*2}/Z^*$	$R_{cor}$
Carbone	2	3,25	1,23	0,651
Silicium	3	4,15	2,17	1,15
Germanium	3,6	5,65	2,29	1,21
Etain	4	5,65	2,83	1,50

Si on porte ce rayon atomique corrigé en fonction du rayon de covalence on obtient le graphe suivant :



2-10: Le résultat obtenu est-il plus satisfaisant ? Y-a-t-il proportionnalité ?

La courbe est une assez proche d'une droite. Cela est plus satisfaisant, mais la droite ne passant pas par l'origine il n'y a tout de même pas proportionnalité.

2-11: Quelle valeur faut-il donner à  $n^*$  quand  $n = 6$  ?

On lit graphiquement que le rayon atomique du Plomb doit être de  $1,59 \text{ \AA}$  environ pour obtenir un bon alignement avec les autres points.

$$R = a_0 n^{*2} / Z^*$$

$$n^{*2} = R Z^* / a_0 = 1,59 * 5,65 / 0,529 = 17$$

soit :  $n^* = 4,1$

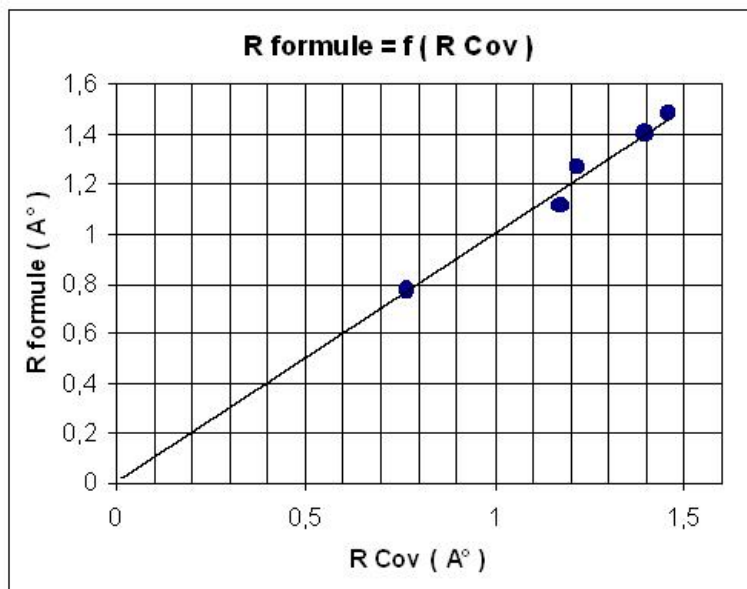
On peut aussi évaluer le rayon atomique par la formule empirique vue en cours :

$$R = 0,215 n^{*2}/Z^* + 0,148 n^* + 0,225$$

2-12 : En utilisant cette formule calculer les rayons des atomes de la colonne 14

Nom	$n^*$	$Z^*$	$n^{*2}/Z^*$	R formule
Carbone	2	3,25	1,23	0,791
Silicium	3	4,15	2,17	1,14
Germanium	3,6	5,65	2,29	1,25
Etain	4	5,65	2,83	1,43
Plomb	4,1	5,65	2,98	1,47

Si on porte ce rayon atomique corrigé en fonction du rayon de covalence on obtient le graphe suivant :



2-13) Le résultat obtenu est-il plus satisfaisant ? Y-a-t-il proportionnalité ?

La courbe est approximativement une droite on a donc :  $R_{\text{formule}} = a * R_{\text{cov}} + b$

Elle passe sensiblement par l'origine, il y a bien proportionnalité:  $b = 0$  et  $R_{\text{formule}} = a * R_{\text{cov}}$

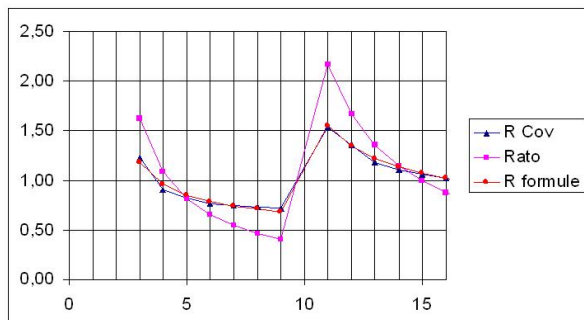
De plus on voit facilement que la pente est très proche de l'unité :  $a = 1$  donc :  $R_{\text{formule}} = R_{\text{cov}}$

La formule donnera donc une assez bonne approximation du rayon de covalence.

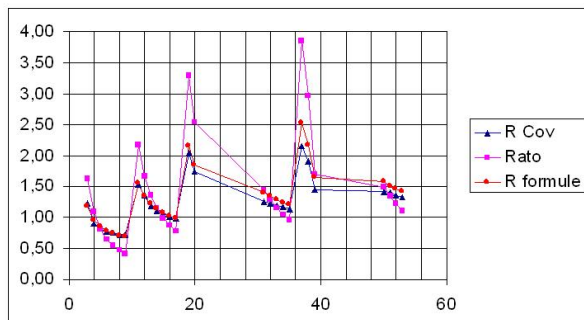
**Remarque :** Une régression linéaire donne :  $a = 0,98$  ;  $b = 0,02$  et  $R = 0,994$

### 3) Généralisation

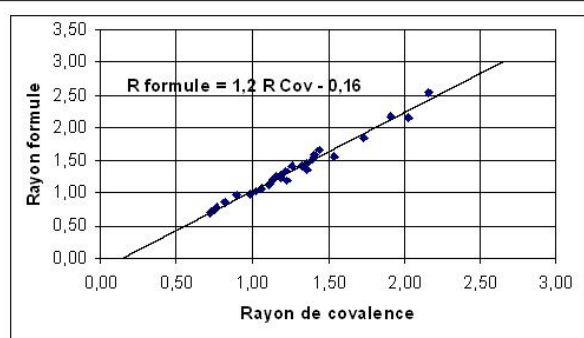
On peut généraliser ce type de calculs aux autres éléments des blocs s et p



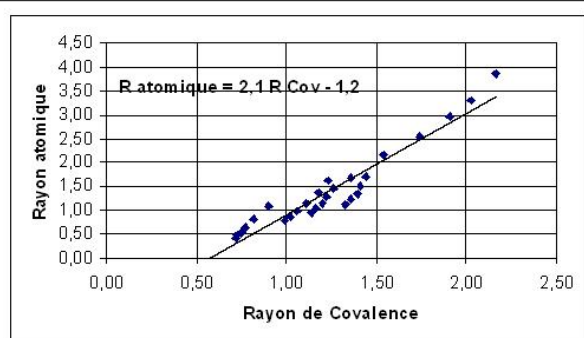
Rayons atomiques en fonction de Z – Lignes 2 et 3



Rayons atomiques en fonction de Z – Lignes 2 à 5



Rayon « formule » et rayon de covalence



Rayon atomique et rayon de covalence

#### 3-1) Commentez l'évolution du rayon des atomes en fonction du numéro atomique

**On constate une variation périodique de R en fonction de Z :**

**Diminution régulière sur une ligne de gauche à droite.**

**n reste constant et  $Z^*$  augmente, donc  $n^2/Z^*$  diminue, donc R diminue**

**Brusque augmentation quand on change de ligne.**

**L'augmentation brusque de n conduit à l'augmentation simultanée de R.**

3-2) La formule empirique vous semble-t-elle une approximation raisonnable pour estimer le rayon de covalence des atomes des blocs s et p ?

**On voit facilement sur les représentations graphiques que le rayon calculé par la formule est une assez bonne approximation du rayon de covalence, bien meilleure que le rayon atomique simplement calculé par  $R = a_0 \cdot n^2 / Z^*$ .**

**Une corrélation linéaire pour le rayon calculé par la formule montre bien une pente proche de 1 ( $a = 1,2$ ) et une ordonnée à l'origine proche de 0 ( $b = 0,16$ ) avec un alignement très correct.**

**La même corrélation linéaire pour le rayon atomique est beaucoup moins bonne avec :**

**$a = 2,1$  ;  $b = 1,2$  et des points beaucoup moins bien alignés.**

En général la simple comparaison de  $n^2/Z^*$  est suffisante pour classer les atomes par ordre de taille.

Il est donc intéressant de prévoir la variation de  $Z^*$ .

### 3-3) Variation de $Z^*$

H 1							He 1,7
Li 1,3	Be 1,95	B 2,6	C 3,25	N 3,9	O 4,55	F 5,2	Ne 5,85
Na 2,2	Mg 2,85	Al 3,5	Si 4,15	P 4,8	S 5,45	Cl 6,1	Ar 6,75
K 2,2	Ca 2,85	Ga 5	Ge 5,65	As 6,3	Se 6,95	Br 7,6	Kr 8,25
Rb 2,2	Sr 2,85	In 5	Sn 5,65	Sb 6,3	Te 6,95	I 7,6	Xe 8,25

Le tableau précédant donne les valeurs de  $Z^*$  pour les éléments des blocs s et p

a) Commentez l'évolution de  $Z^*$  sur une ligne puis sur une colonne.

**Sur une ligne : augmentation régulière du  $Z^*$  de gauche à droite**

**Sur une colonne : Faible augmentation du  $Z^*$  de haut en bas, il devient ensuite constant.**

b) Pour les lignes 2 et 3, le  $Z^*$  d'un élément est égal à celui de l'élément précédant augmenté d'une quantité constante. Quelle est cette quantité ? Justifiez cette variation simple.

**$Z^*$  augmente de 0,65 quand on passe d'un élément au suivant.**

$$Z^* = Z - \Sigma\sigma$$

**Z augmente de 1 et  $\sigma$  augmente de 0,35 puisqu'on ajoute un électron dans le même groupe.**

**Finalement  $Z^*$  varie de  $+1 - 0,35 = +0,65$  d'un élément au suivant dans une même ligne.**

c) Cette règle fonctionne-t-elle pour les lignes 4 et 5. Justifiez.

**A cause de l'apparition du bloc d, la règle précédente n'est plus suivie quand on passe de la colonne 2 à la colonne 13. en dehors de cette brusque variation elle reste valable.**

### 3-4) Variation du rayon atomique

A partir de la variation de  $Z^*$ , prévoir la variation du rayon atomique si on se déplace :

a) sur une ligne de la classification

**n reste constant,  $Z^*$  augmente de gauche à droite donc  $R = n^2/Z^*$  diminue de gauche à droite.**

b) sur une colonne de la classification.

**N augmente de haut en bas et  $Z^*$  n'augmente que très peu puis devient constant, l'effet de n (au carré) l'emporte sur celui de  $Z^*$ , et le rayon augmente donc de haut en bas.**

### 3-5) Application pratique :

Par comparaison des  $n^2/Z^*$ , classer les entités suivantes par ordre de taille croissante :

Li -  $\text{Na}^+$  - O - F -  $\text{F}^-$  - Mg -  $\text{Mg}^{2+}$  - C -  $\text{N}^{3-}$  - S -  $\text{S}^{2-}$  - Be - Si

Comparer le classement obtenu à la réalité (on prendra les rayons ioniques et les rayons de covalence du cours). Recommencez le classement en séparant atomes neutres et ions. Conclusions ?

Li  $Z=3$  :  $1s^2 2s^1$

$$Z^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3$$

$$n = 2$$

$$n^2/Z^* = 4 / 1,3 = 3,08$$

$$R_{\text{cov}} = 1,23 \text{ \AA}$$

$\text{Na}^+$   $Z=11$  :  $1s^2 2s^2 2p^6$

$$Z^* = 11 - (7 \times 0,35) - (2 \times 0,85) = 6,85$$

$$n = 2$$

$$n^2/Z^* = 4 / 6,85 = 0,58$$

$$R_{\text{ion}} = 0,95 \text{ \AA}$$



O  $Z=8 : 1s^2 2s^2 2p^4$   
 $Z^* = 8 - (5 * 0,35) - (2 * 0,85) = 4,55$   
 $n = 2$   
 $n^2/Z^* = 4 / 4,55 = 0,88$   
 $RCov = 0,73 A^\circ$

F<sup>-</sup>  $Z=9 : 1s^2 2s^2 2p^6$   
 $Z^* = 9 - (7 * 0,35) - (2 * 0,85) = 4,85$   
 $n = 2$   
 $n^2/Z^* = 4 / 4,85 = 0,82$   
 $Rion = 1,36 A^\circ$

Mg<sup>2+</sup>  $Z=12 : 1s^2 2s^2 2p^6$   
 $Z^* = 12 - (7 * 0,35) - (2 * 0,85) = 7,85$   
 $n = 2$   
 $n^2/Z^* = 4 / 7,85 = 0,51$   
 $Rion = 0,65 A^\circ$

C  $Z=6 : 1s^2 2s^2 2p^2$   
 $Z^* = 6 - (3 * 0,35) - (2 * 0,85) = 3,25$   
 $n = 2$   
 $n^2/Z^* = 4 / 3,25 = 1,23$   
 $RCov = 0,77 A^\circ$

S  $Z=16 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$   
 $Z^* = 16 - (5 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 5,45$   
 $n = 3$   
 $n^2/Z^* = 9 / 5,45 = 1,65$   
 $RCov = 1,02 A^\circ$

N<sup>3-</sup>  $Z=7 : 1s^2 2s^2 2p^6$   
 $Z^* = 7 - (7 * 0,35) - (2 * 0,85) = 2,85$   
 $n = 2$   
 $n^2/Z^* = 4 / 2,85 = 1,40$   
 $Rion = 1,71 A^\circ$

S<sup>2-</sup>  $Z=16 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   
 $Z^* = 16 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - 2 = 4,75$   
 $n = 3$   
 $n^2/Z^* = 9 / 4,75 = 1,89$   
 $Rion = 1,84 A^\circ$

Classement par ordre de  $n^2/Z^*$  croissant :  
 $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O < C < N^{3-} < S < S^{2-} < Li$

Classement réel :  
 $Mg^{2+} < O < C < Na^+ < S < Li < F^- < N^{3-} < S^{2-}$

Les classements obtenus sont très différents l'un de l'autre.

Classement par ordre de  $n^2/Z^*$  croissant des éléments neutres :  $O < C < S < Li$

Classement réel des éléments neutres :  $O < C < S < Li$

On obtient le même classement.

Classement par ordre de  $n^2/Z^*$  croissant des ions :  $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < N^{3-} < S^{2-}$

Classement réel des ions :  $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < N^{3-} < S^{2-}$

On obtient ici aussi le même classement.

Conclusion : la valeur de  $n^2/Z^*$  est un généralement bon critère de classement des atomes neutres ou des ions par tailles croissantes mais il ne faut comparer entre elles que des espèces de même nature.

Dans la très grande majorité des cas il suffira donc de comparer les valeurs de  $n^2/Z^*$  de deux espèces de même nature pour les classer par ordre de taille.

Il arrive néanmoins de temps en temps que des inversions se produisent.

Remarque : Les rayons de covalence calculés par la formule conduisent eux toujours au bon classement pour les atomes neutres.

3-5) Commentez la variation de taille des ions par rapport aux atomes neutres.

**On constate que les rayons ioniques des cations sont toujours inférieurs aux rayons de covalence des atomes neutres. En effet, en perdant des électrons l'atome voit son  $Z^*$  augmenter par diminution de l'effet d'écran, les électrons sont donc soumis à une attraction plus importante du noyau et ils se rapprochent donc de lui, soit une diminution du rayon atomique. Cette contraction est d'autant plus importante que la charge de l'ion augmente, les rayons ioniques les plus petits correspondent donc aux fortes charges.**

**On constate que les rayons ioniques des anions sont toujours supérieurs aux rayons de covalence des atomes neutres. En effet, en gagnant des électrons l'atome voit son  $Z^*$  diminuer par augmentation de l'effet d'écran, les électrons sont donc soumis à une attraction moins importante du noyau et ils s'éloignent donc de lui, soit une augmentation du rayon atomique. Cette augmentation est d'autant plus importante que la charge de l'ion augmente, les rayons ioniques les plus gros correspondent donc aux fortes charges.**

3-6) La connaissance du sens de variation du rayon atomique permet de prévoir les variations d'autres grandeurs atomiques : Energie d'ionisation, électroaffinité et électronégativité. Pour ces trois grandeurs dire comment elles varient quand on se déplace dans la classification.

**Elles varient toutes trois en sens inverse du rayon atomique**

a) le long d'une ligne : **augmentation de gauche à droite**

b) le long d'une colonne : **diminution de haut en bas**

3-7) Quelle est la relation entre électronégativité de Alred et Rochow et rayon de covalence ?

**$X_{AR}$  est proportionnelle à la force de Coulomb :  $F = k q q' / d^2$**

$$F = (1 / 4\pi\epsilon_0) e^2 Z^* / R^2 = a Z^* / R^2$$

**Pour qu'elle conduise à des valeurs proches de celles de Pauling on ajuste les coefficients**

$$X_{AR} = a * Z^* / R_{cov}^2 + b$$

$$X_{AR} = 0,34 * Z^* / R_{cov}^2 + 0,67$$

**Exercice 5 :** On donne pour les éléments des 1° et 2° groupes A à F les valeurs de EI1 et EI2 en eV.

Le but est d'identifier chacun de ces éléments, sachant qu'ils appartiennent aussi aux quatre premières lignes :

Elément	E.I.1 (eV)	E.I.2 (eV)	EI2/EI1	Colonne
A	4,3	31,8	7,40	Colonne 1
B	9,3	18,2	1,96	Colonne 2
C	6,1	11,9	1,95	Colonne 2
D	5,1	47,3	9,27	Colonne 1
E	5,4	75,6	14	Colonne 1
F	7,6	15,0	1,97	Colonne 2

1) Quelles sont les natures possibles pour A,B,C,D,E et F

**Groupe 1 : Alcalins : Li ; Na et K**

**Groupe 2 : Alcalinoterreux : Be, Mg et Ca**

2) Pour chaque élément A,B,C,D,E et F calculer le rapport EI2/EI1

3) On met ainsi en évidence deux groupes d'éléments. Lesquels ?

**Les alcalins possédant un seul électron sur leur couche de valence, cet électron sera particulièrement facile à arracher puisqu'on obtiendra une structure de gaz rare très stable donc EI1 particulièrement faible. Inversement le deuxième électron sera très difficile à arracher et EI2 sera particulièrement élevée. Donc pour les alcalins EI2 / EI1 sera particulièrement élevé.**

**Pour les alcalino terreux, c'est EI<sub>2</sub> qui sera particulièrement élevé, on n'observera pas l'effet de saut en n'examinant que les valeurs des deux premières ionisation et le rapport EI2/EI1 ne sera donc pas particulièrement élevé, en revanche EI3/EI2 le serait.**

**A,D et E : EI2 = 10 \* EI1 : EI1 faible et EI2 élevé : groupe 1 : alcalins : Li ; Na ; K**

**B,C et F : EI2 = 2 \* EI1 : groupe 2 : alcalino-terreux : Be ; Mg ; Ca**

4) Justifier simplement comment évoluent les énergies de première ionisation

a) Quand on se déplace sur une ligne de la classification.

**De gauche à droite : n = cte et Z\* augmente donc R = n<sup>2</sup>/Z\* diminue donc EI augmente**

**EI1 : Li < Be ; Na < Mg et K < Ca**

**Attention : Ce n'est là qu'une tendance générale, il y a des exceptions en raison de la stabilité particulière de certaines configurations électroniques (couches remplies ou à demi remplies)**

b) Quand on se déplace sur une colonne de la classification.

**De haut en bas : n augmente, Z\* reste sensiblement constant donc R = n<sup>2</sup>/Z\* augmente donc EI diminue.**

**EI1 : Li > Na > K et Be > Mg > Ca**

5) Ces évolutions seront-elles similaires pour les autres ionisation ? **Oui**

6) A partir des considérations précédentes identifiez A,B,C,D,E et F.

**Une fois identifiés les divers groupes il est facile de classer les éléments à partir de l'évolution dans une même colonne.**

Elément	E.I.1 (eV)	E.I.2 (eV)	EI2/EI1	Colonne	
E	5,4	75,6	14	Colonne 1	Li
D	5,1	47,3	9,27	Colonne 1	Na
A	4,3	31,8	7,40	Colonne 1	K
B	9,3	18,2	1,96	Colonne 2	Be
F	7,6	15,0	1,97	Colonne 2	Mg
C	6,1	11,9	1,95	Colonne 2	Ca