

TD 1- Révisions atomistique et modèle quantique de l'atome

**Préliminaires – travail personnel** : révisions du cours de 1<sup>ère</sup> année et exercices corrigés  
*PrépaBellevue / PC\*/ Chimie / Révisions PC 1<sup>ère</sup> année / Atomistique-Classification périodique*

**Exercice 1 : Quelques questions posées aux épreuves écrites des concours**  
**-Session 2020**

■(CCINP, PC) Ecrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental . Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore .

Numéro atomique du bore : 5

*S'assurer que la signification (et définition) des termes ou expressions « état fondamental , Orbitales atomiques , valence) sont bien connus ...*

Réponse :  $1s^2 2s^2 2p^1$

Orbitales de valence : 2s et 2p

Une OA doit être caractérisée par 3 nombres quantiques : n , l et m

(à connaître : propriétés et valeurs possibles pour n , l et m )

	n	l	m
2s	2	0	0
2p	2	1	-1 0 1

■(CCINP, PSI) A quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments :  ${}_{11}^{23}\text{Na}$  et  ${}_{17}^{35,5}\text{Cl}$  ?

Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

A quelle famille ou groupe appartient le sodium ? le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore .

Compte tenu de l'ordre dans lequel les deux premières questions sont posées , la période et la colonne ne doivent pas se déduire de la structure de la couche de valence obtenue en écrivant la configuration électronique .

On utilise la structure de la classification et le principe de base de construction , à savoir : les éléments sont classés selon leur numéro atomique croissant .

Na se trouve dans la « 11<sup>ème</sup> case » et Cl dans la 17<sup>ème</sup>

1																			2								
3	4																		5	.....					F		
11																										17	
																										Br	
																										I	

Na : 3<sup>ème</sup> période , 1<sup>ère</sup> colonne

CEF Na :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Famille Na : alcalin

Cl : 3<sup>ème</sup> période , 17<sup>ème</sup> colonne

Cl : Na :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Cl : halogène comme F , Br , I

■(Mines Ponts PC) Le cobalt est l'élément atomique de numéro atomique 27 . Déterminer la configuration électronique des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  .

☞ la configuration d'un ion se déduit de celle de l'atome .... Cf question suivante

Co :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$  ⇒  $\text{Co}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$  et  $\text{Co}^{3+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

■ (X) Donner la structure électronique de l'ion platine (II) en la justifiant à partir de celle de l'atome .

Numéro atomique du platine : 78

La configuration du cation se déduit de celle de l'atome en enlevant 2 électrons en priorité sur les orbitales caractérisées par la plus grande valeur de n

En respectant la règle de Kleschkowski pour l'atome de platine :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$

D'où  $\text{Pt}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^8$

■ (ENS BCPST). Décrire la composition de l'atome d'aluminium  ${}_{13}^{27}\text{Al}$  en termes de protons , neutrons et électrons .

Le symbole d'un élément se met sous la forme  ${}^A_Z X$  avec

A : nombre de masse , par définition nombre total de nucléons (protons + neutrons)

Z : numéro atomique

D'où , pour l'aluminium : 13 protons et  $27-13 = 14$  neutrons

L'atome étant électriquement neutre , nombre d'électrons = nombre de protons , soit 13 électrons

En justifiant la réponse par le nom des règles utilisées , donner la configuration électronique de l'élément aluminium dans son état fondamental . En déduire le degré d'oxydation maximal que cet élément peut raisonnablement atteindre .

Les règles à citer sont le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Kleschkowski ,

☞ la règle de Hund n'est pas à citer , elle n'intervient pas pour écrire la CEF

Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

☞ Par définition , oxydation est synonyme de perte d'électrons » .

Le degré d'oxydation s'identifie alors au nombre d'électrons perdus .

Enfin le cation proposé doit être stable que l'on obtient et le critère principal de stabilité est l'obtention de sous couches totalement remplies .

L'adverbe « raisonnablement » incite à la perte d'un nombre limité d'électrons , les électrons de valence .

Degré d'oxydation maximal : + III par perte des 3 électrons de valence

- Session 2021

■ (CCINP , PC )

L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ . Il s'agit d'un métal très dense présentant un éclat jaune caractéristique, particulièrement ductile et facile à travailler. Sa structure cristallographique à l'état solide est une structure cubique faces centrées. Le rayon métallique de l'or est de 144 pm. On le trouve généralement aux nombres d'oxydation + I et + III sous forme complexée par des ligands tels que les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  ou les ions cyanures  $\text{CN}^-$ .

Q26. Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.

■ Pour un atome neutre , le numéro atomique s'identifie au nombre d'électrons . D'autre part , le Xenon est le gaz noble situé sur la cinquième période , toutes ses sous couches sont totalement remplies , on en déduit le nombre d'électrons du Xe : 54 ( nombre total de cases de 5 premières lignes du tableau :  $2 + 8+8+18+18 = 54$ )

Par conséquent pour l'or , on compte  $54 + 14 + 10 + 1 = 79$  électrons et  $Z (\text{Au}) = 79$

■ La position dans la classification se déduit de la structure de la couche de valence ...obtenue en respectant la règle de Kleschkowski

Pour l'or , on obtient  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^9$   $\rightarrow$  9<sup>ème</sup> colonne du bloc d ou 11<sup>ème</sup> colonne  
**n max = 6 : 6<sup>ème</sup> période**

Cependant vu la question suivante on évite cette justification ...

Réponse : Le numéro de période s'identifie à la valeur maximale de  $n$  : 6

D'après la configuration indiquée, l'or se situe dans le bloc d, le numéro de colonne s'identifie alors au nombre total d'électrons situés sur les sous couches s et d soit  $1 + 10 = 11^{\text{ème}}$  colonne

Q27. Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses.

La configuration électronique indiquée ne respecte pas la règle de Kleschkowski.

Le degré d'oxydation stable de l'or est + I, ce qui permet d'obtenir une structure pour laquelle toutes les sous couches sont remplies

[Q28. Justifier, à l'aide d'un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal " très dense ".]

Pour répondre à cette question, il faut évaluer la densité ou masse volumique de l'or en utilisant les informations sur la structure cristalline ...

$$\text{Structure cfc : } 4R = a\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \mu_{or} = \frac{4M}{N_A a^3}$$

On trouve  $\mu_{or} = 19,4 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ . A titre de comparaison  $\mu_{fer} = 7,2 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$   $\mu_{plomb} = 11,3 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$

■ (MPonts, PSI) Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5<sup>ème</sup> ligne et 2<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique des éléments.

1. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de strontium ? Quelle est la configuration électronique attendue pour l'élément situé juste au dessus du strontium dans la classification périodique ? pourquoi le strontium peut il se substituer au calcium dans les os ?

A partir de la position donnée, on écrit la structure de la couche de valence :  $5s^2$ .

Pour déterminer la configuration électronique, il suffit d'écrire toutes les sous couches remplies précédentes selon la règle de Kleschkowski.



On en déduit  $Z(\text{Sr}) = 38$

Pour l'atome situé juste au dessus, on a la configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

On a  $Z = 20$ , il s'agit du calcium.

Le strontium est dans la même colonne que le calcium : ils présentent la même réactivité chimique d'où la substitution possible.

Même structure de valence

2. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions  $\text{Sr}^{2+}$ . Expliquer.

En perdant 2 électrons on obtient une structure électronique pour laquelle toutes les sous couches sont remplies, ce qui est un critère de stabilité.

Le strontium 90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) est un isotope du strontium qui se transforme en yttrium par désintégration  $\beta^-$  (réaction d'ordre 1) avec une demi vie de 30 ans. C'est un produit de fission nucléaire que l'on trouve dans les retombées radioactives et qui présente de sérieux problèmes de santé du fait de son absorption par l'organisme où il se substitue au calcium des os, ce qui empêche son assimilation. La catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 a contaminé de très vastes zones au  $^{90}\text{Sr}$  : environ 8000 TBq de  $^{90}\text{Sr}$  ont été rejetés dans l'atmosphère  
*1 Bq correspond à une désintégration par seconde*

3. Ecrire l'équation de désintégration associée.

Lors d'une désintégration de type  $\beta^-$ , un neutron est remplacé par un proton, le numéro atomique augmente d'une unité, le nombre de masse reste échangée :



4. A combien peut on estimer le temps d'activité dû à cet accident en 2016 ?

L'activité à un instant  $t$  est par définition le nombre de désintégrations par seconde, sachant qu'on a des processus d'ordre 1, on a

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = kN(t) \quad \text{avec} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad \text{et} \quad N(t) = N(0) \exp(-kt)$$

$N(t)$  : nombre de noyaux présents à l'instant  $t$

Par conséquent  $A(t) = A(0) \exp(-kt)$  et  $A(t_2) = A(t_1) \exp[-k(t_2-t_1)]$

A.N.  $A(2016) = A(1986) \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(2016 - 1986)\right] = A(1986) \exp[-\ln 2]$   $A(2016) = 4000\text{TBq}$

Remarque  $T$  ou préfixe Téra =  $10^{12}$

5. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain, c'est-à-dire 8000 Bq ? En adoptant la même démarche que ci-dessus, le temps  $t$  cherché vérifie :

$$A(t) = A(1986) \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(t - 1986)\right] = 8000\text{Bq}$$

Soit :  $8000 \cdot 10^{12} \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(t - 1986)\right] = 8000$   $t : \text{année } 3181 \text{ !!!}$

**Exercice 2 :** Modèle de Slater

Dans le cadre du modèle de Slater, l'énergie d'une orbitale atomique, associée aux nombres quantiques  $n, l, m$  s'exprime alors selon :

$$E = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ eV}$$

$n^*$  désigne le nombre quantique principal effectif, les valeurs sont données ci-dessous :

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>n*</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3,7</b>	<b>4</b>	<b>4,2</b>

$Z^*$  désigne la charge effective. Pour un électron  $i$  donné, la charge effective  $Z_i^*$  se calcule selon

$Z_i^* = Z - \sigma_i$  avec  $\sigma_i = \sum \sigma_{ij}$  ;  $\sigma_{ij}$  représentant l'effet d'écran (ou contribution) exercé par l'électron  $j$  sur l'électron  $i$ .

Les valeurs de  $\sigma_{ij}$  proposées par Slater sont réunies dans le tableau suivant :

Groupe de l'électron Revenant l'écran (nbre quant. n)	Contribution des autres électrons						nbre quant. > n
	nbre quant. n-2, n-3 .....	nbre quant. n-1	Autres électrons de nombre quantique n				
			1s	s et p	d	f	
<b>1s</b>			0,3				<b>0</b>
<b>s et p</b>	<b>1</b>	<b>0,85</b>		<b>0,35</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>d</b>	<b>1</b>	<b>1</b>		<b>1</b>	<b>0,35</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>f</b>	<b>1</b>	<b>1</b>		<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,35</b>	<b>0</b>

1. Ce modèle est-il en total accord avec les résultats du modèle quantique ?
2. Pour le calcium  $Z = 20$ , déterminer l'énergie des électrons de valence.
3. Evaluer l'énergie orbitale du chrome selon que sa configuration électronique suit la règle de Klechkowski (état A) ou qu'elle corresponde à un maximum d'électrons à spin parallèle pour la couche de valence (état B).  
Discuter la validité du modèle de Slater compte tenu de la structure électronique réelle de l'atome de chrome et de la différence relative des énergies des états A et B.

1. Dans le cadre du modèle de Slater, les électrons décrits par les OA ns et np sont associés à la même constante d'écran, d'où la même charge effective  $Z^* = Z - \sigma$  et donc la même énergie. Ce qui n'est pas le cas pour les résultats du modèle quantique.



*Electrons de valence*

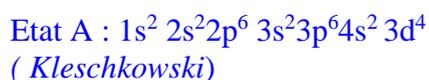
$$\sigma_{4s} = 0,35 + 8 * 0,85 + 8 * 1 + 2 * 1 = 17,15$$

D'où  $Z^*_{4s} = 20 - 17,15 = 2,85$

Et  $E = -\frac{13,6}{3,7^2} (2,85)^2 = -8,07 eV$

3. L'énergie orbitale s'identifie à l'énergie totale électronique :  $E = \sum E_i$ , la somme portant sur les électrons.

Les états A et B correspondent aux configurations électroniques



	Etat A	Etat B
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
1s	$\sigma = 0,3$ $Z^* = 24 - 0,3 = 23,7$ $E = -13,6 \frac{23,7^2}{1^2} = -7634,0 eV$	
2s 2p	$\sigma = 2 * 0,85 + 7 * 0,35 = 4,15$ $Z^* = 24 - 4,15 = 19,85$ $E = -13,6 \frac{19,85^2}{2^2} = -1339,7 eV$	
3s 3p	$\sigma = 2 * 1 + 8 * 0,85 + 7 * 0,35 = 11,25$ $Z^* = 24 - 11,25 = 12,75$ $E = -13,6 \frac{12,75^2}{3^2} = -245,65 eV$	
Energie de Coeur	$2 E(1s) + 8 E(2s,2p) + 8 E(3s,3p) = -27950,8 eV$	
3d	$\sigma = 2 * 1 + 8 * 1 + 8 * 1 + 3 * 0,35 = 19,05$ $Z^* = 24 - 19,05 = 4,95$ $E = -13,6 \frac{4,95^2}{3^2} = -37,0 eV$	$\sigma = 2 * 1 + 8 * 1 + 8 * 1 + 4 * 0,35 = 19,4$ $Z^* = 24 - 19,4 = 4,6$ $E = -13,6 \frac{4,6^2}{3^2} = -31,9 eV$
4s	$\sigma = 2 * 1 + 8 * 1 + 12 * 0,85 + 0,35 = 20,55$ $Z^* = 24 - 20,55 = 3,45$ $E = -13,6 \frac{3,45^2}{3,7^2} = -11,8 eV$	$\sigma = 2 * 1 + 8 * 1 + 13 * 0,85 = 21,05$ $Z^* = 24 - 21,05 = 2,95$ $E = -13,6 \frac{2,95^2}{3,7^2} = -8,64 eV$
Energie de valence	$2 E(4s) + 4 E(3d) = -171,6 eV$	$E(4s) + 5 E(3d) = -168,14 eV$
<b>Energie</b>	<b>-28122,4 eV</b>	<b>-28118,9 eV</b>

Les calculs de Slater conduisent à  $E(\text{état A}) < E(\text{état B})$ .

Autrement dit, selon Slater la configuration la plus stable serait celle de l'état A. Or en réalité il s'agit de celle de l'état B : on voit donc ici les limites du modèle de Slater.

**Exercice 3** : Energie de 1<sup>ère</sup> ionisation

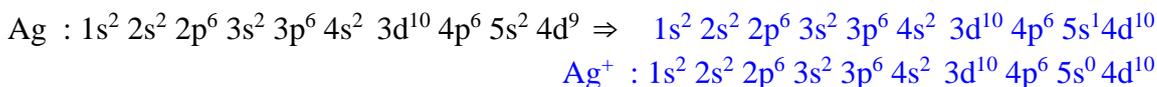
L'énergie de première ionisation d'une espèce A est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour lui extraire un électron en phase gazeuse. Elle s'identifie à la variation d'énergie lors de la transformation modélisée par la réaction d'équation :



1. Evaluer l'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation de l'argent dans le cadre du modèle de Slater. Comparer la valeur calculée à la valeur expérimentale :  $738 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

L'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation peut s'exprimer selon :

$$E_{\text{ion}}(A) = E(A^+_{(g)}) - E(A_{(g)})$$



Dans le cadre du modèle de Slater  $E(1s, \text{Ag}^+) = E(1s, \text{Ag})$

$E(2s, \text{Ag}^+) = E(2s, \text{Ag})$  ;  $E(2p, \text{Ag}^+) = E(2p, \text{Ag})$  ;  $E(3s, \text{Ag}^+) = E(3s, \text{Ag})$

$E(3p, \text{Ag}^+) = E(3p, \text{Ag})$  .....  $E(4d, \text{Ag}^+) = E(4d, \text{Ag})$

Donc simplement

$$E_{\text{ion}}(\text{Ag}^+) = -E(5s, \text{Ag})$$

$$\sigma_{5s} = 10 * 0,85 + 8 * 0,85 + 18 * 1 + 8 * 1 + 2 * 1 = 43,3$$

$$Z^*_{5s} = 47 - 43,3 = 3,7$$

$$E(5s, \text{Ag}) = -\frac{13,6}{4^2} (3,7)^2 = -11,63 \text{ eV}$$

$$E_{\text{ion}}(\text{Ag}) = \frac{13,6}{4^2} (3,7)^2 = 11,63 \text{ eV} \text{ soit } 1120,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Valeur expérimentale : 731,0 kJ mol<sup>-1</sup>**

Ecart relatif  
53 % !

Remarque

$$\sigma_{4d}(\text{Ag}) = \begin{matrix} 9 * 0,35 + & 8 * 1 + & 18 * 1 + & 8 * 1 & + & 2 * 1 = 39,15 \\ 4d & 4s, 4p & 3s, 3p, 3d & 2s, 2p & 1s \end{matrix}$$

2. Le graphe ci-dessous représente l'évolution de l'énergie de première ionisation en fonction du numéro atomique. Commentez ce graphe.

A noter :

Ce graphe fait apparaître les périodes

La tendance générale d'évolution sur une période :  $E_{ion}$  augmente de gauche à droite sur une période

Analogie de comportement sur 2 périodes distinctes : c'est la périodicité des propriétés à l'origine du nom du tableau !

Variation considérable lorsqu'on passe de la fin d'une période au début de l'autre.

Les valeurs les plus faibles sont associées aux éléments alcalins.

