

Corrigés du chapitre 4

Exercice 4.1

En vous basant sur les constantes d'écran de Slater et sur le fait que l'énergie d'une espèce polyélectronique est donnée par $E_n = -13.6 \cdot \frac{Z_{eff}^2}{n^2}$ [eV], calculer l'énergie d'ionisation de Na en Na^+ .

La configuration électronique de Na est $[Ne]3s^1$, que l'on peut expliciter en $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. La première énergie de ionisation (pour obtenir Na^+) correspond à l'énergie de l'électron le plus externe, ici celui qui occupe l'orbitale 3s. Pour l'obtenir, on calcule $Z_{eff} = Z - S$ pour cet électron. La contribution à S des 6 électrons des orbitales 2p et des 2 électrons de l'orbitale 2s est de 0.85 pour chacun, et celle des 2 électrons de l'orbitale 1s est de 1.00 pour chacun. On a donc $S = (6 + 2) \cdot 0.85 + 2 \cdot 1.00 = 8.80$ et $Z_{eff} = Z - S = 11 - 8.80 = 2.20$. On peut à présent calculer l'énergie de l'électron dans l'orbitale 3s.

$$E_n = -13.6 \cdot \frac{2.20^2}{3^2} = -7.31 \text{ eV}$$

Pour ioniser Na en Na^+ et donc détacher l'électron le plus externe de Na, il faut fournir 7.31 eV. Bien qu'approximatif, ce calcul donne un résultat assez proche de la mesure expérimentale, 5.14 eV.

Exercice 4.2

- Comment évoluent les rayons atomiques, le long d'une période du tableau périodique ?
- Et dans un groupe ?
- Pour un même noyau atomique, que devient le rayon si un électron est enlevé ? Et si un électron est ajouté ? Pourquoi ?
- Sans chercher leurs rayons, classer les atomes suivants par ordre croissant de rayons atomiques : Se, Sr, Te, F, Br et Cs.
- Indiquez lequel est le plus grand dans chaque couple suivant : B/F, Cs/Cl, O/Te, B^{3+}/F^- , Cs^+/Cl^- , O^{2-}/Te^{2-} ?

- Comme la charge nucléaire effective Z_{eff} grandit de gauche à droite dans une période (on peut le vérifier par les règles de Slater) les électrons sont plus attirés vers les noyaux et donc les rayons atomiques diminuent.
- Les rayons atomiques grandissent en descendant un groupe.
- Si on enlève un électron, le rayon diminue (moins d'électrons, Z_{eff} plus grande). Si on ajoute un électron, le rayon augmente (plus d'électrons, Z_{eff} diminuée).
- Avec les règles a) et b) on trouve :
F (2, 17) < Br (4, 17) < Se (4, 16) < Te (5, 16) < Sr (5, 2) < Cs (6, 1)
- B > F (règle a) ; Cs > Cl (Cs a beaucoup plus d'électrons, puisqu'il est dans une période plus basse du tableau périodique) ; Te > O (règle b) ; $F^- > B^{3+}$ (règle a et c) ; $Cl^- > Cs^+$ (règle c pour chaque atome ; $r(Cs^+) = 170 \text{ pm}$ et $r(Cl^-) = 181 \text{ pm}$) ; $Te^{2-} > O^{2-}$ (la règle b est valide tant que les atomes ont la même charge).

Exercice 4.3

La taille de l'anion Cl^- est-elle plus proche de la taille du cation Li^+ , Na^+ ou K^+ ? Pourquoi ?

En prenant un électron supplémentaire, le chlore aura le même nombre d'électrons que l'argon, ce qui est aussi le cas du potassium lorsqu'il perd un électron. Cl^- est donc plus proche de la taille du cation K^+ .

Exercice 4.4

Sans chercher les valeurs numériques, classez les atomes suivants par ordre croissant de leur première énergie de ionisation : Se, Sr, Te, F, Br et Cs.

Les tendances pour les premières énergies d'ionisations sont l'inverse des tendances pour les rayons atomiques (exercice 4.2). La raison est purement électrostatique : un rayon plus grand signifie que l'électron le plus haut en énergie est plus éloigné du noyau. La force électrostatique qui le retient est donc plus faible que pour un électron dans un atome plus petit. Donc on trouve :

Cs (6, 1) < Sr (5, 2) < Te (5, 16) < Se (4, 16) < Br (4, 17) < F (2, 17)

Exercice 4.5

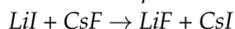
Doit-on fournir de l'énergie à un atome de soufre en phase gazeuse pour qu'il capte un électron ? Et pour qu'il en capte un deuxième ?

Selon le tableau des affinités électroniques, la formation de l'anion monochargé S^- dégage de l'énergie puisque son affinité électronique est positive.

Par contre, l' E_a du soufre pour la formation de l'anion dichargé vaut -532 kJ/mol (négative). Donc le soufre libère de l'énergie lorsqu'il capte son premier électron, mais il faut lui fournir de l'énergie pour qu'il en capte un deuxième.

Exercice 4.6

En se basant qualitativement sur la dureté (ou la mollesse) des éléments, doit-on fournir de l'énergie pour la réaction suivante :



Les atomes mous préfèrent les atomes mous et les atomes durs sont plus stabilisés par d'autres atomes durs. Comme Li et F sont durs, tandis que Cs et I sont mous (ou moins durs, ce qui revient au même), on peut prédire que la réaction est spontanée et donc on ne doit pas lui fournir d'énergie.

En fait, $\Delta H_f^\circ(298K) = -147$ kJ/mol pour la réaction $LiI + CsF \rightarrow LiF + CsI$.

Exercice 4.7

En général, lequel est le plus facilement polarisable, un anion ou un cation ?

Un anion est en général plus grand qu'un cation, il a donc un nuage électronique plus grand. Celui-ci se déforme donc plus facilement, et un anion est généralement plus facilement polarisable qu'un cation.

Exercice 4.8

Quels sont les ions les plus probables formés par Li, Br, Ca, Ti ? Pourquoi ces ions sont-ils les plus probables ?

Les ions les plus probables sont ici ceux qui ont la configuration électronique du gaz noble le plus proche, donc : Li^+ ([He]); Br^- ([Kr]); Ca^{2+} ([Ar]); Ti^{4+} ([Ar]).

Exercice 4.9

Sans chercher les électronégativités, mais en vous basant sur les tendances du tableau périodique, par quel(s) atome(s) les électrons sont le plus attirés dans les molécules suivantes : CO_2 , NO , LiH , HCl , BF_3 .

Les tendances pour les électronégativités sont : 1) une diminution continue en allant vers la gauche et le bas du tableau périodique, 2) F a donc la plus grande électronégativité. Donc l'atome qui attire le plus les électrons est : O (plus à droite que C) pour CO_2 ; O (plus à droite que N) pour NO ; H (plus haut que Li) pour LiH ; Cl (plus à droite que H) pour HCl ; F (l'élément le plus électronégatif) pour BF_3 .