

Université Paris-Saclay
Faculté des sciences d'Orsay
L1MP - OLCH171 - Architecture de la matière
DEVOIRS

Année 2020-2021

Table des matières

1	Devoir 1 - Spectroscopie optique de l'hydrogène et des hydrogénoïdes	4
1.1	Spectre des étoiles (d'après partiel 2018-2019 mais modifié et augmenté) . .	4
2	Devoir 2 - Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes	12
2.1	Orbitales atomiques : l'ion hydrogénoïde ${}_5B^{4+}$ (d'après extrait Partiel 2012-2013)	12
2.2	Orbitales atomiques d'un hydrogénoïde (extrait Partiel 2016-2017)	13
3	Devoir 3 - Atomes polyélectroniques ; modèle de Slater ; classification périodique	14
3.1	Modèle de Slater de l'atome de Fer (d'après extrait Examen 2014-2015)	14
3.2	Classification périodique des éléments (d'après extrait Examen 2011-2012) . .	15
4	Devoir 4 - Première approche de la structure des molécules : modèles de Lewis et VSEPR ; moment dipolaire	17
4.1	Modèle de Lewis des molécules (extrait Examen seconde session juin 2019) . .	17
4.2	Moment dipolaire (extrait Examen seconde session juin 2019)	18
4.3	Molécules et ions moléculaires halogénés (d'après extrait Examen décembre 2006)	18

Consignes et informations concernant les devoirs

Les quatre devoirs ont pour but de contribuer à l'assimilation du cours et des méthodes de résolution de problèmes. Généralement extraits d'annales, ils constituent également un entraînement aux examens. *Par ailleurs, les notes de devoir comptent dans la note de « contrôle continu TD ».*

Les devoirs sont à rendre à votre enseignante aux dates qu'elle vous indiquera. Cette enseignante les corrigera et les notera suivant un barème au demi-point près. Après rendu des copies notées, un corrigé rédigé du devoir sera mis en ligne sur la plate-forme pédagogique.

Les devoirs peuvent être cherchés à plusieurs mais doivent être rédigés seuls : bien entendu, recopier le devoir d'un autre étudiant ne présente aucun intérêt pour l'apprentissage et la copie sera repérée par votre enseignant, qui la notera zéro...

Les devoirs comptent pour le contrôle continu, de la manière suivante : la moyenne des devoirs est calculée sur les 2 meilleurs devoirs. Il faut donc en rendre au moins 2. Sachant que le DM1 est obligatoire.

La note du devoir tient compte de la clarté des justifications scientifiques, de l'exactitude des réponses numériques, des unités, de la précision appropriée, et pour un point, de la présentation (numérotation des questions, soulignement ou encadrement des réponses, orthographe soigné, écriture soignée¹).

Il est demandé de rendre les devoirs sous forme numérique :

- soit saisi à l'aide d'un traitement de texte WYSIWYG (MS Word ou LibreOffice Writer) ou de l'éditeur scientifique LaTeX si vous connaissez (utilisé avec l'éditeur LyX, plus facile),
- soit manuscrits puis scannés en pdf,
- soit à la rigueur photographiés et les photos transférées sur votre ordinateur, puis placées dans un seul dossier zippé (.zip) ; ou mieux : les photos insérées dans un seul fichier de traitement de texte sauvé en pdf (donc en fournissant un *unique fichier pdf* contenant tout).

Les fichiers numériques des devoirs doivent être nommés de la façon suivante :

NOM – Prenom – Archi – matiere – DM1.pdf ou *.zip* suivant le cas

Les devoirs sont à remettre *par mail* au plus tard à *minuit* à la date indiquée en séance.

Les copies corrigées et notées seront renvoyées par mail à leur auteur.

Bon travail à tous !

1. si le devoir est rédigé à la main !

Données

Données générales pouvant être utiles à certains devoirs :

Nombre d'Avogadro : $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron : $m_e = 9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Rydberg (unité d'énergie) : $1 R_y = 13,606 \text{ eV}$

Energie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène : $E_1(H) = 13,598 \approx 13,6 \text{ eV}$

Constante infinie de Rydberg : $R_\infty = \frac{R_y(J)}{hc} = 10\,973\,731 \text{ m}^{-1} = 109\,737 \text{ cm}^{-1}$

Constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène : on prendra la valeur approchée

$R_H(\text{eV}) = E_1(H) \approx R_y = 13,6 \text{ eV}$

et exprimée en nombre d'onde, la valeur plus exacte $R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1}$

Rayon de Bohr : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$ $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ SI}$

Conversion d'unités :

$1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ Debye} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C m}$

Tableau des constantes d'écran de Slater $\sigma_{i,j}$ (version de l'article de 1930) :

		électrons écrantants j					
	électrons	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s, 4p	4d
électrons écrantés i	1s	0,30	0	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0	0
	4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
	4d	1	1	1	1	1	0,35
	4f	1	1	1	1	1	1

TABLE 1 – Tableau des constantes d'écran de Slater $\sigma_{i,j}$.

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

TABLE 2 – Nombre quantique effectif n* du modèle de Slater

Devoir 1

Devoir 1 - Spectroscopie optique de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

1.1 Spectre des étoiles (d'après partiel 2018-2019 mais modifié et augmenté)

Dans ce problème, on considère le spectre de l'étoile Vega (*Alpha Lyrae*) relevé entre 3500 et 8500 Å(cf. figure 1.1). Vega est une étoile de type spectral A0V.

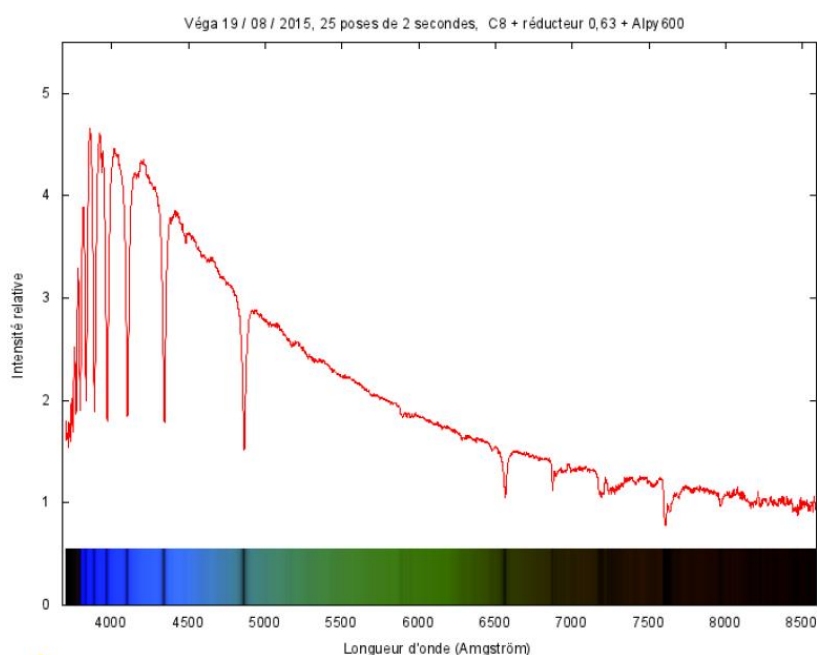


FIGURE 1.1 – Spectre de l'étoile Vega

N°	λ (nm)
1	397
2	410
3	434
4	486
5	656
6	689
7	718
8	763
8bis	764

FIGURE 1.2 – Longueurs d'onde des raies observées dans le spectre de Vega

On rappelle que les spectres des étoiles sont enregistrés à partir du rayonnement émis par la photosphère de l'étoile, où ont lieu divers phénomènes modifiant le rayonnement en provenance du cœur de l'étoile (issu des réactions de fusion nucléaire qui s'y produisent). La photosphère est constituée des éléments H (majoritaire), He et divers éléments minoritaires (tous nommés "métaux" par les astrophysiciens même pour les non métaux comme O). Suivant le type spectral de l'étoile et donc sa température de surface, ces éléments se trouvent sous forme d'atomes neutres et/ou de leurs ions plus ou moins chargés jusqu'à l'état plasma (noyaux + gaz d'électrons).

Partie A

1. Qualifier le spectre observé (deux termes sont attendus).
2. Le rayonnement provenant du cœur de l'étoile et atteignant la photosphère suit assez bien un modèle de *corps noir*. La *température effective* d'une étoile (température de surface : de la photosphère stellaire) est la température qu'aurait un corps noir émettant le même flux d'énergie électromagnétique que cette étoile. L'ajustement du spectre de Vega sur un spectre de corps noir fournit $T = 9602$ K.
En déduire la longueur d'onde au maximum d'émission. Dans quel domaine du rayonnement électromagnétique se situe-t-il ?
3. Que peut-on dire de l'intensité émise par Vega dans le domaine visible ? Quelle couleur peut-on attendre pour Vega ?
4. Pourquoi observe-t-on des raies ? Dans le cas de Vega, les raies observées sont-elles en émission ou en absorption ? Que peut-on dire du spectre d'absorption d'un élément par rapport à son spectre d'émission ?
5. Parmi les raies les plus intenses observées dans le spectre de Vega figurent des raies d'atomes d'hydrogène H de la photosphère, raies situées ici dans le visible (raies de Balmer). Quel nombre quantique est caractéristique du niveau "Balmer" ?
6. On souhaite maintenant attribuer les raies aux transitions qui les causent.
Attribuer par des calculs les raies numérotées 2, 3, 4 et 5 (cf tableau 1.2) à une transition électronique de H : fournir la valeur de l'énergie de transition (en eV) et les nombres quantiques impliqués en précisant dans quel sens se produit la transition électronique.

7. Le spectre de Vega présente une chute de l'intensité du fond continu, nommée *discontinuité de Balmer*, en deça de la zone des raies de Balmer : pour $\lambda < 364,6 \text{ nm}$. Quel phénomène peut être à l'origine d'une absorption continue ? Justifier la valeur numérique de la longueur d'onde limite de la discontinuité.

Partie B

Toutes les étoiles possèdent de l'hydrogène dans leur photosphère, mais les étoiles de type K (très froides) ou O (très chaudes) ont des raies d'absorption de H (depuis $n=2$) très faibles voire inexistantes (*cf.* Figures 1.6, 1.7, 1.8). On cherche à expliquer ces observations. *Aucun calcul n'est demandé dans cette partie.*

On admet que la distribution d'une population d'atomes de H sur les niveaux d'énergie quantifiés dépend de la température par la loi de distribution de Boltzmann. (Le niveau le plus peuplé est toujours le fondamental).

1. Comment pourriez-vous expliquer cette quasi-absence des raies d'absorption de Balmer de H ($n=2$) dans les étoiles de type K ?
2. Même question pour les étoiles de type O.

Partie C

Dans cette partie, on cherche à expliquer *quantitativement* pourquoi les étoiles de type spectral A ont des spectres contenant des raies de Balmer de H intenses, contrairement aux types K et O. Or l'intensité des raies dépend de la population en nombre d'atomes du niveau qui en est à l'origine. Il s'agit donc de comprendre pourquoi les étoiles de type A ont un niveau de Balmer plus peuplé que les autres étoiles. On va également montrer plus précisément que le maximum de peuplement est obtenu pour $T \approx 10000 \text{ K}$.

*N.B. : pour les développements en vue d'exprimer les rapports relatifs à N_{total} , afin d'alléger les notations, on pourra noter $B(T)$ la distribution de Boltzmann (*cf* équation 1.1) et $S(T)$ celle de Saha (*cf* équation 1.2).*

1. Dans un premier modèle, on considère les niveaux d'énergie de l'atome de H, neutre (noté H I en spectroscopie stellaire) uniquement. Le rapport de population entre deux niveaux d'énergie est donné par la loi de Boltzmann.

Loi de Boltzmann :

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) \quad (1.1)$$

où N_i et N_j désignent les populations ou densités d'atomes pour les niveaux d'énergie E_i et E_j quantifiés de H (ici) associés à n_i et n_j respectivement, g_i et g_j les dégénérescences de ces niveaux, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

- (a) Pour la température de Vega ($T = 9602 \text{ K}$), calculer le rapport N_2/N_1 entre les populations du premier niveau excité et le niveau fondamental. Commenter sa valeur. Que peut-on prédire à partir de la loi de Boltzmann concernant la population des niveaux excités supérieurs ($n \geq 3$) ?
- (b) Exprimer puis calculer le rapport N_2/N_{total} où N_{total} est la population totale d'atomes d'hydrogène : $N_{\text{total}} \simeq N_1 + N_2$ (*on ignore les autres niveaux excités, cf supra*). Commenter sa valeur.

- (c) Commenter l'évolution du rapport N_2/N_{total} en fonction de la température (cf figure 1.3).
- (d) Est-ce cohérent avec les observations citées concernant les étoiles plus froides (type K) ? Justifier par un calcul.
- (e) Ce modèle est-il suffisant pour expliquer l'absence de raies de Balmer dans les étoiles plus chaudes (type O) ? Justifier.

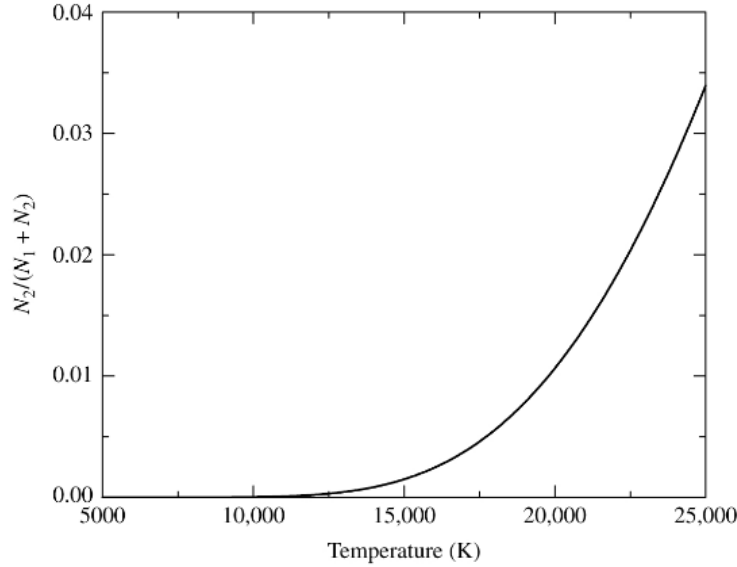


FIGURE 1.3 – Proportion d'atomes de H excités au niveau de Balmer en fonction de la température.

2. Pour expliquer pourquoi les étoiles plus chaudes ont des raies de Balmer de H moins intenses ou inexistantes, il faut prendre en compte un autre phénomène : l'ionisation. La loi de Saha fournit le rapport entre les populations de deux ions consécutifs de charges (i) et (i+1) ($i \in \mathbb{N}$ et pour $i=0$ il s'agit de l'atome neutre). Dans le cas de l'hydrogène, les seules espèces possibles sont l'ion H^+ et l'atome neutre H , qui sont notés en spectroscopie stellaire HII et HI .

Dans cette question, on ne tient compte que des états fondamentaux et on cherche à calculer le rapport $N(H^+)/N(H) = NII/NI$.

Loi de Saha :

$$\frac{NII}{NI} = \frac{2kT}{P_e} \frac{g_{II}}{g_I} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{EI_1}{kT}\right) \quad (1.2)$$

où g_I et g_{II} sont les fonctions de partition (*i.e.* les dégénérescences) des niveaux d'énergie de chaque espèce H et H^+ , P_e la pression du gaz d'électrons dans la photosphère, EI_1 l'énergie de première ionisation de H, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron et T la température absolue.

On donne : $g_I = g_1 = 2$ et $g_{II} = 1$.

- (a) Pour la température de Vega ($T = 9602 \text{ K}$), et une pression d'électrons $P_e = 20 \text{ N.m}^{-2}$, calculer le rapport N_{II}/N_I entre la population d'ions H^+ et celle d'atomes neutres de H . Commenter sa valeur.
- (b) Exprimer le rapport N_{II}/N_{total} avec $N_{total} \simeq N_I + N_{II}$. Calculer et commenter sa valeur pour Véga.
- (c) Commenter l'évolution du rapport N_{II}/N_{total} en fonction de la température (cf figure 1.4). Par lecture graphique, déterminer pour quelle température 50% des atomes de H sont devenus ionisés.
- (d) L'évolution du rapport N_{II}/N_{total} est-elle cohérente avec les observations concernant les étoiles plus chaudes (type O)? Justifier par un calcul.

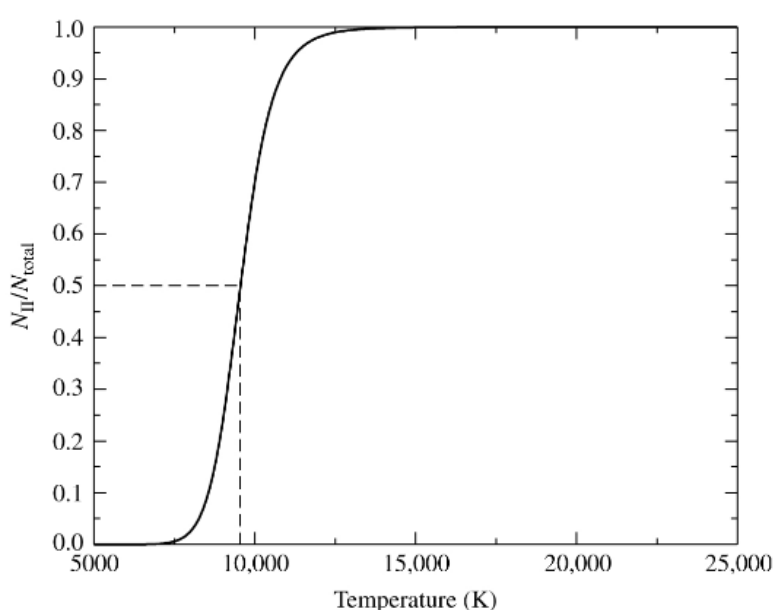


FIGURE 1.4 – Proportion d'atomes de H ionisés en fonction de la température.

3. Dans cette question on cherche à rendre compte de l'évolution avec la température de la population relative du niveau Balmer $n=2$ en tenant compte de tous les phénomènes présents : excitation et ionisation.
 - (a) En combinant les deux équations, exprimer le rapport N_2/N_{total} entre la population du niveau de Balmer N_2 et la population totale d'hydrogène H N_{total} avec $N_{total} \simeq N_1 + N_2 + N_{II}$.
 Les espèces considérées sont donc :
 - l'hydrogène neutre noté $H \text{ I}$ dans l'état $n=1$ (population N_1),
 - l'hydrogène neutre noté $H \text{ I}$ dans l'état $n=2$ (population N_2),
 - l'ion H^+ noté $H \text{ II}$ (population N_{II}).
 - (b) Calculer le rapport N_2/N_{total} dans le cas de Vega.

- (c) Commenter l'évolution du rapport N_2/N_{total} avec la température (cf figure 1.5) et vérifier qu'elle est cohérente par rapport aux observations concernant Vega, les étoiles de type K et les étoiles de type O. Justifier par des calculs.
- (d) Par lecture graphique (cf. Figure 1.5) déduire pour quelle température est atteint le maximum de population du niveau de Balmer. De quel type spectral s'agit-il ?
- (e) (bonus) Pour quels types spectraux observe-t-on des raies de l'hélium neutre He I puis ionisé He II ? Justifier en raisonnant de façon analogue à H. Plus généralement, commenter les raies observées suivant les types spectraux (cf Figures).

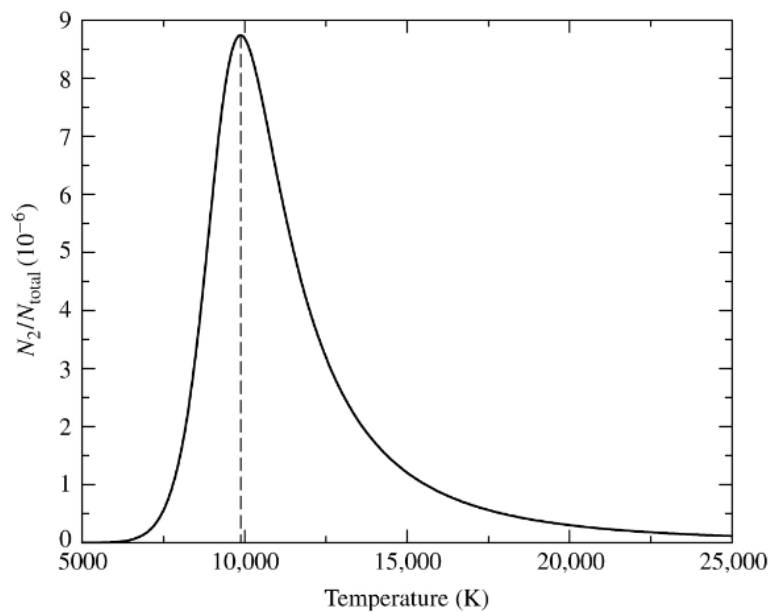


FIGURE 1.5 – Proportion d'atomes de H excités au niveau de Balmer en tenant également compte de l'ionisation

Remarque 1 : on admet que les conditions régnant dans la photosphère assurent l'équilibre thermodynamique local (ETL) permettant d'appliquer la loi de Boltzmann et la loi de Saha.

Remarque 2 : ici on a effectué une approximation en considérant la pression d'électrons P_e identique à $20 N.m^{-2}$ pour tous les types d'étoiles, alors qu'elle est plus faible pour les étoiles froides ($0,1 N.m^{-2}$) et plus élevée pour les étoiles chaudes ($100 N.m^{-2}$).

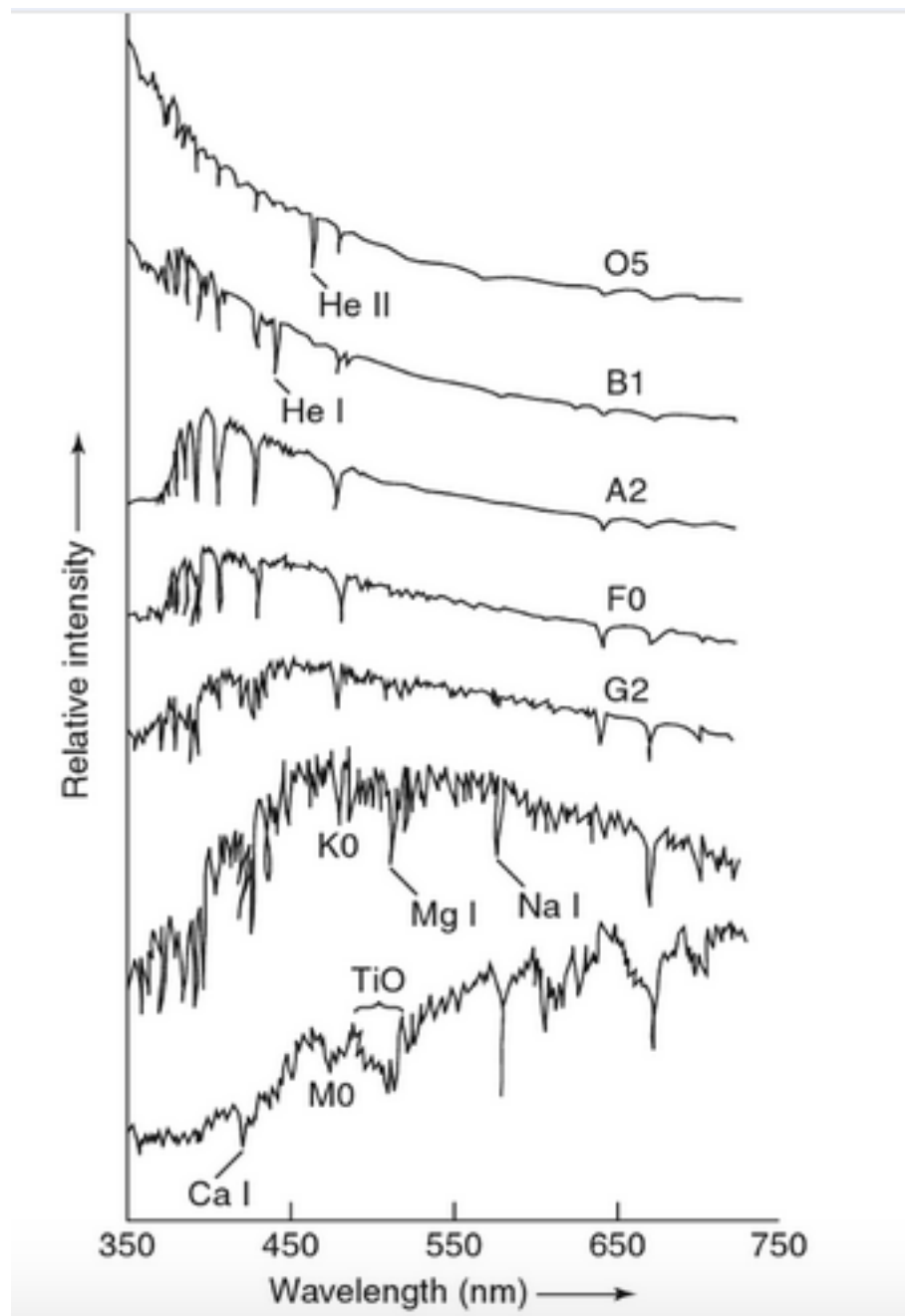


FIGURE 1.6 – Spectres caractéristiques des différents types spectraux

Table : Classes spectrales

Classe	Exemple	T (K)	Caractéristiques
O	10 Lacertae	> 25000	Peu de raies d'absorption sont visibles dans le spectre ; quelques raies de l'hélium ionisé une fois, azote ionisé deux fois, silicium ionisé trois fois.
B	Rigel	11 000 - 25 000	Raies de l'hélium neutre intenses (maximum d'intensité pour le type B2) ; raies du silicium ionisé une ou deux fois ; raies de l'oxygène et du magnésium ionisé une fois; les raies de l'hydrogène commencent à apparaître ; les raies de l'hélium ionisé ont disparu.
A	Véga	7 500 - 11 000	Raies de l'hydrogène très intenses : elles dominent le spectre (maximum d'intensité pour le type A0) ; raies d'éléments ionisés une fois : magnésium, silicium, fer, titane, calcium, etc.; les raies des métaux neutres sont très faibles.
F	Procyon	6 000 - 7 500	L'intensité des raies de l'hydrogène diminue ; les raies du calcium, du fer et du chrome ionisé une fois sont encore présentes ; l'intensité des raies des métaux neutres augmente.
G	Soleil	5 000 - 6 000	Les raies du calcium ionisé sont très intenses ; nombreuses raies de métaux neutres ou ionisés ; apparition des bandes moléculaires de CH.
K	Arcturus	3 500 - 5 000	Les raies des métaux neutres dominent le spectre ; la bande moléculaire CH est toujours intense.
M	Bételgeuse	< 3500	Raies intenses des métaux neutres ; bandes moléculaires de l'oxyde de titane TiO très développées.

FIGURE 1.7 – Types spectraux : raies présentes suivant le type. Source : OBSPM. Disponible sur Internet : https://media4.obspm.fr/public/ressources_lu/pages_classification-spectrale/type-spectral-apprendre.html

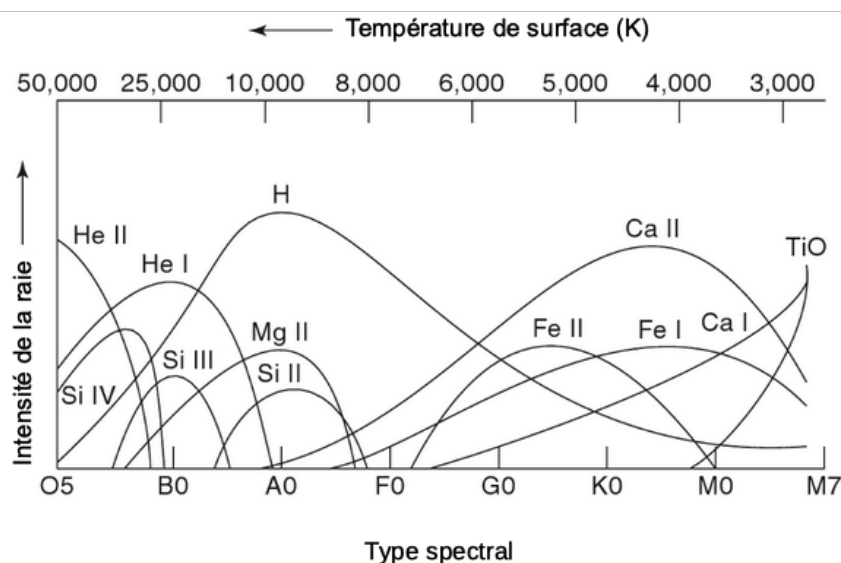


FIGURE 1.8 – Types spectraux : intensité des raies suivant la température

Devoir 2

Devoir 2 - Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes

2.1 Orbitales atomiques : l'ion hydrogénoïde ${}_5B^{4+}$ (d'après extrait Partiel 2012-2013)

On s'intéresse à l'ion hydrogénoïde ${}_5B^{4+}$ dans un état d'énergie $E = -37,78 \text{ eV}$.

1. Quel est le nombre quantique principal caractéristique de cet état ?
2. Cet état est-il dégénéré ?
3. Combien d'orbitales atomiques sont associées à l'énergie E ?
4. On donne figure 2.1 la densité de probabilité radiale d'une orbitale ns de l'ion ${}_5B^{4+}$ en fonction de la distance de l'électron par rapport au noyau.

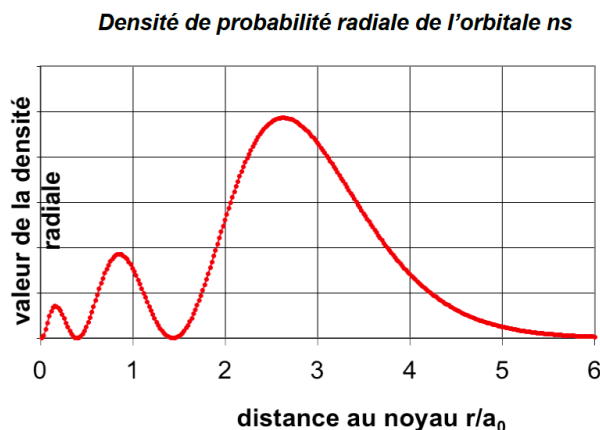


FIGURE 2.1 – Densité de probabilité radiale d'une orbitale ns de l'ion ${}_5B^{4+}$

- (a) Comment nomme-t-on la symétrie de cette orbitale ? Donner une représentation schématique de l'orbitale.
- (b) Que représente la densité de probabilité radiale ?
- (c) Déterminer le nombre de surfaces nodales de l'orbitale étudiée. Quelles sont ces surfaces nodales ? (répondre aussi précisément que possible).

- (d) En déduire quelle est cette orbitale (Donner la valeur de n).
- (e) Donner la valeur des trois nombres quantiques associés et nommer chacun. De façon générale, quel est leur intervalle de variation ?
- (f) Donner la forme *générale* de l'expression mathématique de cette orbitale (on notera C l'ensemble des constantes multiplicatives, et a, b etc. les autres constantes)

2.2 Orbitales atomiques d'un hydrogéoïde (extrait Partiel 2016-2017)

L'expression générale d'une orbitale atomique $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ d'un hydrogéoïde de numéro atomique Z s'écrit en coordonnées sphériques (r, θ, φ) :

$$\psi = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_l(\theta) \exp(im\varphi) \quad (2.1)$$

où : R_{nl} est la partie radiale et Y_l^m la partie angulaire, dans laquelle $\Theta_l(\theta)$ est un polynôme en $\sin \theta \cos \theta$.

On considère les orbitales atomiques :

$$\psi_a = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \cos \theta \quad (2.2)$$

$$\psi_b = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C' \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \cos \theta \quad (2.3)$$

1. Déduire les valeurs des nombres quantiques n, l, m de chacune des orbitales atomiques ψ_a et ψ_b . Identifier alors ces OAs (*i.e.* donner leur notation conventionnelle).
2. Quelle est l'énergie de chaque orbitale (expression en fonction de Z) ?
3. Quel est le degré de dégénérescence de chacun des niveaux d'énergie ?
4. Quelles sont les propriétés de symétrie de ces orbitales ?
5. Pour quelles valeurs de θ les fonctions $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ sont-elles :
 - (a) maximales ?
 - (b) nulles ?
6. On considère l'orbitale ψ_a donnée par l'équation (2.2). On donne la valeur de r pour laquelle la fonction étudiée $\psi_a = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ ainsi que son module au carré, est maximale par rapport à r : $r = 2\frac{a_0}{Z}$.
 - (a) Tracer *l'allure* de la partie radiale de cette orbitale¹.
 - (b) On étudie dans un plan contenant Oz ($\varphi = \text{constante}$) les courbes d'isodensité, d'équation $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 = K$
 - i. Quelles sont les propriétés de symétrie de ces courbes d'isodensité ?
 - ii. Soit K_{max} la valeur maximale de K. Sur une représentation graphique indiquant l'origine et les axes, placer les points correspondant à K_{max} et tracer qualitativement *l'allure* de quelques contours d'isodensité pour des valeurs $K < K_{max}$, en indiquant sur le schéma dans quel sens K diminue.

1. on ne demande pas une étude de fonction détaillée.

Devoir 3

Devoir 3 - Atomes polyélectroniques ; modèle de Slater ; classification périodique

3.1 Modèle de Slater de l'atome de Fer (d'après extrait Examen 2014-2015)

Ce problème est inspiré de l'article *Atomic shielding constants*¹ publié par J.-C. Slater en 1930 dans la prestigieuse revue de recherche *Physical Review*, article dans lequel celui-ci expose son modèle quantique des atomes polyélectroniques fondé sur la notion de constantes d'écran².

Dans ce modèle, Slater prend en compte indirectement la répulsion inter-électronique à l'aide de la notion d'écrantage exercé sur un électron (i) par les électrons de sa couche ou de couches plus internes, conduisant à une charge nucléaire effective $Z_{eff(i)}$, calculée à partir de constantes d'écran tabulées.

A partir de $n=4$, il utilise aussi une valeur corrigée du nombre quantique principal n , nommée « nombre quantique effectif » et notée n^* , pour ajuster au mieux les orbitales et les énergies aux résultats expérimentaux.

Les valeurs des constantes d'écran σ_{ij} se trouvent ci-après dans le tableau 3.1, et les valeurs des nombres quantiques effectifs n^* dans le tableau 3.2.

Dans son article, J.-C. Slater donne comme exemple d'application de son modèle, l'atome de fer. Il calcule les énergies d'extraction (*i.e.* énergies d'ionisation de l'atome) des différents électrons de l'atome de fer et les compare aux données expérimentales. On se propose de reproduire certains calculs de Slater.

1. Donnez la configuration électronique fondamentale du fer.
2. Calculez par le modèle de Slater l'énergie de l'atome de fer en eV, dans son état fondamental.

1. J.-C. Slater, *Atomic shielding constants*, Physical Review, 1930, 36, 57.
<http://archive.wikiwix.com/cache/?url=http%3A%2F%2Fastrophysics.fic.uni.lodz.pl%2F100yrs%2Fpdf%2F04%2F008.pdf>

2. écran : *shield* en anglais dans ce contexte

3. Donnez la configuration électronique fondamentale d'un ion Fe^+ issu d'un atome de fer ayant perdu un électron 1s.
4. Calculez par le modèle de Slater l'énergie de l'ion Fe^+ défini au 3), en eV.
5. En déduire l'énergie d'extraction (i.e. d'ionisation) d'un électron 1s du fer, en eV.
6. Donnez l'énergie minimale en eV puis calculez la longueur d'onde d'un photon capable d'extraire un tel électron 1s. Dans quelle partie du spectre électromagnétique se trouve-t-il ?
7. Comparez cette énergie avec la donnée suivante citée dans l'article de Slater : énergie du seuil K du spectre d'absorption des rayons X du fer (exprimée en Rydbergs) : $524,0R_y$.
NB : le spectre d'absorption des rayons X d'un élément comporte plusieurs « seuils d'absorption » correspondant à l'énergie minimale d'un photon capable d'arracher un électron d'une couche donnée.

Données : $Z(Fe) = 26$; $1R_y = 13,606 \text{ eV}$.

		électrons écrantants j					
	électrons	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s, 4p	4d
électrons écrantés i	1s	0,30	0	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0	0
	4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
	4d	1	1	1	1	1	0,35
	4f	1	1	1	1	1	1

TABLE 3.1 – Constantes d'écran de Slater $\sigma_{i,j}$.

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

TABLE 3.2 – Nombres quantiques effectifs n^* du modèle de Slater

3.2 Classification périodique des éléments (d'après extrait Examen 2011-2012)

1. Expliquer pourquoi la première période de la classification périodique compte 2 éléments, les deuxième et troisième périodes en comptent 8, puis les périodes suivantes 18.
Pourquoi le bloc d comporte-t-il 10 colonnes et le bloc f, 14 ?
2. Donner la configuration électronique fondamentale de $_{12}Mg^{2+}$, $_{15}P$, $_{26}Fe^{2+}$ et $_{35}Br^-$.
Ces atomes ou ions sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?
3. Soient les éléments $_{7}N$ et $_{15}P$.

- (a) Calculer le nombre de charge effectif Z^* (aussi noté Z_{eff}) pour les couches $n = 1, 2$, et 3 le cas échéant.
 - (b) Comment est défini conventionnellement le rayon atomique ? Calculer les rayons atomiques de ${}_7N$ et ${}_{15}P$.
 - (c) Quelle est l'évolution du rayon atomique dans une colonne de la classification et comment le justifier ?
4. Qu'est-ce qu'une période ? A quoi correspond son numéro ?
 5. Un élément a moins de 18 électrons et a 2 électrons célibataires.
 - (a) Quelles sont les configurations électroniques possibles pour cet élément ?
 - (b) Cet élément appartient à la période du sodium et à la famille de l'oxygène. Combien d'électrons a-t-il ? Donner sa configuration électronique et son nom.
 6. Expliquer l'évolution des rayons des ions suivants :

<i>ion</i>	N^{3-}	O^{2-}	F^-
$r(nm)$	1,71	1,40	1,36

TABLE 3.3 – Rayon de quelques ions

7. Dans chacun des couples suivants, quel atome ou ion aura l'énergie d'ionisation la plus grande ? Justifier.
 - (a) Ne, Na . (b) C, N . (c) Na^+, Mg^+ . (d) N, O .

Devoir 4

Devoir 4 - Première approche de la structure des molécules : modèles de Lewis et VSEPR ; moment dipolaire

Données : les numéros atomiques Z des atomes concernés sont à prendre dans la classification périodique des éléments.

4.1 Modèle de Lewis des molécules (extrait Examen seconde session juin 2019)

1. Représentations de Lewis

- (a) Donner la représentation de Lewis de chacun des couples de molécules suivants : NH_3 et $OPCl_3$ d'une part, H_2O et SCl_6 d'autre part.
- (b) En se basant sur les structures obtenues, que peut-on en conclure en ce qui concerne la règle de l'octet ?

2. Structure résonantes-mésomérie

On considère le diphenyle qui est utilisé comme conservateur antifongique (le plus souvent en combinaison avec l'orthophénylphénol E231 et l'imazalil) sur les peaux des agrumes pour empêcher la croissance des moisissures. Sa structure est la suivante :

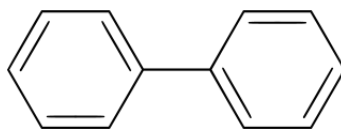


FIGURE 4.1 – molécule de diphenyle.

- (a) Donnez la forme mésomère du diphenyle.
- (b) A quoi est due la formation de deux mésomères ?
- (c) Quel type de liaison est concerné ? Pourquoi ?

4.2 Moment dipolaire (extrait Examen seconde session juin 2019)

On considère la molécule SO_2 .

1. Donnez la structure de cette molécule selon le modèle VSEPR.
2. Calculez le moment dipolaire de la liaison $S - O$, sachant que le pourcentage de caractère ionique de cette liaison est de 18,3% et que sa longueur est de 1,431 Å .
3. En déduire le moment dipolaire global de la molécule SO_2 , sachant que l'angle OSO vaut 119° .
4. Que peut-on dire de la polarité de cette molécule ?
5. La molécule CO_2 est-elle polaire ? Pourquoi ?

NB : Les réponses doivent-être explicitées par des schémas pour les deux molécules.

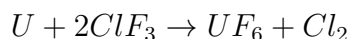
4.3 Molécules et ions moléculaires halogénés (d'après extrait Examen décembre 2006)

Pour les molécules et ions du tableau 4.1 situé en fin d'énoncé, compléter le tableau et rendre la feuille dûment complétée.

Les espèces BrF_3 , IF_4^- , ClF_3 et ClF_5 sont des composés dits *interhalogénés*.

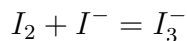
BrF_3 , ClF_3 et ClF_5 sont des agents fluorants.

Par exemple ClF_3 sert à la synthèse de UF_6 , l'hexafluorure d'uranium, un gaz utilisé dans l'industrie nucléaire pour l'enrichissement isotopique du combustible nucléaire qui requiert 3% de ^{235}U (le seul fissile dans l'uranium naturel, qui n'en contient que 0,7%); pour cela on emploie une méthode de diffusion gazeuse : en raison de la différence de masse des radioisotopes ^{235}U et ^{238}U , par diffusion gazeuse on enrichit un compartiment en ^{235}U .



IF_4^- est la base conjuguée de l'acide IF_3 dans une transposition des notions d'acides et de bases à des solvants et des espèces échangeant des ions halogénures, ici l'ion fluorure F^- .

I_3^- , l'ion triiodure, est issu de la réaction du diode I_2 , un solide insoluble dans l'eau, avec les ions iodure I^- issus d'iodure de potassium KI , lui soluble dans l'eau : il permet ainsi de solubiliser l'iode, pour une utilisation par exemple dans des dosages par oxydo-réduction.



L'ion triiodure est notamment l'anion présent dans la solution antiseptique nommée *Betadine* (povidone iodée).

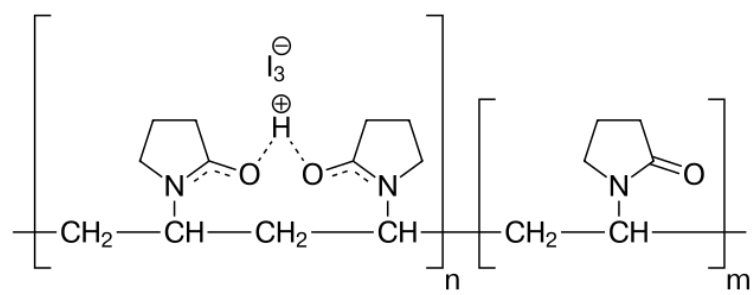


FIGURE 4.2 – La povidone iodée

Molécule	Représentation de Lewis	Type AX_mE_n	Nom de la figure de répulsion	Représentation géométrique (géométrie) de la molécule
BrF_3				
ClF_3				
ClF_5				
IF_4^-				
I_3^-				

TABLE 4.1 – Quelques molécules et ions moléculaires halogénés et interhalogénés

