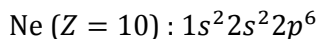
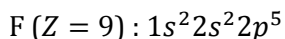
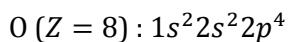


Corrigé exercice 7

CLASSEMENTS D'ÉNERGIES DE PREMIÈRE IONISATION

1) On commence par localiser les trois éléments suivants :

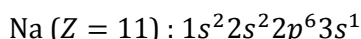


Ces trois éléments de la deuxième période sont donc situés respectivement dans les colonnes 4, 5 et 6 du bloc p , soit les **colonnes 16, 17 et 18** du tableau périodique. Comme l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite dans une ligne, on déduit :

$$E_i(\text{O}) < E_i(\text{F}) < E_i(\text{Ne})$$

Rappel de l'interprétation de l'augmentation de l'énergie d'ionisation de gauche à droite dans une ligne (non demandée ici) : La charge nucléaire augmente de gauche à droite dans une ligne alors que les électrons de cœur qui la masquent sont les mêmes. La charge ressentie par les électrons de valence est donc de plus en plus forte.

On envisage ensuite le cas du sodium :

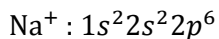


Le sodium est donc l'élément de la troisième période situé dans la colonne 1 (métal alcalin). Le retour à la ligne dans le tableau après le néon implique une **brusque diminution** de E_i .

*L'interprétation simplifiée (non demandée) serait : le n de la couche de valence augmente **et** il y a maintenant 10 électrons de cœur pour masquer la charge nucléaire contre 2 auparavant.*

$E_i(\text{Na})$ est donc très inférieure aux trois E_i précédentes.

On passe à la configuration électronique de Na^+ en retirant un électron à la configuration précédente :



Na^+ est donc un ion **isoélectronique** de l'atome de néon. Or le noyau de Na^+ est plus chargé que celui de Ne, il est donc plus difficile d'ioniser Na^+ :

$$E_i(\text{Ne}) < E_i(\text{Na}^+)$$

On remarque qu'arracher un électron à Na^+ revient à arracher un électron de cœur du sodium ; il est donc logique que cette énergie d'ionisation soit particulièrement élevée.

Conclusion :

$$E_i(\text{Na}) < E_i(\text{O}) < E_i(\text{F}) < E_i(\text{Ne}) < E_i(\text{Na}^+)$$

Remarque : l'énergie d'ionisation de Na^+ est aussi appelée énergie de deuxième ionisation de Na :

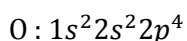
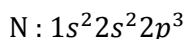
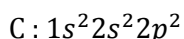
$$E_{i,1}(\text{Na}^+) = E_{i,2}(\text{Na})$$

2) Ces trois éléments se suivent de gauche à droite dans une ligne de la classification.

On pourrait donc s'attendre à une augmentation de l'énergie d'ionisation, conformément à la tendance générale de gauche à droite dans une ligne que l'on a rappelée à la question précédente.

L'augmentation est bien constatée entre le carbone et l'azote, mais il y a ensuite une **inversion entre l'azote et l'oxygène**, qui apparaît a priori comme une anomalie face à la tendance générale.

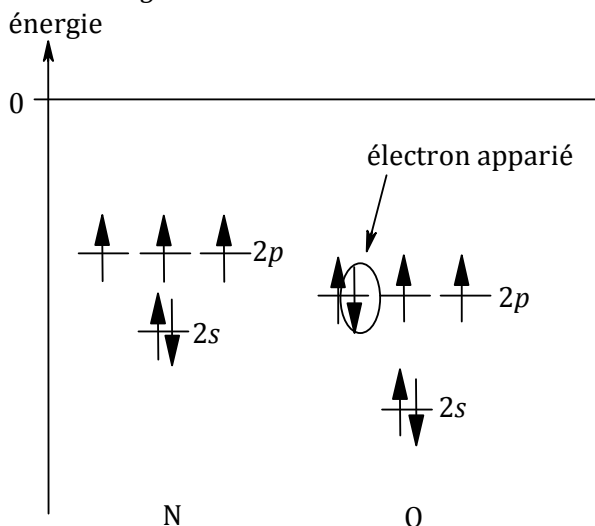
Pour expliquer cette inversion, on rappelle les configurations électroniques :



Selon la règle de Hund, tous les électrons de l'OA $2p$ du carbone et de l'azote sont célibataires.

En revanche, l'oxygène possède une **paire** (un **doublet**) d'électrons $2p$. L'électron arraché lors de la première ionisation est un électron **apparié**, ce qui n'était pas le cas des deux éléments précédents. L'appariement étant un phénomène défavorable énergétiquement (cf. la règle de Hund), le **désappariement est au contraire favorable** ; il faut donc fournir moins d'énergie qu'attendu pour arracher un électron à l'oxygène.

On peut voir des électrons appariés comme contraints à occuper une même OA donc une même zone de l'espace, et donc se repoussant davantage.

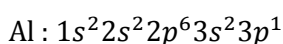
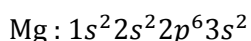


Remarque : Cet exemple montre que l'énergie d'ionisation n'est pas simplement l'opposé de l'énergie de l'OA ; d'autres paramètres interviennent, comme ici l'énergie d'appariement.

L'approximation consistant à dire $E_i \approx -E_{OA}$ est appelée théorème de Koopmans. Elle est trop grossière pour expliquer une anomalie comme l'inversion N/O ou P/S.

Pour la deuxième ionisation, l'anomalie disparaîtrait puisque dans tous les cas proposés, on arracherait un électron célibataire.

3) On commence, comme toujours, par écrire les configurations électroniques :



L'aluminium est donc situé à droite du magnésium dans la troisième période, on pourrait donc s'attendre à une énergie d'ionisation plus élevée pour l'aluminium, puisqu'à nouveau la tendance générale est l'augmentation de l'énergie d'ionisation dans une ligne.

En réalité, les OA de l'aluminium sont en effet plus profondes que les OA équivalentes du magnésium, ce qui traduit une charge nucléaire ressentie plus forte. Cependant, l'ionisation de l'aluminium se fait à partir d'une OA $3p$ et non pas d'une OA $3s$, comme on le remarque sur le diagramme suivant, qui justifie une ionisation plus facile pour l'aluminium :

