

Exercice III-9 : Eléments de transition

Enoncé

- 1- Rappeler la définition d'un élément de transition. Combien y a-t-il d'éléments dans la première série de transition et pourquoi ?
- 2- On rappelle que les premières ionisations de ces éléments concernent les électrons occupant la sous-couche de nombre quantique principal le plus élevé. On s'intéresse dans ce qui suit à l'énergie de troisième ionisation dont les valeurs (exprimées en eV) sont données ci-dessous :

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
24,8	27,5	29,3	31,0	33,7	30,7	33,5	35,2	36,8	39,7

- a- Donner les configurations électroniques associées à ces éléments. Pour quel élément observe-t-on des irrégularités ?
- b- A quel processus correspond l'énergie de troisième ionisation ?
- c- L'évolution globale de cette grandeur est une augmentation de la gauche vers la droite. Justifier cette tendance.
- d- Dans cette évolution, la valeur obtenue pour le manganèse (Mn) paraît anormalement élevée, et celle pour le fer (Fe) anormalement faible. Expliquer cette discontinuité.

Données : Constantes de Slater :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				couches supérieures
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

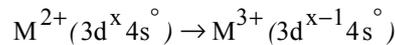
Correction :

- 1- Un élément de transition possède une sous-couche n remplie partiellement alors que la sous-couche $(n-1)$ est incomplète.

La première série correspond aux éléments de transition du bloc d , de configuration $4s^2 3d^x$, elle contient 10 éléments.

Il existe d'autres éléments de transition : les lanthanides et les actinides, de configuration $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^y$ avec $1 \leq y \leq 14$.

- 2-a La configuration électronique de ces ions est :



- 2-a La 3^{ème} ionisation concerne les électrons de type $3d$.

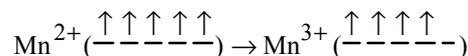
- 2-c La charge effective, $Z^{\text{eff}} = Z_{\text{noyau}} - \sigma$, augmente de la gauche vers la droite (la charge du noyau augmente d'une unité alors que la constante d'écran n'augmente que d'une valeur de 0,35).

Il en va de même de l'énergie de 3^{ème} ionisation :

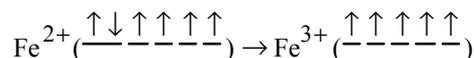
$$EI_3 \approx |E_{3d}| = 13,6 \cdot \left(\frac{Z_{3d}^{\text{eff}}}{n^*} \right)^2$$

- 2-d Une stabilité particulière est obtenue lorsque des sous-couches sont à moitié remplies (spin maximal), ce qui explique que :

- Pour le manganèse, le passage de Mn^{2+} (bas en énergie) à Mn^{3+} (énergie plus élevée) demande une énergie relativement importante car l'ion de départ est très stable :



- Pour le fer, Fe^{3+} a une énergie plus faible, il est donc relativement aisé à former :



D'où la diminution de l'énergie de 3^{ème} ionisation lors du passage du Mn au Fe.