

**Exercice III-11 : Etude de l'atome d'azote et des éléments appartenant à sa colonne**

- 1- Donner la configuration électronique de l'azote dans son état fondamental, en précisant la répartition des électrons dans les "cases quantiques". Donner pour chacun des électrons de la couche de valence les valeurs des quatre nombres quantiques.
- 2- Quelles sont les valeurs possibles du nombre d'oxydation de l'azote ? En justifier les valeurs limites.
- 3- L'arsenic ( $Z = 33$ ) est-il plus ou moins électronégatif que l'azote ? Justifier.
- 4- En utilisant la méthode de Slater, calculer (en eV), après l'avoir définie, l'énergie de première ionisation de l'atome d'azote.
- 5- Un atome d'azote, dans son état fondamental, est irradié avec une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 120,7 \text{ nm}$ .  
Quel va être l'effet de ce rayonnement sur l'atome ?
- 6- Le tableau ci-dessous regroupe les énergies de première ionisation des éléments de la période de l'azote.  
Justifier la tendance générale et les anomalies observées.

Elément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
EI <sub>1</sub> (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

**Données : Constantes de Slater :**

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						couches supérieures
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				
			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

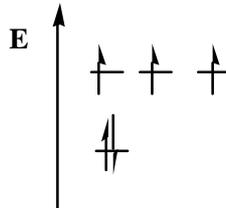
Energies des orbitales atomiques de l'azote (en eV)		
E <sub>1s</sub>	E <sub>2s</sub>	E <sub>2p</sub>
-425,26	-25,72	-15,44

**Correction :**

1- N :  $1s^2 2s^2 2p^3$

$$(2s)^2 : n=2 ; l=0 ; m=0 ; m_{spin} = \pm 1/2$$

$$(2p)^3 : n=2 ; l=1 ; m=0, +1, -1 ; m_{spin} = +1/2$$



2- N peut perdre jusqu'à 5 électrons de valence, ce qui donne l'ion  $N^{5+}$  (le degré d'oxydation III  $N^{3+}$  est plus courant).

3- Lorsque l'on descend la colonne 15 (N, P, As), l'électronégativité diminue. En effet :

$$EN = a(EI + AE + b) \text{ selon l'échelle de Mulliken}$$

avec EI et AE qui diminuent.

4- N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc  $N^+ : 1s^2 2s^2 2p^2$

$$E_{2s,2p}(N) = -Ry \left( \frac{Z_{eff}(2s,2p)}{n=2} \right)^2 = -51,714 \text{ eV}$$

car  $Z_{eff}(2s,2p) = 7 - (2 \times 0,85 + 4 \times 0,35) = 3,9$

$$E_{2s,2p}(N^+) = -Ry \left( \frac{Z_{eff}(2s,2p)}{n=2} \right)^2 = -61,41 \text{ eV}$$

car  $Z_{eff}(2s,2p) = 7 - (2 \times 0,85 + 3 \times 0,35) = 4,25$

d'où  $EI = (5 \times E_{2s,2p}(N) - 4 \times E_{2s,2p}(N^+)) = 12,9 \text{ eV}$

Le calcul par le modèle de Slater donne :

$$EI \approx |E_{OA} e^- \text{ de valence}| \approx 15,44 \text{ eV}$$

donc  $EI^{Slater} < EI^{exp}$  car on ne tient pas compte dans ce modèle du fait que la demie occupation des OA est particulièrement stabilisant.

5-  $E = \frac{hc}{\lambda} = 10,3 \text{ eV}$ .

L'absorption d'un photon  $h\nu$  est sans effet, l'absorption de 2 photons, d'énergie  $h\nu$ , provoque l'ionisation. Le surplus énergétique est récupéré par l'électron sous forme d'énergie cinétique soit :

$$E_{cinétique}^{e^-} = 7,7 \text{ eV} = 1,232 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$