

LC 1 - Evolution de quelques propriétés atomiques à partir du modèle quantique de l'atome

Niveau: L1

Prérequis

- * Modèle quantique de l'hydrogène
- * Énergie de l'hydrogène
- * Rayon de l'hydrogène
- * Remplissage électronique des niveaux d'énergie.
- * Notion d'oxydant et de réducteur.
- * Classification périodique
- * Interaction Coulombienne

Bibliographie

- * Chimie inorganique - Cascaot
- * Chimie générale - Nequin
- * Annuaire PCSI

Introduction Pédagogique

- * Ce cours se place au début de l'année de Licence 1
- * Il vient après un cours sur la classification périodique et le remplissage électronique, au cas où l'hydrogène n'a été traité
- * Les élèves sont familiers avec les niveaux d'énergie d'un atome ainsi qu'avec leur expression numérique et celle du rayon en fonction du nombre quantique principal et de la charge du noyau.
- * Choix de placer ce cours au début de l'année car il permet d'introduire les notions d'énergie d'ionisation, d'affinité électronique et d'électronégativité qui seront réinvesties plus tard dans l'année pour mieux comprendre la réactivité en chimie organique et en électrochimie
- * Le but du cours va être d'affiner le modèle de l'hydrogène déjà connu afin de comprendre l'évolution de certaines propriétés dans le tableau.
Le choix de prendre les propriétés utiles pour la réactivité, certaines autres pourront être vues en étude de Doc
- * On va introduire aux élèves le modèle de Slater et l'objectif sera que l'élève est en premier contact avec un modèle théorique basé sur des hypothèses. On se penchera sur ce modèle et on essaiera de comprendre les propriétés en s'appuyant dessus.
Les calculs seront abordés rapidement pendant le cours, mais ils seront refaits en TD pour que l'élève se familiarise avec les calculs.
- * S'il faut le choix de commencer la leçon par le modèle car il vient dans la continuité de la leçon précédente et c'est à partir de ce modèle qu'on va prédire l'évolution des propriétés
- * Il pourra être difficile pour l'élève de bien assimiler dans quel sens varie chaque propriété car elles ne varient pas de la même façon.
On explicitera bien le lien entre le modèle de l'atome, avec ces niveaux d'énergie et l'évolution de chaque propriété.
On utilisera au maximum des supports visuels pour que l'élève puisse appréhender au maximum l'évolution de chaque propriété

* TD car il faudra classer certains atomes en fonction de leur propriétés
calculer rayon

* Etude de Doc

* Ce sont des notions qui seront réutilisées tout au long de leur carrière de chimiste, on pourra revenir dessus aussi souvent que possible.

Introduction

- * Dans le cours précédent nous avons vu le modèle quantique de l'atome, dans le cas d'un atome avec un seul électron.
- * On a pu déduire certaines propriétés, mais bon dans la nature, les atomes ont souvent plusieurs électrons, on va voir comment on peut étudier ça aujourd'hui

Objectif : Savoir se servir d'un modèle théorique pour prédire l'évolution de certaines propriétés

Transition : De quel modèle parle-t-on ?

II. De l'hydrogénoides à l'atome polyelectronique

A. Le modèle de Slater ⚠ On ne regarde que périodes 2 et 3

* Dans le cas des hydrogénoides on avait un seul électron et il était assez simple de l'étudier

* Mais en réalité les atomes ont plusieurs électrons qui interagissent entre eux, les électrons se repoussent entre eux

↳ c'est comme si chaque e^- était moins attiré par le noyau que si il était seul

* Slater modélise ce phénomène en disant que les électrons écrantent la charge du noyau.

↳ chaque e^- ressent le noyau avec une charge $Z^* = Z - \sigma$

↳ avec σ la constante d'écran qui se calcule avec des tables de Slater (Projo)

⚠ Comme on peut le voir dans le tableau elle n'est pas la même partout les électrons dans un atome

* On peut faire le calcul par les électrons de valence, c'est ceux qui nous intéressent le plus.

• Par O: $[O] = 1s^2 2s^2 2p^4$

$$\sigma = \underbrace{[3 \times 0,35]_{2p^3}} + \underbrace{[2 \times 0,35]_{2s^2}} + \underbrace{[2 \times 0,85]_{1s^2}} = 3,45$$

$$\Rightarrow Z_{2p}^*(O) = 4,55$$

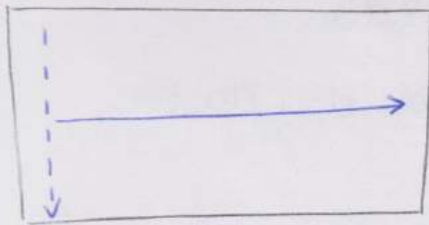
• Par S: $[S] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$$\sigma = \underbrace{[3 \times 0,35]_{3p^3}} + \underbrace{[2 \times 0,35]_{3s^2}} + \underbrace{[6 \times 0,85]_{2p^6}} + \underbrace{[2 \times 0,85]_{2s^2}} + \underbrace{[2 \times 1]_{1s^2}} = 10,55$$

$$Z_{3p}^*(S) = 5,45$$

* La charge effective des électrons de valence est une propriété des atomes, on peut regarder son évolution dans le tableau périodique

* Z^* Augmente quand on descend et augmente dans une période



Z^* $Z_{2s}(Li) = 1,3$

(projo)

Transition : On va voir comment on peut utiliser ce modèle par regarder l'évolution de certaines propriétés

B. Polarisabilité et rayon atomique

- * On a vu dans le cours sur l'hydrogène que le rayon valait $r = a_0 n^2 / Z$
- * On va pouvoir affiner la définition ici:
 - ↳ Rayon atomique : distance la plus probable entre le noyau et ses électrons de valence
- * Avec le modèle de Slater :

$$r = a_0 \cdot n^2 / Z^* \quad \text{avec } a_0 : \text{rayon Bohr} : a_0 = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\text{↳ } r(\text{O}) = 47 \text{ pm}$$

⚠ En réalité il faut aussi prendre en valeur modifiée de n (projo)

- * On va regarder l'évolution du rayon dans le tableau périodique
 - Dans une période n ne change pas mais Z^* augmente $\Rightarrow r$ diminue
 - Dans une colonne Z^* augmente peu et n augmente $\Rightarrow r$ augmente

↳ cf Webéléments ou éléments chimie

- * Le modèle donne des résultats en accord avec la réalité
- * On peut introduire une nouvelle propriété qui est la polarisabilité, c'est le pouvoir qu'a un atome de déformer son nuage électronique
 - ↳ plus le rayon est important plus l'atome est polarisable : nuage e^- diffus (projo)
 - ↳ c'est un concept important qui sera abordé plus en profondeur plus tard car utile en chimie organique

Transition : On a vu avec l'hydrogène qu'on avait une certaine énergie, que dirait-elle dans le cadre de ce modèle ?

II - Les propriétés énergétiques.

A - Evolution de l'énergie

- * Par l'hydrogénioïde on avait vu $E_n = -13,6 \cdot Z^2/n^2$
- * Comme pour le rayon on a, avec le modèle de Slater: $E_n = -13,6 \cdot Z^*/n^2$
- * Ce qui va nous intéresser c'est de regarder l'évolution des niveaux d'énergie des atomes dans le tableau périodique.
- * On peut regarder l'énergie d'ionisation d'un atome, mais qu'est-ce que c'est?
 - ↳ énergie à fournir à un atome gazeux pour lui arracher un électron
 - ↳ exemple: $N(g) = N^+(g) + e^-$
- * Cela correspond au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons au sein d'un atome
 - ↳ par N: $[N] = 1s^2 2s^2 2p^3$ c'est un électron $2p$
- * Si on essaye de regarder l'évolution
 - Dans une période n ne change pas, mais Z augmente $\Rightarrow E_I = -E_n$ augmente.
 - Dans une colonne Z^* change peu, n augmente $\Rightarrow E_I = -E_n$ diminue.
 - ↳ projs @ éléments chim. Q. f.
 - On retrouve bien la bonne évolution, avec une ou deux exceptions
 - ↳ Be: on attend $[Be^+] = 1s^2 2s^2$: sous couche pleine stable
 - ↳ O: " $[O^+] = 1s^2 2s^2 2p^3$: sous couche à moitié pleine: stable
- * On peut aussi regarder l'affinité électronique
 - ↳ c'est l'énergie ~~nécessaire~~ libérée pour que l'atome capte un électron
 - $O(g) + e^- = O^-(g)$: $AE = 141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: favorable
 - $Be(g) + e^- = Be^-(g)$: $AE = -18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: défavorable
- * Très stabilisant pour halogène: obtient structure e^- gaz noble
- * Destabilisant Be: peuple ~~on~~ _{lu} $2p$: plus hauts en énergie.

* Il est plus difficile de donner une tendance générale, il y a plus d'exceptions

* Il faudrait regarder au cas par cas

* Nous en obtient sa (progo + ~~éléments~~ chim. A. fr.)

Transition : On peut voir que les atomes n'ont pas la même affinité pour les électrons, certains vont chercher à en gagner : F ou à en perdre Li

↳ Est-ce qu'on peut quantifier ça ?

B- L'électronégativité

- * C'est une propriété dont vous avez déjà entendu parlé au lycée, c'est la capacité d'un atome à attirer les électrons engagés dans une liaison chimique
- * Plusieurs scientifiques se sont penchés dessus pour essayer de donner une ~~approche~~ échelle d'électronégativité

* Pauling en 1932 (PN en 1954)

- $\chi(A) - \chi(B) = (D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})^{1/2}$
- avec D_{AB} l'énergie de dissociation de la liaison AB
- la référence est H à 2,1.

* Mulliken.

$$\chi_n = \frac{1}{2} (E_I + A_E) : \text{elle prend en compte les énergies qu'on a vu avant}$$

- Donne des données propres à l'atome sans ref

* Les deux échelles donnent des valeurs similaires (projo)

* Si on regarde l'évolution dans le tableau (élément χ Web element .fr)

- évolue en montant à droite

$\Rightarrow$ atome avec χ grand: cherche à gagner des e^- : grande $\begin{matrix} E_I \\ A_E \end{matrix}$: oxydants

$(A_E(F^{\bullet}) = 328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
 $E_I(F^{\bullet}) = 1681,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$\Rightarrow$ atome avec χ petit cherche à perdre e^- : petite $\begin{matrix} E_I \\ A_E \end{matrix}$: réducteurs

$(A_E(Li) = 59,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
 $E_I(Li) = 820,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

* Il existe d'autres échelles de χ

* On utilise couramment celle de Pauling car c'est la que a initié les travaux et elle se réfère à la liaison: $\oplus$ proche de l'initiation

Conclusion (Schema bilan)

* Le modèle quantique de l'atome, et la notion d'écranage de Slater nous permet de prédire l'évolution de certaines propriétés dans le tableau.

* Nous n'avons évidemment pas regardé toutes les propriétés possibles, mais surtout celles qui vont nous servir pour comprendre la réactivité que l'on abordera dans les prochains chapitres.