

LC 1 : Du Modèle quantique de l'atome aux procédés atomiques

Élément imposé : Règles de Slater

Niveau : L2

Prérequis :

- Force électrostatique (L1)
- Électronégativité (L1)
- Fonction d'onde (L1)
- Outils mathématiques : algèbre linéaire (L1/L2)
- Configuration électronique - Electrons de valence (L1)
- Description quantique de l'atome hydrogénéoïque (L2) : Equation de Schrödinger / résolution, Hamiltonien, quantification des énergies, Découpage partie radiale partie angulaire

Difficultés :

- Comprendre l'intérêt des approximations effectuées
- Ne pas rester fixé sur le côté théorique du chapitre

Séquence pédagogique

- Activité informatique : à la fin de la séquence de chimie orbitalaire, prise en main Orbimol et Huckel
- TD Calcul de charge effective, d'énergie et de rayons à l'aide de Slater

Objectifs :

- Réussir à faire le lien entre le modèle quantique de l'atome et l'évolution de certaines propriétés au sein du tableau périodique.

Fosset PC/PC* - Jean & Volatron T1

Introduction

Plus loin que l'atome hydrogénéoïque en étudiant les atomes polyélectronique. Ici on étudie un corps composé d'un noyau de charge Z_e autour duquel gravitent Z électrons carr on veut modéliser les autres atomes du tableau périodique.

1 Description quantique de l'atome polyélectronique

1.1 Equation et approximation

Pour l'atome hydrogénéoïque, c'est l'aquation de Schrödinger (dans l'approximation de Born-Oppenheimer) :

$$\hat{H}\psi = E\Psi$$

avec $\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ Donc terme d'attraction par le noyau pour chaque électrons i et le terme de répulsion électronique.

Born-Oppenheimer nous donne $\hat{H} = \hat{H}_E + \hat{H}_n \simeq \hat{H}_e$

On applique également l'approximation orbitalaire ou monoélectronique : on note e_i les coordonnées (x,y,z)

$$\Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_z) = \chi_1(e_1)\chi_2(e_2)\dots\chi_z(e_z)$$

Donc chaque orbitale est solution de l'éq de schrödinger monoélectronique :

$$h_i\chi_i = E_i\chi_i$$

1.2 Configuration électronique des atomes

Par analogie avec l'atome hydrogénoïde, les solutions s'écrivent

$$\chi_i = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta)$$

avec (n,m,l) les nombres quantiques de l'atomes : $n \in \mathbb{N}^*$, $0 < l < n$ et $-l < m < l$

Les énergies dans l'atome hydrogénoïde dépend uniquement de n . Dans un atome polyélectronique, l'énergie dépend de n et de l .

Pour l fixé, E augmente quand n augmente, pour n fixé, E augmente quand l augmente.

Pour remplir les atomes on a : Principe d'exclusion de pauli, la règle de klechkovski et la règle de Hund.

2 Modèle de Slater

2.1 Principe de l'approximation

On se ramène à l'atome monoélectronique : on considère que chaque électron voit le noyau écranté par les électrons des couches inférieures. On définit alors la charge effective : $Z^* = Z - \sigma$ avec σ la constante d'écran.

Calcul pour un atome de phosphore : $P = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

L'électron $1s$ est écranté par un autre $1s$ donc : $\sigma_{1s} = 0,30$ De même, $\sigma_{2s,2p} = 4,15$ et $\sigma_{3s,3p} = 10,2$

On calcul alors $Z^*_{1s} = 15 - 0,30$, $Z^*_{2s,2p} = 15 - 4,15 = 10,85$ et $Z^*_{3s,3p} = 15 - 10,2 = 4,8$

2.2 Évolution de quelques propriétés au sein du tableau périodique

Évolution de Z^* : augmente quand Z augmente sur une période et forte diminution quand on passe de Ne à Na car n augmente de 1.

On peut également calculer le **rayon atomique** $\rho = \frac{n^2}{z^*} a_0$. On compare alors le rayon le plus externe de chaque atome.

Donc pour les $3s,3p$ du phosphore : $\rho = 99$ pm Il augmente avec les lignes à cause de n^2 et diminue sur les périodes à cause de Z^* .

électronégativité. On a trois définitions différentes : Mulliken (Ae et Ei), Pauling où $F = 4$ et dépend de la polarisabilité des liaisons. Et la définition d(alfred-korow où $\chi_{AR} = H_{AR} \frac{Z^*}{r^2} + cste$ avec r le rayon de covalence. On augmente dans la période et diminue dans la colonne.

Conclusion

Comment modéliser que manière quantique un atome poly élec : non résolable analytiquement donc applications.

Question :

- Comment définir une fonction d'onde et ses caractéristiques mathématiques ? Fonction de la position et du temps. Dans le modèle quantique, on modélise les électrons par des ondes et donc la fonction d'onde est normalisable sur tout l'espace et son carré définit la probabilité de présence de l'électron. Ne décrit que des systèmes électroniques ? En chimie oui. Autre modèle que onde ? Dualité onde-corpuscule : fentes d'young. Quel physicien ? De Broglie. Onde de de Broglie ?
- Approximation monoélectronique, vraiment produit ? Produit de Hartree, moins correct que le déterminant de Slater

- Nom des nombres quantiques ? n est le nombre quantique principal : taille des orbitales. l joue sur la forme des OA.
- Dans le remplissage électronique ? Principe de stabilité maximale mais pas cité tout le temps.
- Modèle de Slater : formule pour calculer l'énergie d'un atome ?
- Détermination exp du rayon atomique ? Energie de liaison
- Pourquoi ne pas donner l'énergie et la donner en TP ? Pas possible de tout faire donc choix du Rayon et de l'électronégativité car rayon connu et AR jamais revue.
- Limites du modèle en TD ou dans le prochain cours ? Probablement mieux en TD car permet de voir la limite. Comment construire l'exercice ? Faire calculer les énergies ou des rayons et leur donner des valeurs expérimentales.

Retour

- un peu mieux de présenter les limites : augmenter Z .
-