

## LC1 : ATOMISTIQUE

### Bibliographie

1. Fosset PCSI
2. Fosset PC
3. Chimie<sup>3</sup>

### Introduction pédagogique

**Niveau :** L2

**Prérequis :**

1. Force électrostatique [L1]
2. Notion de fonction d'onde [L1]
3. Outils mathématiques : algèbre linéaire [L1]
4. Construction du tableau périodique : configuration électronique / notion d'orbitale de coeur et de valence. [L1]
5. Description quantique de l'atome hydrogénoïde [L2] :
  - Quantification des OA / découplage partie radiale/partie angulaire
  - Énergie des OA en fonction de n
  - Densité électronique en fonction de r pour différentes orbitales

**Objectifs :**

1. Savoir déterminer la charge effective ressentie par un électron
2. Savoir rationaliser l'évolution de certaines propriétés quand on se déplace dans le tableau périodique

**Difficultés :**

1. Comprendre et justifier les approximations faites pour résoudre le problème de l'atome polyélectronique
2. Comprendre le lien entre résolution du problème quantique et les propriétés des atomes

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>L'atome polyélectronique</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Modèle de Slater</b>	<b>4</b>

## 1 Introduction

Essayer de rationaliser l'évolution de certaines propriétés des atomes dans la classification périodique : évolution du rayon atomique et discontinuité au changement de ligne / évolution du rayon lorsqu'on ionise l'atome.

## 2 L'atome polyélectronique

Positionnement du problème

**Noyau** : immobile de charge  $Ze$

**Électrons** :  $N$  particules chargées  $-e$ , à distance  $r$  du noyau, avec une quantité de mouvement  $p$ . Les électrons interagissent entre eux et avec le noyau avec la force d'interaction coulombienne.

### 2.1 Équation de Schrödinger

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1)$$

**Forme de l'Hamiltonien**

$$H = \sum_i T_e^i + \sum_i V_{n-e}^i + \sum_{i < j} V_{e-e}^{i,j} \quad (2)$$

Avec :

$$T_e^i = \frac{p_i^2}{2m} \quad (3)$$

$$V_{n-e}^i = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (4)$$

$$V_{e-e}^{i,j} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (5)$$

Problème : on ne sait pas traiter ce dernier terme de manière analytique. On doit donc réaliser des approximations.

**Approximation monoélectronique** : dans un premier temps, on va réaliser l'approximation la plus grossière possible en négligeant la répulsion électronique entre les électrons. On peut alors traiter chaque électron indépendamment les uns des autres en se ramenant à l'étude de  $N$  équations de Schrödinger découplée. Dans cette approximation :

$$H = \sum_i h_i \quad (6)$$

$$h_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (7)$$

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \prod_i \chi_i(r_i) \quad (8)$$

Où les  $\chi_i$  sont des fonctions d'ondes monoélectroniques ou orbitales atomiques.

## 2.2 Configuration électronique

Dans ces conditions, on retrouve les résultats obtenue pour l'atome hydrogénoïde : les solutions obtenue sont de la forme :

$$\chi_{n,l,m}(r_i, \theta, \phi) = R_{n,l}(r_i)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9)$$

On retrouve les 3 nombres quantiques définissant une orbitale :

- $n$  entier naturel  $> 0$  : nombre quantique principal qui quantifie la distance de l'électron au noyau
- $l$  compris entre 0 et  $n-1$  : nombre quantique secondaire (ou azimutal)
- $m_l$  compris entre  $-l$  et  $+l$  : nombre quantique magnétique

Une couche électronique est constituée d'orbitales ayant le même nombre quantique principal. Une sous-couche électronique est l'ensemble des orbitales d'une couche ayant le même nombre quantique secondaire.

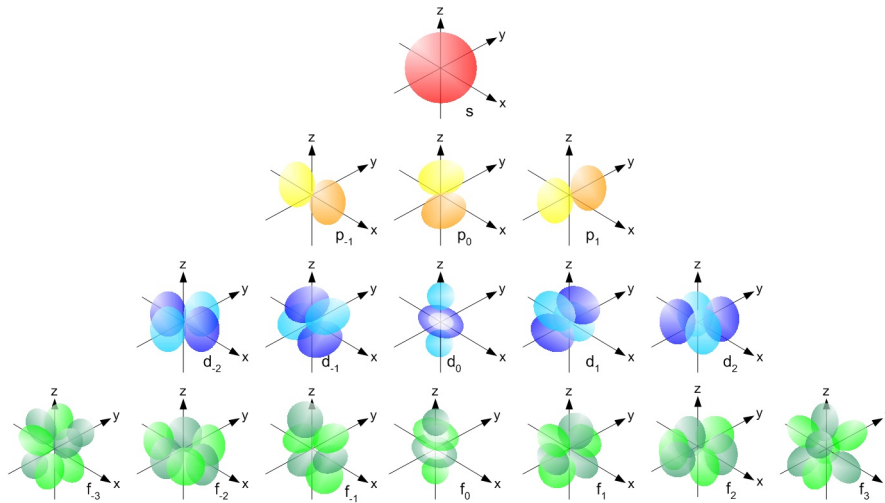


FIGURE 1 – Représentation graphique des orbitales atomiques

Enfin, on doit rajouter un dernier nombre quantique déterminant le spin d'un électron peuplant une orbitale  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Un électron est alors entièrement caractérisé par le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$ . Comment les électrons se répartissent au sein d'une structure atomique ?

### Règles de remplissage :

- Principe d'exclusion de Pauli : 2 électrons d'un édifice atomique ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques. On peut ainsi placer 2 électrons par orbitales et  $2(2l+1)$  électrons par sous-couche électronique.
- Règle de Klechkowski : on remplit les orbitales par ordre de  $n+l$  croissant. A  $n+l$  identique, on remplit par ordre de  $n$  croissant. Attention il s'agit d'une règle empirique qui ne marche pas tout le temps. Exemple Cuivre, lanthanides.

### Exemples :

- Oxygène :  $1s^2 2s^2 2p^4$
- Souffre :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Distinction orbitales de coeur / orbitales de valence : on peut alors reconstruire le tableau périodique : présentations des différents blocs.

### 3 Modèle de Slater

Afin d'améliorer le modèle, on va prendre en compte les autres électrons en considérant qu'ils annulent une partie de la charge positive du noyau. L'électron étudié n'est alors en interaction qu'avec un noyau de charge effective  $Z^*$ . Ce modèle nous permet également de garder un problème monoélectronique : les résultats obtenus précédemment restent valable. L'introduction de la charge effective n'affecte que la partie radiale des orbitales déterminées précédemment mais pas la partie angulaire. La charge effective dépend uniquement de la sous-couche sur lequel se place l'électron. Comment déterminer la charge effective ?

**Ecrantage :** On considère que, pour un électron considéré, les autres écrantent une partie de la charge positive du noyau. La charge effective s'écrit alors :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (10)$$

Où  $\sigma$  est la constante d'écran. Comment déterminer cette constante d'écran ?

#### Règles de Slater :

Pour calculer la constante d'écran on utilise les règles de Slater :

- Les électrons de couches supérieure n'écrantent pas l'électron considéré.
- Les électrons de couche identique ou inférieur écrantent partiellement ou totalement selon le tableau :

Groupes	Électrons du même groupe	Électrons de même n mais de l inférieur	Électrons de couche n-1	Électrons de couche n-2 et inférieure
1s	0.30	-	-	-
ns np	0.35	-	0.85	1
nd nf	0.35	1	1	1

TABLE 1 – Contribution des électrons à l'écrantage d'un électron du groupe considéré

#### Remarques :

- Même s'ils appartiennent à une couche inférieur l'écrantage des électrons 1s sur les 2s et 2p n'est pas total : cela peut se comprendre en regardant l'évolution radiale de la densité électronique de ces orbitales : on observe un chevauchement entre les densités 1s et 2s ce qui diminue l'écrantage.

#### Exemple :

Oxygène de configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^4$  Pour un électron p :

$$\sigma = 5 \times 0.35 + 2 \times 0.85$$

$$\sigma = 3.45$$

$$Z^* = 4.55$$

### 3.1 Évolution de certaines propriétés dans le tableau périodique

#### 3.1.1 Effet d'écran

- $Z^*$  augmente sur une ligne : l'électron que l'on ajoute ne compense pas la charge positive que l'on ajoute :
- $Z^*$  varie peu selon une quand on change de période : les  $N$  électrons rajouté écrantent bien les  $N$  charges positives supplémentaires du noyau.

#### 3.1.2 Rayon atomique et ionique

##### Rayon atomique

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0 \quad (11)$$

Avec  $a_0 = 52.9$  pm le rayon de Bohr.

Étant donné l'évolution de  $Z^*$ , le rayon atomique diminue sur une période et augmente quand on descend dans une colonne.

##### Rayon ionique

- Quand on forme un anion, on rajoute un électron sans changer le noyau :  $Z^*$  diminue donc le rayon anionique est plus grand que le rayon atomique.
- Quand on forme un cation, on enlève un électron : la charge effective augmente donc le rayon cationique est plus petit que le rayon atomique.

#### 3.1.3 Électronégativité et ionisation

Plusieurs définitions pour l'électronégativité :

- Pauling : donne la différence d'électronégativité entre deux éléments :

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

avec 0,102 un facteur de conversion d'unité et  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  les énergies des liaisons des molécules diatomiques AA, AB et BB. On retrouve aussi souvent la moyenne arithmétique plutôt que géométrique (dépend des auteurs).

**Problème :** donne seulement un écart entre deux élément besoin d'une référence : Fluor  $\chi(F) = 4$

- Mulliken : donne l'électronégativité directement en fonction de l'affinité électronique (formation de l'anion) et de l'énergie d'ionisation (formation du cation) :

$$\chi = 0,317 \times \frac{A_e + E_I}{2}$$

permet de donner une valeur à l'électronégativité à partir de grandeurs intrinsèques des atomes, permet d'obtenir l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling ne pouvait pas faire

- Alfred et Rochow (quaisment jamais rencontrée mais montre bien une propriété importante a voir si tu veux en parler de facon anecdotique ou pas) :

$$\chi = \frac{Z_{eff}e^2}{r_{cov}^2}$$

ici, on voit bien le lien entre électronégativité et rayon covalent de l'atome : l'électronégativité augmente de façon inversement proportionnelle au rayon de l'atome (tendance à attirer les électrons vers lui)

**Énergie d'ionisation** : énergie à fournir à un atome neutre pour lui arracher un électron et former un ion positif

**Affinité électronique** : quantité d'énergie dégagée par un atome isolé après qu'il ait capturé un électron et ait formé un ion négatif

*Remarque* : cf thermo on a changé le sens dans lequel on regardait l'échange énergétique au cours de ces transformations : ainsi un élément ayant une forte affinité électronique (très bon anion) aura une forte énergie d'ionisation (très mauvais cation). D'après l'échelle d'électronégativité de Mulliken cela correspond à un atome très électronégatif

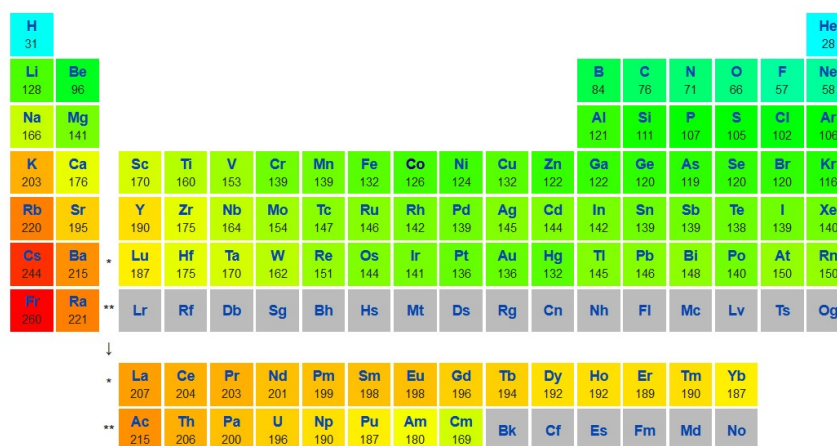


FIGURE 2 – Évolution du rayon covalent dans la classification périodique

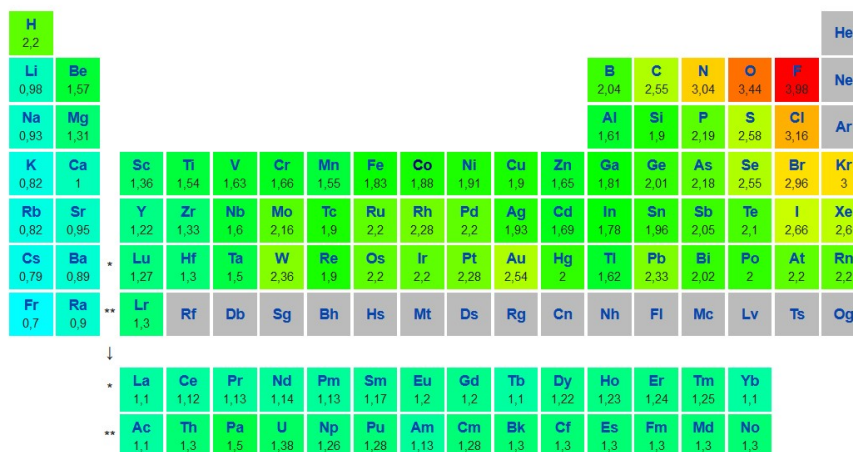


FIGURE 3 – Évolution de l'électronégativité selon Pauling dans la classification périodique (quasi les memes pour AE et EI)

## Questions/Remarques

- Qu'est-ce que les élèves retiennent de cette leçon ? L'électronégativité, le rayon d'un atome, faire le lien entre les calculs difficiles et la réalité
- On va revenir sur ces calculs : hamiltonien a trois termes au début : quel système regardez vous ? Celui du noyau fixe. Est-ce vrai ? Peut-on vraiment dire que le noyau est immobile ? Approximation de Born-Oppenheimer, noyau fixe par rapport aux électrons
- Problème du  $V_{ij}$  : problématique à partir de quand ? A partir de deux c'est difficile car on sait pas résoudre les problèmes à 3 corps
- Regardons vos prérequis. Ils n'ont jamais vu le hamiltonien ? Si dans le traitement quantique de l'hydrogénoïde. Votre terme cinétique  $T_i$  c'est quoi ?  $p^2/2m$ .
- Vous annoncez que d'après la règle de Pauli y'a tant d'électrons dans ns, np... est-ce que c'est vraiment Pauli qui dit ça ? Le fait qu'on puisse placer 2, 6 ou 10 électrons vient pas directement de Pauli mais plutôt des nombres quantiques qui sortent lors des résolutions quantiques.
- Vous écrivez les config de O et S. Les élèves n'ont jamais fait ça avant ? Peut être en L1. On voit ça en seconde maintenant (à titre informatif)
- Finalement qu'a-t-on tiré de cette première partie ? Comment créer la config électronique ? Le problème se résume aux hydrogénoïdes donc on peut conserver les mêmes résultats. Les élèves l'ayant déjà vu en seconde je ne vois pas ce que cette partie apporte.
- Sur le modèle de Slater :
- Aux limites directement : les OA p sont plus hautes en énergie que les OA s. Ils le savent déjà non ? Ils l'ont pas déjà vu dans ce cours ? Les règles de remplissage par énergie croissante leur donne déjà que les OA p sont au dessus en énergie que les OA s. C'est dans le  $Z^*$  qu'on voit bien la différence, on arrive à obtenir quelque chose de quantitatif maintenant.
- Le rayon de Bohr ? 56 pm ??? Non 53
- Calculé ou expérimental ? Calcule à partir de l'hydrogène.
- Électronégativité les élèves l'ont déjà vue ? Oui mais ils l'ont jamais relié au  $Z^*$ .
- Votre tableau les électronégativités sont selon quelle échelle ? Pauli : on utilise une liaison AB et on regarde la différence d'électronégativité entre les deux atomes. Rochau plus absolu que Pauli (pas besoin d'un deuxième atome). Pauli lui permet de mieux comprendre où sont les électrons dans la liaison.
- Vous connaissez l'électronégativité de Mulliken ? Moyenne de EI et AE. On s'intéresse à l'atome.
- D'un point de vue pédagogique quelle est la meilleure définition ? Mulliken, plus simple de comprendre EI et AE. J'ai montré celle de Rochau pour bien montrer la dépendance en  $Z^*$ .
- Si il y avait un objectif, lequel serait-il ? Comprendre le tableau périodique. Qu'est-ce que vous auriez pu faire en conclusion ? À mon sens il n'y a pas de réelle conclusion. Comment vous auriez pu faire ? Mettre un grand tableau périodique avec des flèches qui parlent de tout.
- Que des ouvrages de prépa ? Chimie quantique et atomistique : volatron ils relient

bien tout a  $Z^*$

- Vos objectifs en tant que prof : "traiter quantiquement" qu'est-ce que vous entendez ? Permettre d'avoir une meilleur approx du terme interelectronique
- Vous avez construit le modele de slater avec les eleves. Pour vous quelles sont les étapes importantes dans la mis een place d'un modèle ? Hypothèses, modèle, limites. Quelles sont-elles exactement ces hypothèses ? Charge effective de champ moyen, Charge effective =  $Z - \sigma$  et Born-Oppenheimer.
- Elles viennent d'ou ces valeurs dans le tableau de Slater ? Qu'est-ce qu'ils ont fait ? Il a fait en sorte de coller aux résultats expérimentaux
- Ce modèle a commencer a faire défauts lorsqu'on commence a faire de la spectro. Diff entre champ moyen et théorie de perturbation ? Theorie des perturb prend un champ moyen et apporte une faible changement puor coller plus a la réalite.
- Ce ne sont pas "vos" électrons ni "votre" modèle
- Comment parler de couches, d'orbitales ? Couche : de même n, sous couche de même n et l, OA : triplet (n,l,ml)
- Qu'est ce que vous avez voulu montrer dans votre intro ? Montrer qu'on a un ordre pour le rayon et montrer que cela suit un ordre logique qu'on peut expliquer
- On applique Slater a l'oxygène on aurait pas pu aller plus loin ? Calculer le rayon atomique
- Vous avez regarde l'évolution de  $Z^*$  sur une ligne puis sur une colonne. On aurait pu calculer  $Z^*$  aussi pour S et bien comparer
- Dans une ligne on ajoute un proton et un electron de valence et vous venez de montrer qu'ils ecrantent moins
- "L'electron qu'on ajoute voit tous ceux de couches inférieurs" comment pouvez vous reformuler ca ? Plutot ressentir que voir
- Demande plus d'explications sur les difficultés
- Graphique  $Z^* = f(Z)$  ? On aurait pu rajouter qqchose ? On aurait encore pu marteler sur le fait que l'écrantage chute quand on change de colonne



## Bilan

Seulement 2min30 d'intro pédagogique. Tu aurais pu plus étoffer tes prérequis, notamment sur ces histoires d'hamiltoniens.

Rajouter tout ce qui a été vu en atomistique au lycée, montrer qu'on sait qu'on se base sur des connaissances qu'ils ont déjà. Ils connaissent déjà Mulliken et Pauling donc on en présente une qui met directement en lien l'électronégativité et la charge effective. Discuter de l'utilité et des défauts de chaque définition

T'as choisi un niveau L2 pour les hamiltoniens, mais c'est plutôt L1 avec des discussions sur les atomes sans gratter les hamiltoniens en profondeurs. Fais attention à **TOUJOURS BIEN DEFINIR SON SYSTEME.**

Au niveau des objectifs : être plus clair, plus impactant, "à la fin de la leçon l'élève devra savoir que..." et marteler sur les objectifs de façon continue pendant la leçon

Quand on donne des difficultés on essaye de dire aussi comment on va passer outre et réussir quand même la leçon.

Pourquoi faire une activité documentaire ? Permettre de comparer des modèles à la réalité, de manipuler un peu le tableau périodique

Tu as parlé de diagramme atomique en TD... après le modèle de Slater c'est pas forcément le but. Ils vont plutôt calculer des charges effectives et mesurer des rayons pour comprendre un peu mieux ce modèle. Après ils vont aller voir au niveau des lanthanides et voir que ça devient n'importe quoi à cause des orbitales f : BOUM limites du modèle !

Tu as utilisé des supports numériques intéressants, mais il manque un peu de légende, quelques flèches avec le rayon, Z, AE, EI... faire plus ressentir l'aspect de naviguer dans la classification périodique

Au niveau du développement théorique, fais attention à être bien précis dans ton langage

Introduction courte, c'est l'occasion de montrer un objectif global aux élèves : propriétés électroniques des atomes