

Cours de Thierry BRIERE

PREMIERE PARTIE : LES ATOMES



Chapitre 5 : Quelques propriétés atomiques

Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

CHAPITRE 5

QUELQUES PROPRIETES ATOMIQUES ET LEURS VARIATIONS DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

Charge nucléaire effective de SLATER

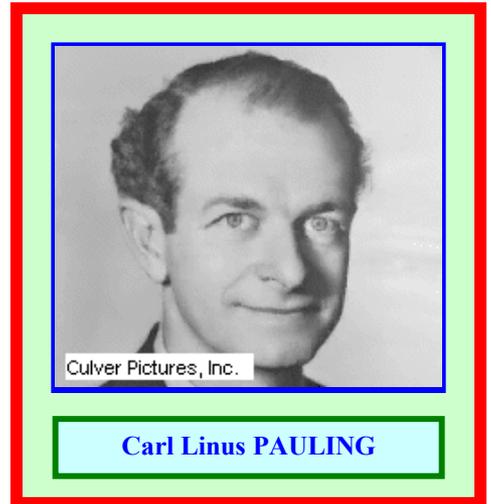
Rayon atomique

Rayon Ionique

Energies d'ionisations successives

Energie de fixation électronique

Echelles d'Electronégativité



LES REGLES DE SLATER

Modèle de Bohr pour les Hydrogénéoïdes

$$E_n = - E_0 [Z^2/n^2] \quad R = a_0 [n^2/Z]$$

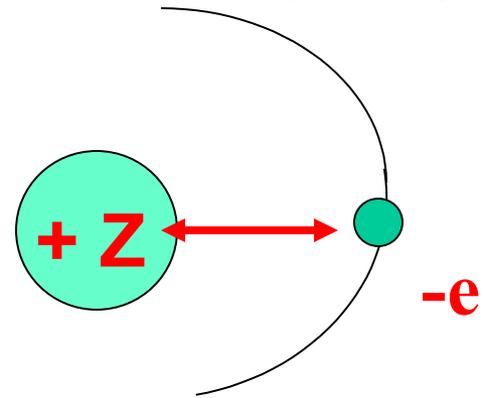
Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogénéoïdes à 1 seul électron.

Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogénéoïdes.

Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques.

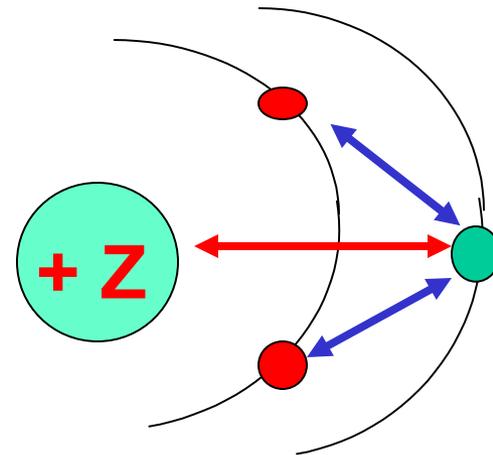
On appelle ces règles les approximations hydrogénéoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde



Attraction

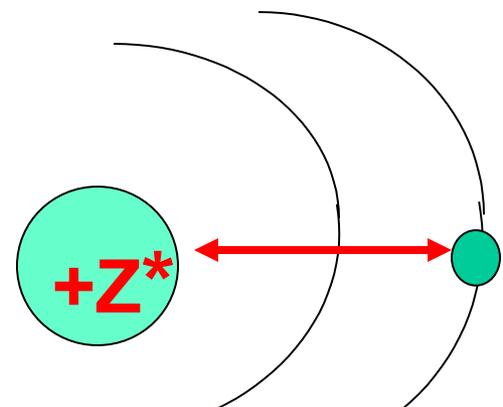
Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



Attraction « corrigée »

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique Z^*

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

$$Z^* = Z - \sum \sigma$$

σ = constante d'écran

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effet d'écran σ entre électrons.

REGLES de SLATER

1) Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater :

**[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ;
[5s , 5p] [5d] ; [5f]...**

2) Valeurs des constantes d'écran

Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)

Electron d'un groupe plus externe

(situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$

Electrons d'un groupe plus interne

(situé à gauche du groupe étudié)

Deux cas à distinguer :

a) l'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

- Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

b) l'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

- Les électrons de tous les groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

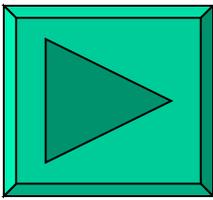
Résumé

Effets d'écran des autres électrons

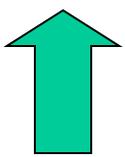
électron étudié	Groupe interne $n_j < n_i - 1$	Groupe précédant $n_j = n_i - 1$	Même groupe			Groupe externe $n_j > n_i$
			[s , p]	[d]	[f]	
			[s , p]	1	0,85	
[d]	1	1	1	0,35	0	0
[f]	1	1	1	1	0,35	0

Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

1s	0,3												
2s2p	0,85	0,35											
3s3p	1	0,85	0,35										
3d	1	1	1	0,35									
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35								
4d	1	1	1	1	1	0,35							
4f	1	1	1	1	1	1	0,35						
5s5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35					
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35				
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
6s6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		



Bouton
=> diapo 10

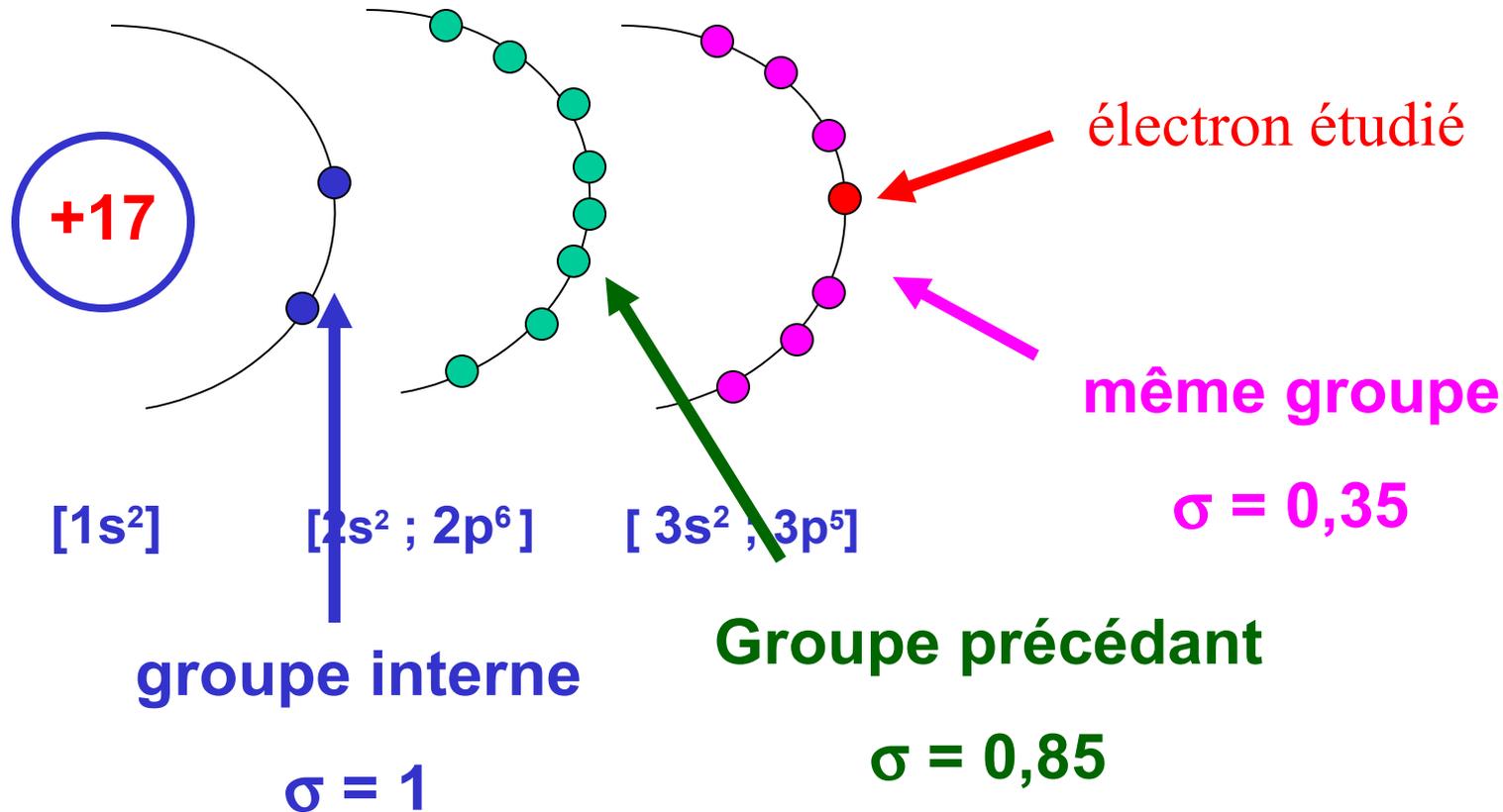


1s 2s2p 3s3p 3d 4s4p 4d 4f 5s5p 5d 5f 6s6p

électron i

électron j

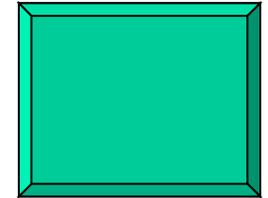
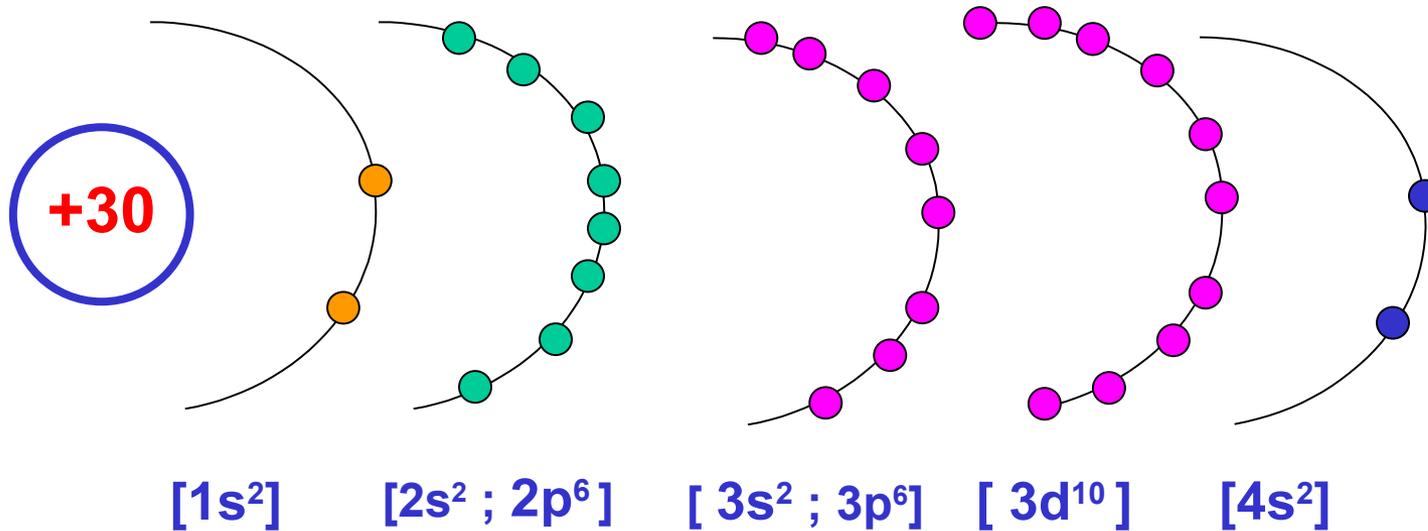
Exemples



$$Z^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Exemples

Zn : $Z = 30$: $[1s^2]$; $[2s^2 ; 2p^6]$; $[3s^2 ; 3p^6]$; $[3d^{10}]$; $[4s^2]$



Bouton

=> tableau des

σ_{ij}

$3s;3p$	1	0,85	0,35	0	0
---------	---	------	------	---	---

$$Z^*_{4s} = 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (10 * 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 * 0,35) - (18 * 1) = 8,85$$

$$Z^*_{3s;3p} = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$

Valeurs de Z^* pour un électron de valence des éléments des blocs s et p

H 1								He 1,7
Li 1,3	Be 1,95	B 2,6	C 3,25	N 3,9	O 4,55	F 5,2		Ne 5,85
Na 2,2	Mg 2,85	Al 3,5	Si 4,15	P 4,8	S 5,45	Cl 6,1		Ar 6,75
K 2,2	Ca 2,85	Ga 5	Ge 5,65	As 6,3	Se 6,95	Br 7,6		Kr 8,25
Rb 2,2	Sr 2,85	In 5	Sn 5,65	Sb 6,3	Te 6,95	I 7,6		Xe 8,25

Variation de Z^*

Sur une ligne de la classification, Z^* augmente régulièrement de la gauche vers la droite

Pour les lignes 2 et 3, en l'absence d'électrons d ou f, il est facile de prévoir simplement cette évolution

Pour passer d'un élément au suivant, on ajoute un proton dans le noyau et un électron sur la couche de Valence.

L'électron ajouté fait partie du même groupe de Slater et son effet d'écran est donc de $\sigma = 0,35$

Z augmente de **1** (ajout d'un proton)

$\Sigma \sigma$ augmente de **0,35** (ajout d'un électron dans le même groupe)

$Z^* = Z - \Sigma \sigma$ augmente donc de **1 - 0,35 = 0,65**

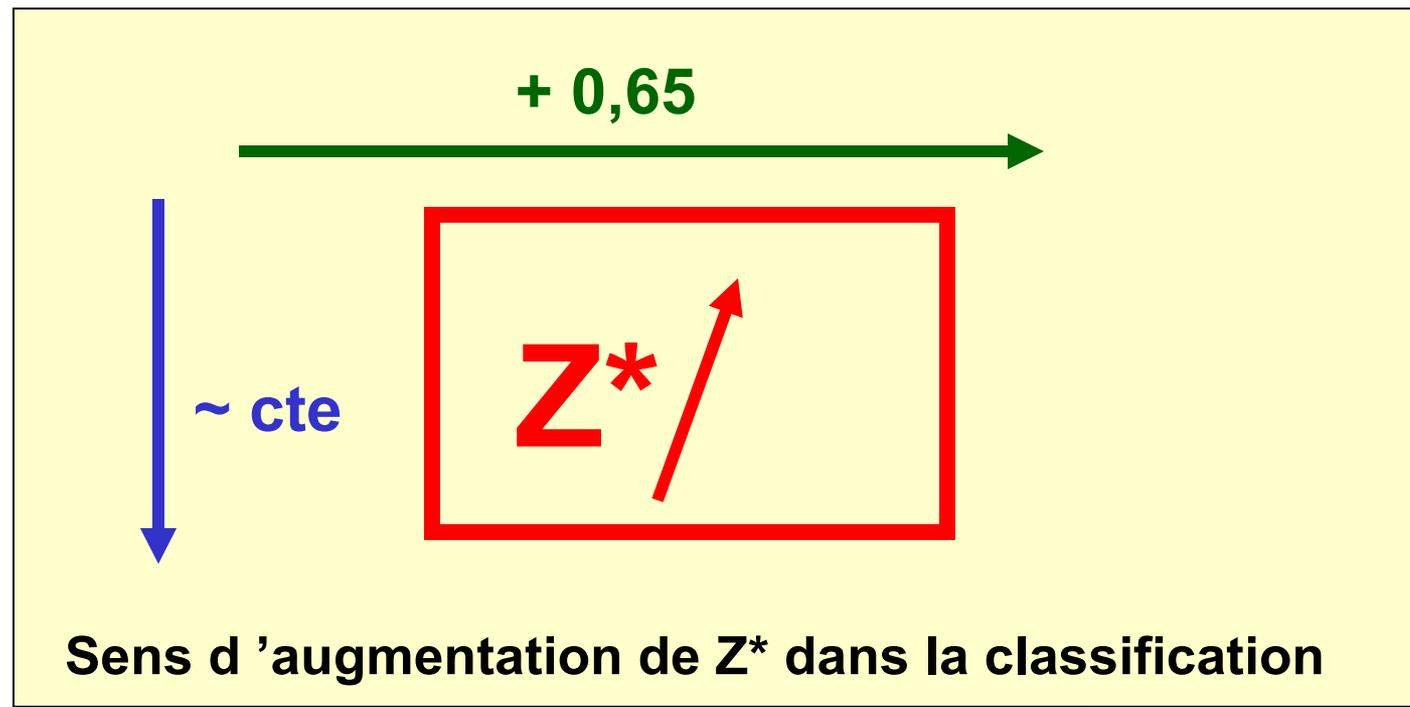
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85


+ 0,65

Sur une même colonne Z^* augmente légèrement, puis devient constant quand on se déplace de haut en bas.

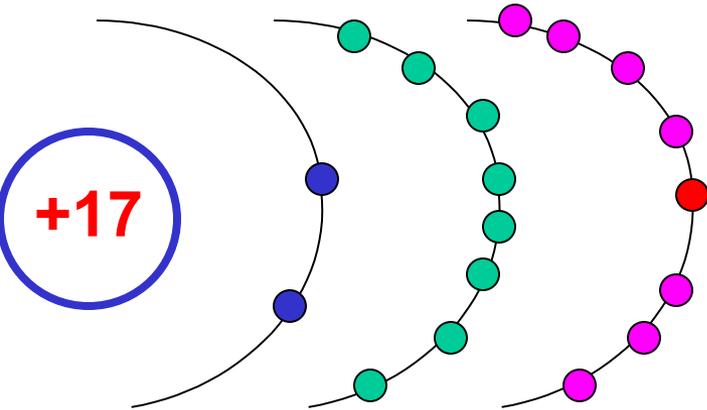
H	Li	Na	K	Rb
1	1,3	2,2	2,2	2,2

Cette variation étant très faible, on pourra en première approximation la négliger.



Calcul de Z^* pour les ions

La connaissance du Z^* des atomes neutres permet le calcul rapide des Z^* des ions sans passer par l'utilisation des règles de Slater



Exemple de Cl^-

Calcul par les règles de Slater

$$Z^* = 17 - (7 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85 - (2 \cdot 1)) = 5,75$$



Calcul rapide

Si Z^* de Ar est connu ($Z^*_{\text{Ar}} = 6,75$) on peut déterminer Z^* de Cl^- car Cl^- est iso-électronique de Ar et ne diffère de lui que par 1 proton de moins dans le noyau d'où $Z^*_{\text{Cl}^-} = Z^*_{\text{Ar}} - 1 = 6,75 - 1 = 5,75$

De même : $Z^*_{\text{Na}^+} = Z^*_{\text{Ne}} + 1$; $Z^*_{\text{N}^{3-}} = Z^*_{\text{Ne}} - 3$ etc

La taille des atomes : Le rayon Atomique

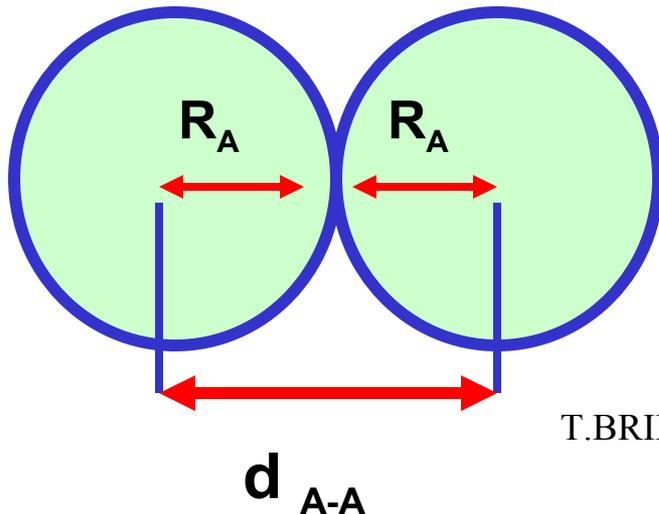
On suppose que les atomes ont une symétrie sphérique. Le rayon de la sphère correspondante sera appelé le rayon atomique.

Il existe plusieurs définitions différentes de ce rayon atomique, la définition la plus concrète est celle du rayon de covalence des atomes.

Le rayon de covalence d'un atome est une donnée expérimentale.

Supposons la molécule A_2 , dans cette molécule il existe une liaison A - A dont la longueur est mesurable expérimentalement.

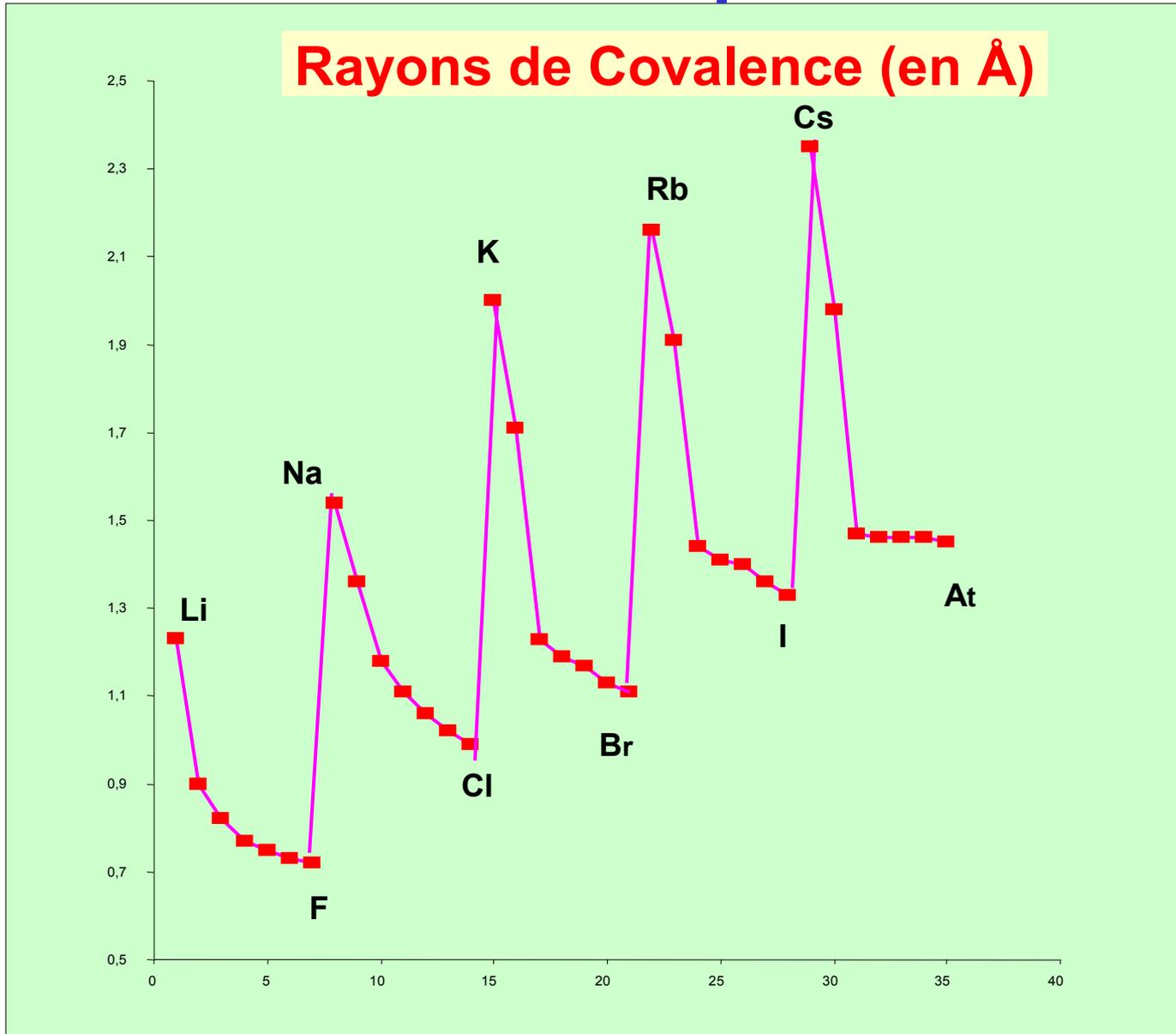
Par définition, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de cette distance de liaison.



$$R_{\text{Cov}}(A) = d_{A-A} / 2$$

Rayons de Covalence des éléments **S** et **p**

Li	1,23
Be	0,9
B	0,82
C	0,77
N	0,75
O	0,73
F	0,72
Na	1,54
Mg	1,36
Al	1,18
Si	1,11
P	1,06
S	1,02
Cl	0,99
K	2,03
Ca	1,74
Ga	1,26
Ge	1,22
As	1,2
Se	1,16
Br	1,14
Rb	2,16
Sr	1,91
In	1,44
Sn	1,41
Sb	1,4
Te	1,36
I	1,33
Cs	2,35
Ba	1,98
Tl	1,47
Pb	1,46
Bi	1,46
Po	1,46
At	1,45



Le graphique montre que sur une ligne le rayon de covalence diminue quand on se déplace de gauche à droite

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénéoïdes. $R = a_0 [n^2 / Z]$ Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

Pour les atomes polyélectroniques on remplace Z par Z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré.

$$R = a_0 [n^2 / Z^*]$$

Le rayon ainsi défini est appelé rayon atomique de l'élément

Pour comparer la taille de deux atomes il suffit donc de comparer le rapport $[n^2 / Z^*]$ de ceux-ci.

$$P : n = 3 \text{ et } Z^* = 4,8 \Rightarrow n^2/Z^* = 1,875$$

$$\text{Prévision : } R_F < R_P$$

$$F : n = 2 \text{ et } Z^* = 5,2 \Rightarrow n^2/Z^* = 0,77$$

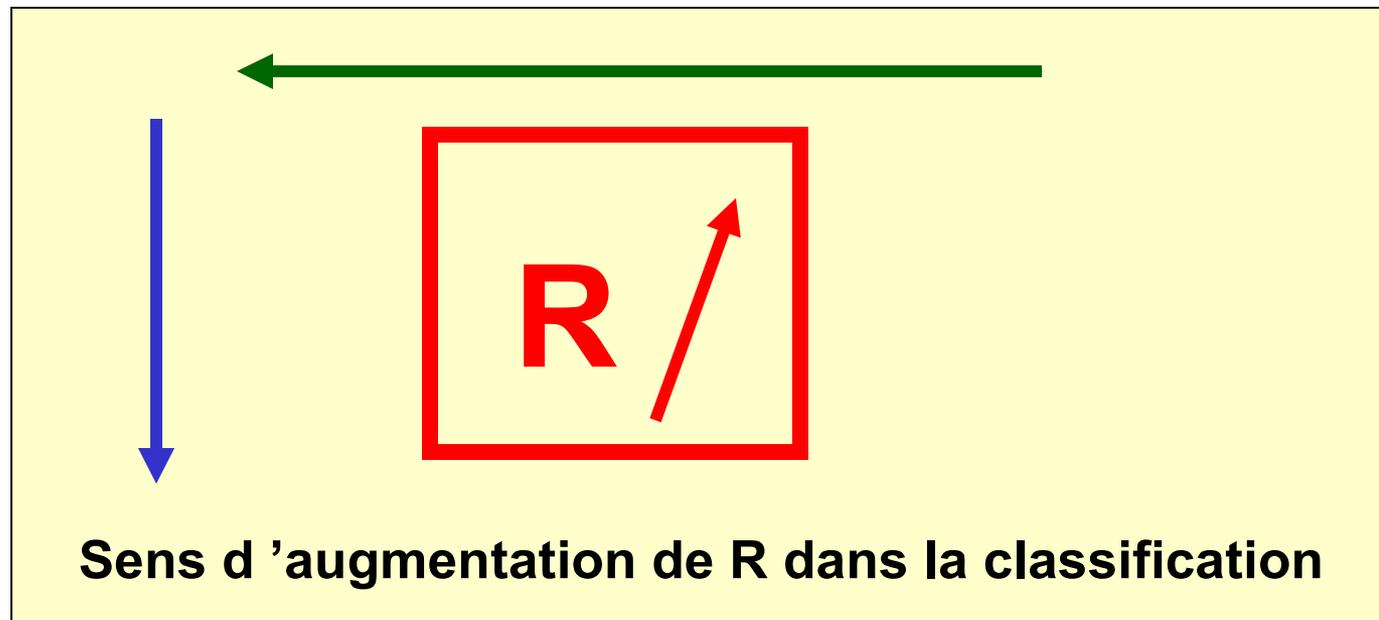
$$\text{expérimental : } R_F = 0,72 \text{ \AA} < R_P = 1,06 \text{ \AA}$$

Variation du Rayon atomique

Sur une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite n^2 / Z^* va donc bien diminuer de gauche à droite

Sur une colonne n augmente du haut vers le bas, Z^* augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant).

L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z^* et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.



Formule empirique de calcul du rayon de covalence d'un atome

Si la comparaison des n^2/Z^* permet de classer qualitativement les atomes par ordre de tailles, elle ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du rayon de covalence.

D'autre part, on observe quelques inversions dans l'ordre des rayons atomiques.

C'est pourquoi j'ai mis au point une formule empirique qui permet le calcul à priori du rayon de covalence d'un atome avec une précision moyenne de l'ordre de 3%.

$$R_{\text{Cov}} (\text{Å}^\circ) = 0,215 n^{*2} / Z^* + 0,148 n^* + 0,225$$

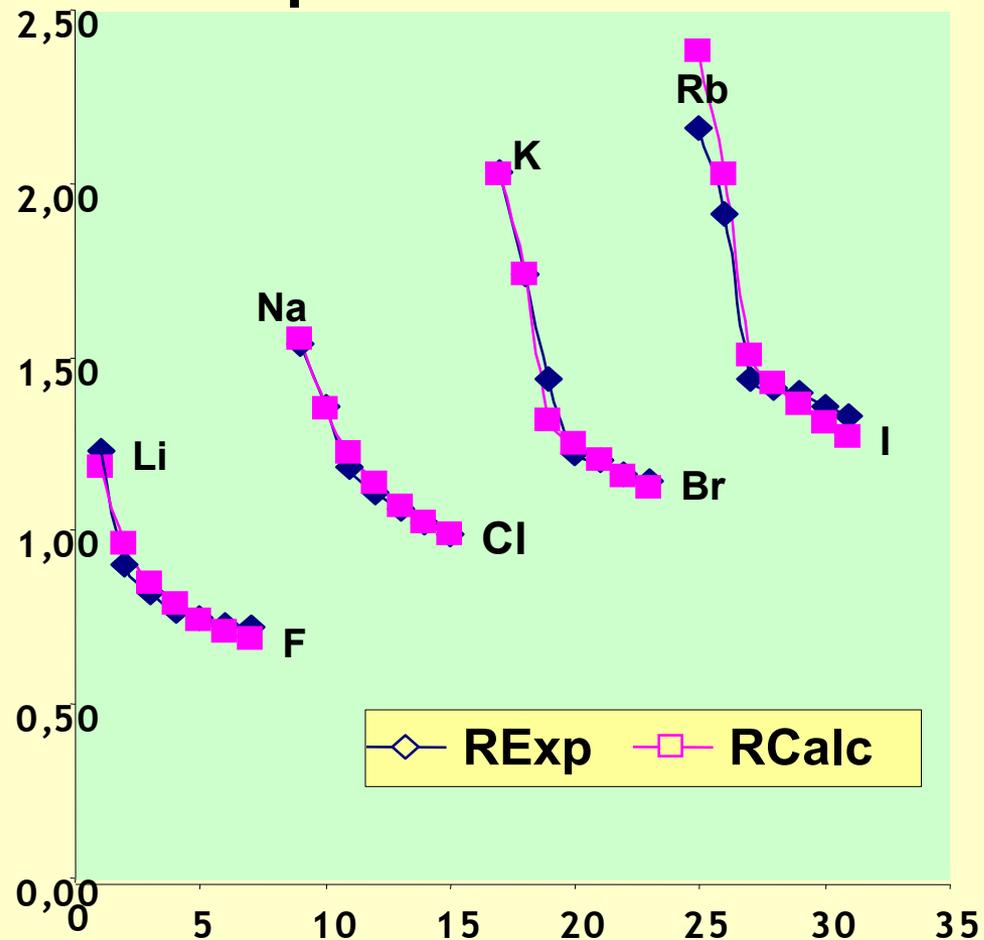
Avec $n^* = n$ pour $n = 2$ et $n = 3$;

$n^* = 3,7$ pour $n = 4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$

Rexp R Calc Écart %

Li	1,23	1,18	3,86
Be	0,90	0,96	6,89
B	0,82	0,85	3,87
C	0,77	0,79	2,03
N	0,75	0,74	1,13
O	0,73	0,71	2,74
F	0,72	0,69	4,67
Na	1,54	1,55	0,55
Mg	1,36	1,35	0,89
Al	1,18	1,22	3,55
Si	1,11	1,14	2,28
P	1,06	1,07	1,14
S	1,02	1,02	0,40
Cl	0,99	0,99	0,38
K	2,03	2,02	0,28
Ca	1,74	1,74	0,26
Ga	1,44	1,32	8,68
Ge	1,22	1,25	2,54
As	1,20	1,20	0,01
Se	1,16	1,16	0,11
Br	1,14	1,12	1,37
Rb	2,16	2,38	10,21
Sr	1,91	2,02	5,97
In	1,44	1,51	4,51
Sn	1,41	1,43	1,12
Sb	1,40	1,36	2,64
Te	1,36	1,31	3,53
I	1,33	1,27	4,54

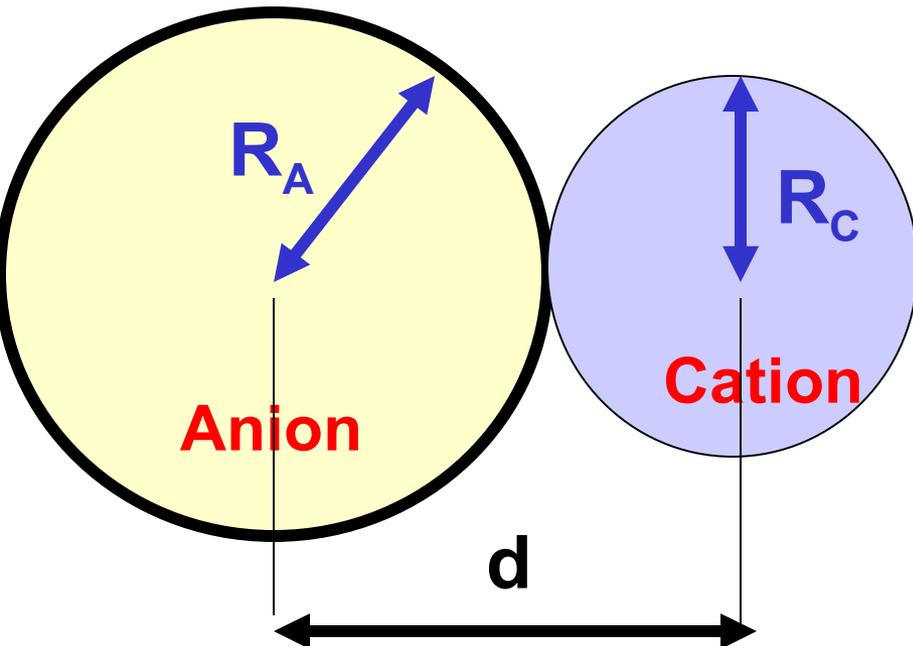
Rayons de covalence calculés et expérimentaux



Les rayons ioniques

Pauling a déterminé les rayons ioniques en supposant que comme pour les atomes neutres, ils étaient sensiblement proportionnel à n^2 / Z^* .

Expérimentalement, on peut déterminer les distance de contact des anions et des cations dans les cristaux de solides ioniques (cristalochimie). Pauling a posé que ces distances de contact étaient simplement égales à la somme des rayons des deux ions.



$$R_A = k n_A^2 / Z_A^*$$

$$R_C = k n_C^2 / Z_C^*$$

$$d = R_A + R_C$$

$$\left. \begin{aligned} R_A &= k n_A^2 / Z_A^* \\ R_C &= k n_C^2 / Z_C^* \end{aligned} \right\} R_A / R_C = (n_A^2 / n_C^2) * (Z_C^* / Z_A^*)$$

$$R_A = (n_A^2 / n_C^2) * (Z_C^* / Z_A^*) * R_C$$

$$(n_A^2 / n_C^2) * (Z_C^* / Z_A^*) = K$$

$$R_A = K R_C$$

$$d = R_A + R_C = R_C + K R_C = R_C (1 + K)$$

$$R_C = d / (1 + K)$$

$$R_A = K d / (1 + K)$$

L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue donc Z^* ce qui fait augmenter le rayon.

Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine.

Inversement, si on enlève des électrons l'effet d'écran diminue donc Z^* augmente ce qui fait diminuer le rayon.

Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes neutres d'origine.

Exemples

Li $R = 1,23 \text{ \AA}^\circ$ Li^+ $R = 0,60 \text{ \AA}^\circ$

Al $R = 1,25 \text{ \AA}^\circ$ Al^{3+} $R = 0,50 \text{ \AA}^\circ$

F $R = 0,64 \text{ \AA}^\circ$ F^- $R = 1,36 \text{ \AA}^\circ$

Valeurs de quelques rayons ioniques (en Å°)

Ag ⁺	Al ³⁺	As ⁵⁺	Au ⁺	Ba ²⁺	Be ²⁺	Bi ³⁺	Bi ⁵⁺
1,26	0,50	0,47	1,37	1,35	0,31	1,20	0,74
C ⁴⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Cs ⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
0,15	0,99	0,97	0,63	0,72	1,69	0,96	0,69
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ga ⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	Hg ²⁺	K ⁺	Li ⁺
0,76	0,64	1,13	0,62	0,53	1,10	1,33	0,60
Mg ²⁺	Na ⁺	N ³⁺	Ni ²⁺	Ni ³⁺	P ⁵⁺	Pb ⁴⁺	Pb ²⁺
0,65	0,95	0,11	0,72	0,62	0,34	0,84	1,20
Pd ²⁺	Pt ²⁺	Rb ⁺	Rh ²⁺	Sb ⁵⁺	Si ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺
0,86	0,96	1,48	0,86	0,62	0,41	0,71	1,12
Sr ²⁺	Ti ²⁺	Ti ⁴⁺	V ³⁺	V ⁵⁺	W ⁴⁺	Y ³⁺	Zn ²⁺
1,13	0,90	0,68	0,74	0,59	0,64	0,93	0,74

As ³⁻	Br ⁻	C ⁴⁻	Cl ⁻	F ⁻	H ⁻	I	N ³⁻
2,22	1,95	2,60	1,81	1,36	2,08	2,16	1,71
O ²⁻	P ³⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Sb ³⁻	Si ⁴⁻	Te ²⁻	
1,40	2,12	1,84	1,98	2,45	2,71	2,21	

Energies d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



.....



Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

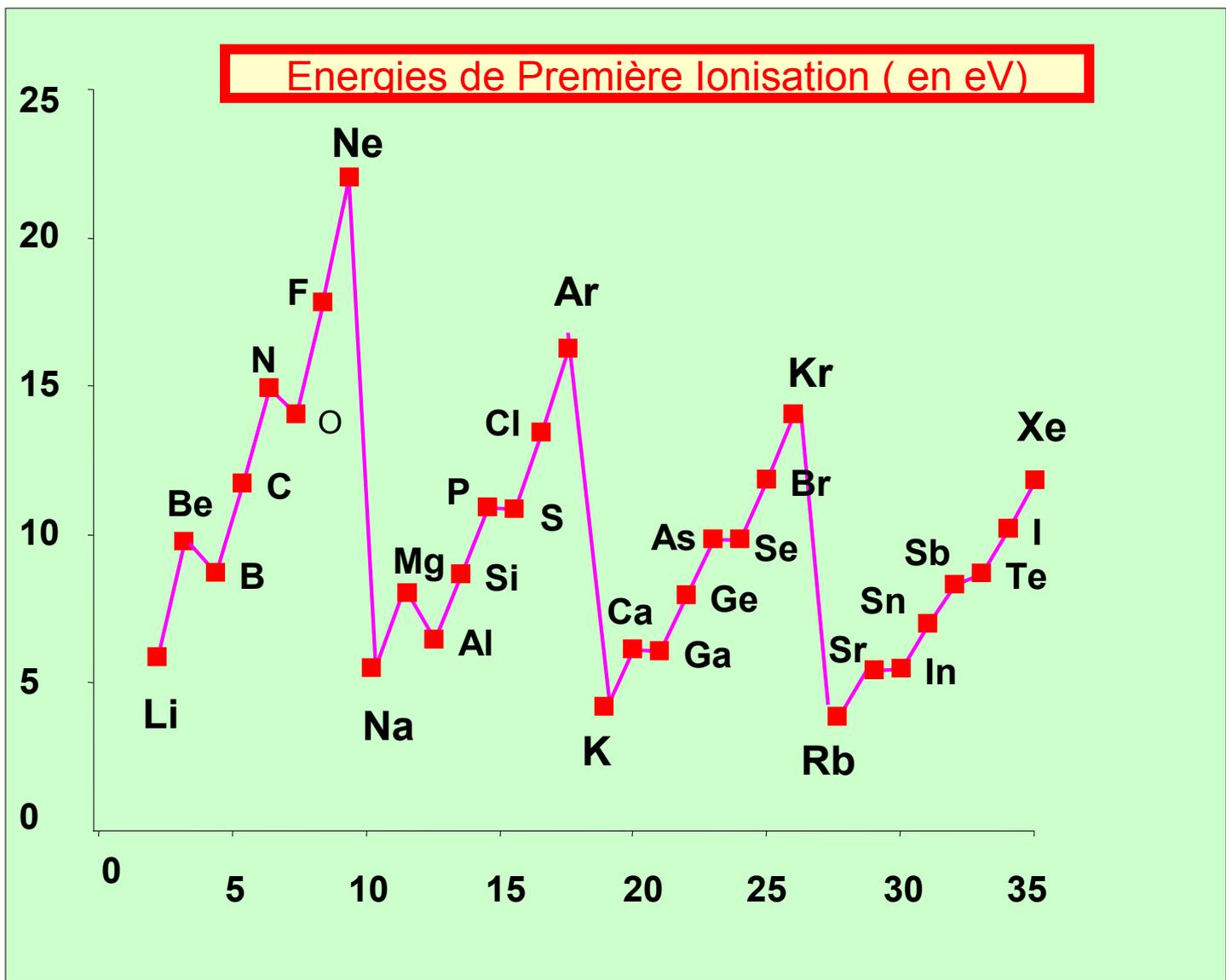
Energies de Première Ionisation des éléments **s** et **p**

Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,6

Na	5,1
Mg	7,6
Al	6
Si	8,2
P	10,5
Si	10,4
Cl	13
Ar	15,8

K	4,3
Ca	6,1
Ga	6
Ge	7,9
As	9,8
Se	9,8
Br	11,8
Kr	14

Rb	4,2
Sr	5,7
In	5,8
Sn	7,3
Sb	8,6
Te	9
I	10,5
Xe	12,1



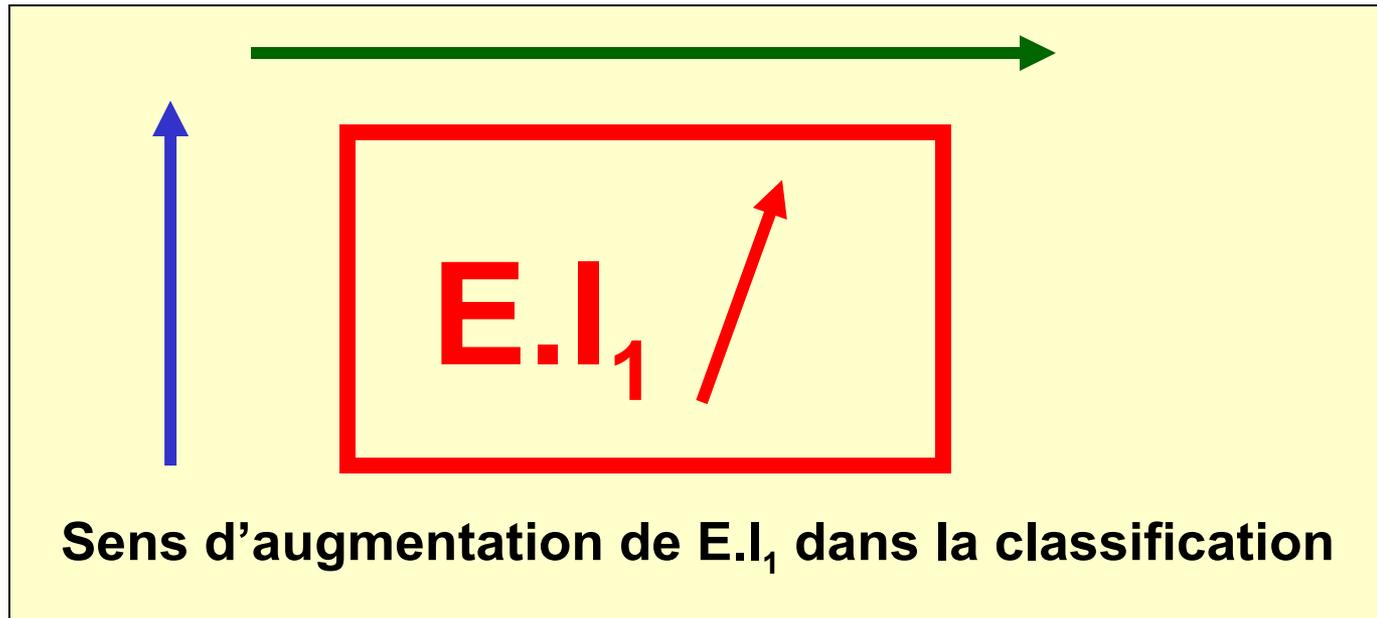
Variation de E.I 1

Le graphique précédant montre que globalement :

- dans une même ligne E.I₁ augmente de gauche à droite

- dans une même colonne E.I₁ diminue de haut en bas

L'évolution sur une ligne présente des accidents que nous étudierons un peu plus tard.



Pour retenir facilement ce résultat, on considère souvent que c'est la valeur de Z^* qui fixe la valeur de $E.I_1$.

En effet si Z^* est grand, l'électron est soumis à une forte attraction du noyau et est donc difficile à arracher d'ou une forte valeur de $E.I_1$.

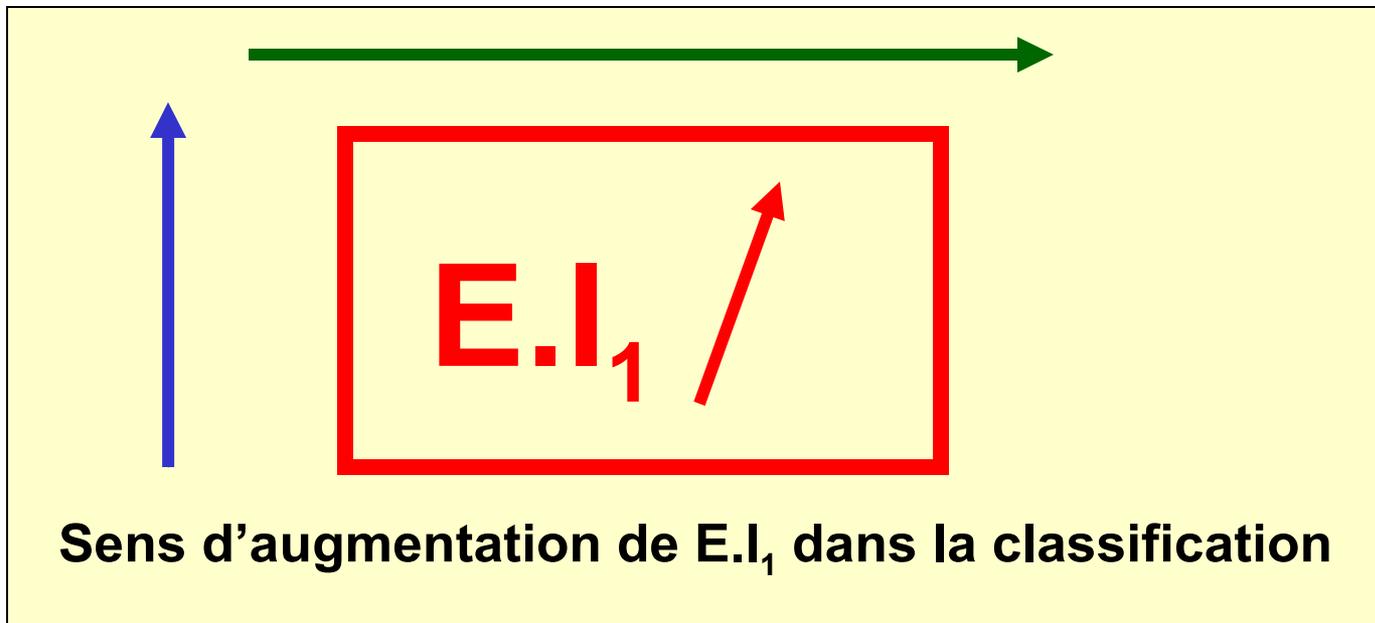
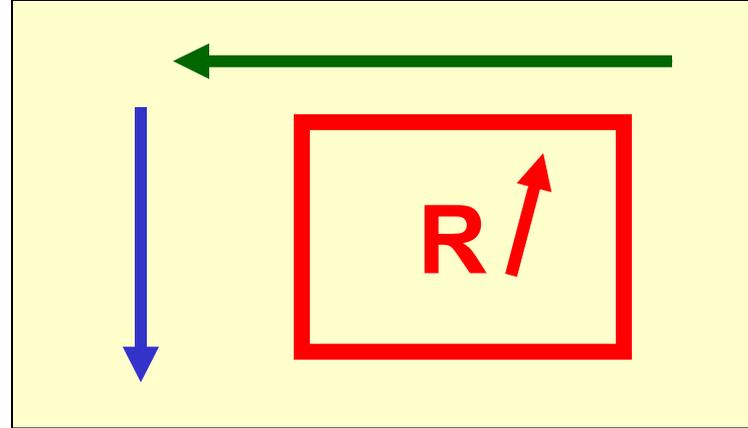
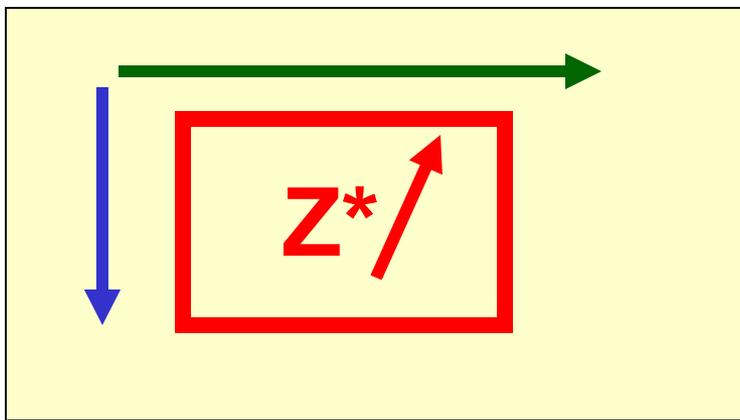
Inversement, si Z^* est petit l'électron est faiblement attiré par le noyau, donc facile à arracher et $E.I_1$ est faible.

S'il en était ainsi on devrait avoir une évolution parallèle de Z^* et $E.I_1$. Si cela est vrai sur une ligne, on observe en fait l'inverse sur une colonne

En fait, $E.I_1$ varie en sens inverse du rayon atomique.

Cela est logique si l'on considère que dans un atome petit, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'ou une forte valeur de $E.I_1$

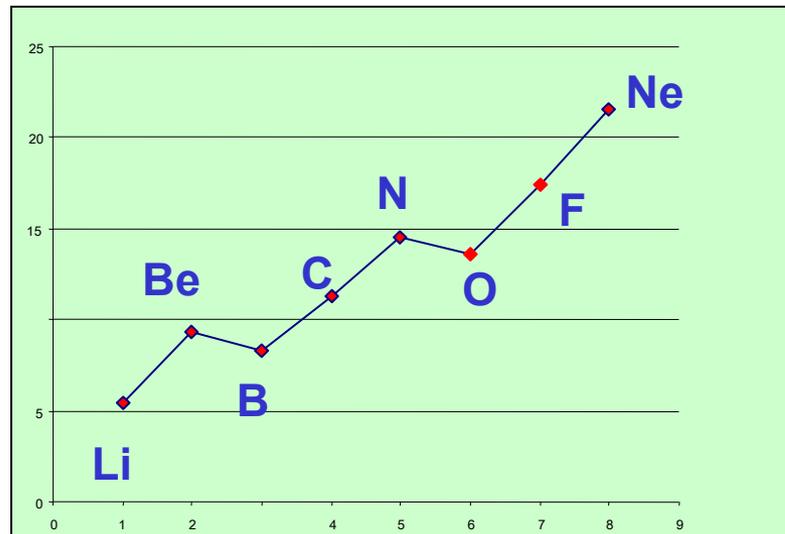
Raisonnement inverse pour les gros atomes.



L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique

Anomalies

Elément	E.I. ₁ (eV)
Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,6



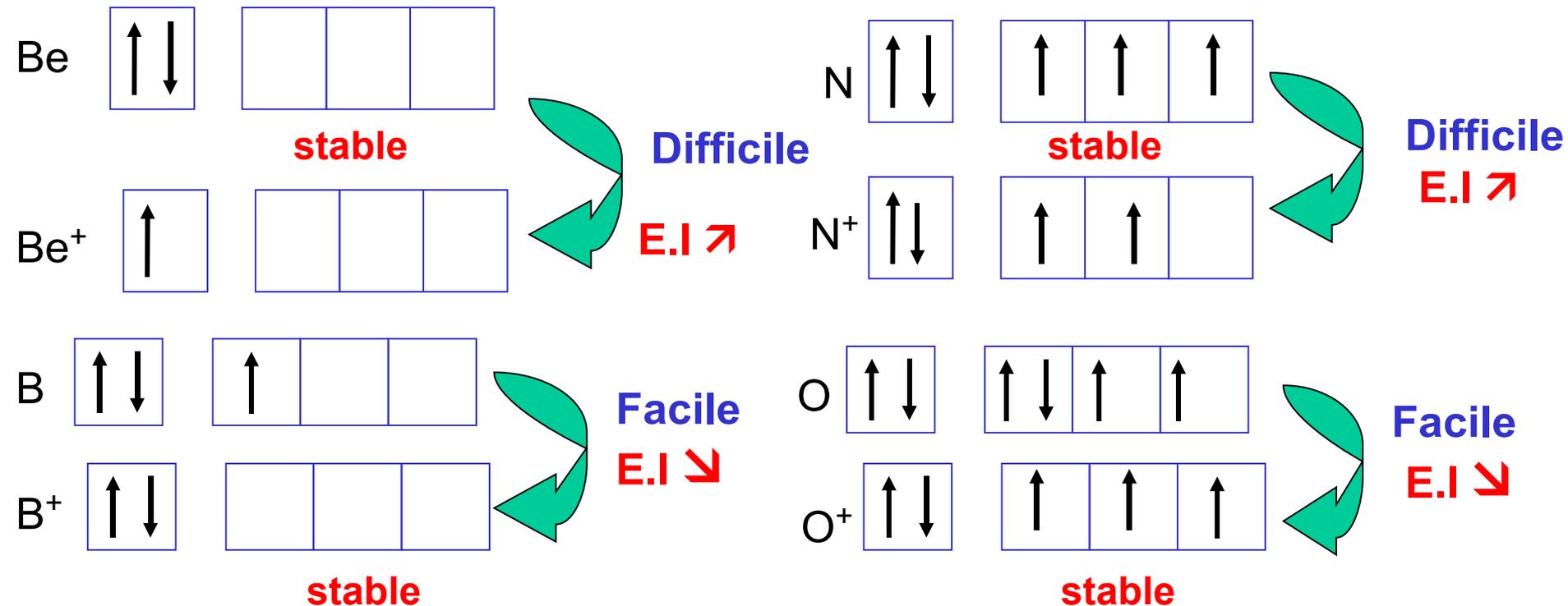
On constate des accidents dans la courbe d'évolution des valeurs des énergies d'ionisation sur une ligne de la classification

Ainsi Be et N ont des énergies de première ionisation anormalement élevées. Inversement, B et O ont des énergies de première ionisation anormalement basses. Des accidents du même type mais moins spectaculaires se produisent pour les autres lignes de la classification.

Ces accidents s'expliquent si l'on examine les schémas de Lewis atomiques des atomes et ions concernés.

Les atomes ou ions possédant une sous couche totalement remplie ou à 1/2 remplie présentent une grande stabilité.

Si c'est l'atome neutre qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement élevée, inversement si c'est l'ion formé qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement basse.



Les 10 premières énergies d'ionisation successives des éléments : Li à Na

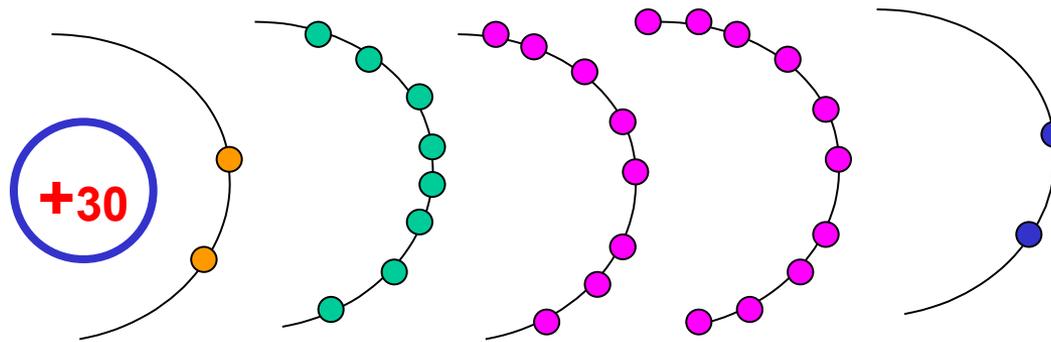
	E.I ₁	E.I ₂	E.I ₃	E.I ₄	E.I ₅	E.I ₆	E.I ₇	E.I ₈	E.I ₉	E.I ₁₀
Li	5,4	75,6	122,5							
Be	9,3	18,2	153,9	217,7						
B	8,3	25,2	37,9	259,4	340,2					
C	11,3	24,4	47,9	64,5	392	489				
N	14,5	29,6	47,5	77,5	97,9	552,1	667			
O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,3	871,4		
F	17,4	35	62,1	87,1	114,2	157,2	185,2	954	1104	
Ne	21,6	41	63,5	97,1	126,2	157,9	207,3	239,1	1196	1362
Na	5,1	47,3	71,6	98,9	138,4	172,2	208,5	264,2	300	1465

Un brusque saut est observé pour l'ion dont la configuration correspond à celle d'un gaz rare (changement de couche)

Les électrons partent dans l'ordre inverse de leur énergie.

Cette énergie est d'abord fonction du Z^* de l'électron

C'est l'électron qui a le Z^* le plus faible qui sera arraché le premier



Exemple du Zinc
 $Z = 30$

$[1s^2]$

$[2s^2 ; 2p^6]$

$[3s^2 ; 3p^5]$

$[3d^{10}]$

$[4s^2]$

$$Z^*_{4s} = 30 - (1 * 0.35) - (18 * 0.85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

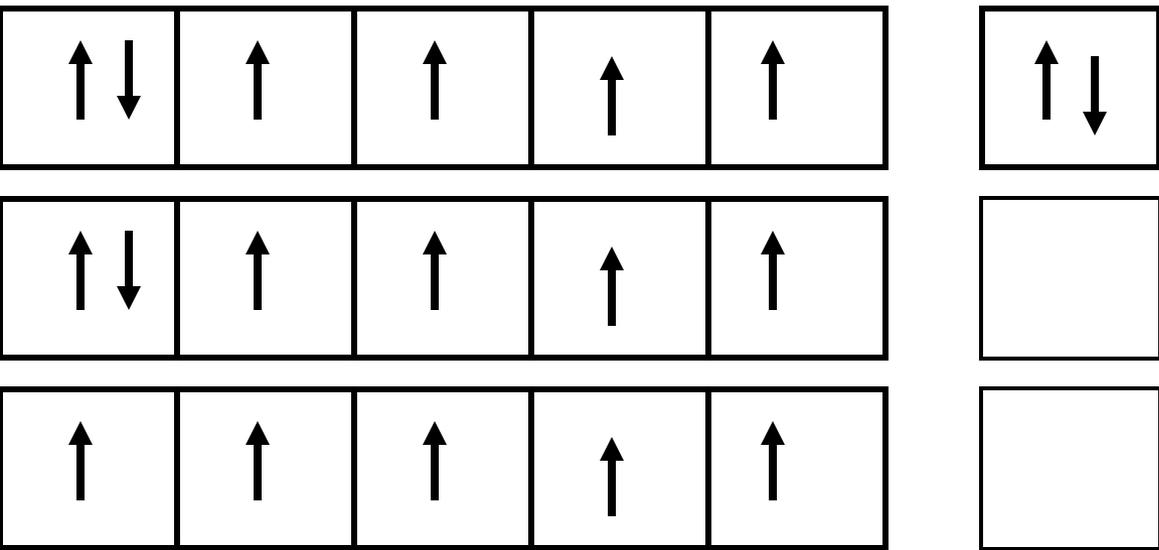
$$Z^*_{3d} = 30 - (9 * 0.35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

Les électrons 4 s seront arrachés les premiers.

Ce résultat est du reste valable pour tous les éléments du bloc **d**, qui tous, perdront d'abord leurs deux électrons **s** avant d'éventuellement perdre un ou plusieurs de leurs électrons **d**.

Exemple du fer

$$Z = 26 = 18 + 8 \Rightarrow (\text{Ar}) 3d^6 4s^2$$



Couche demi remplie = stabilité

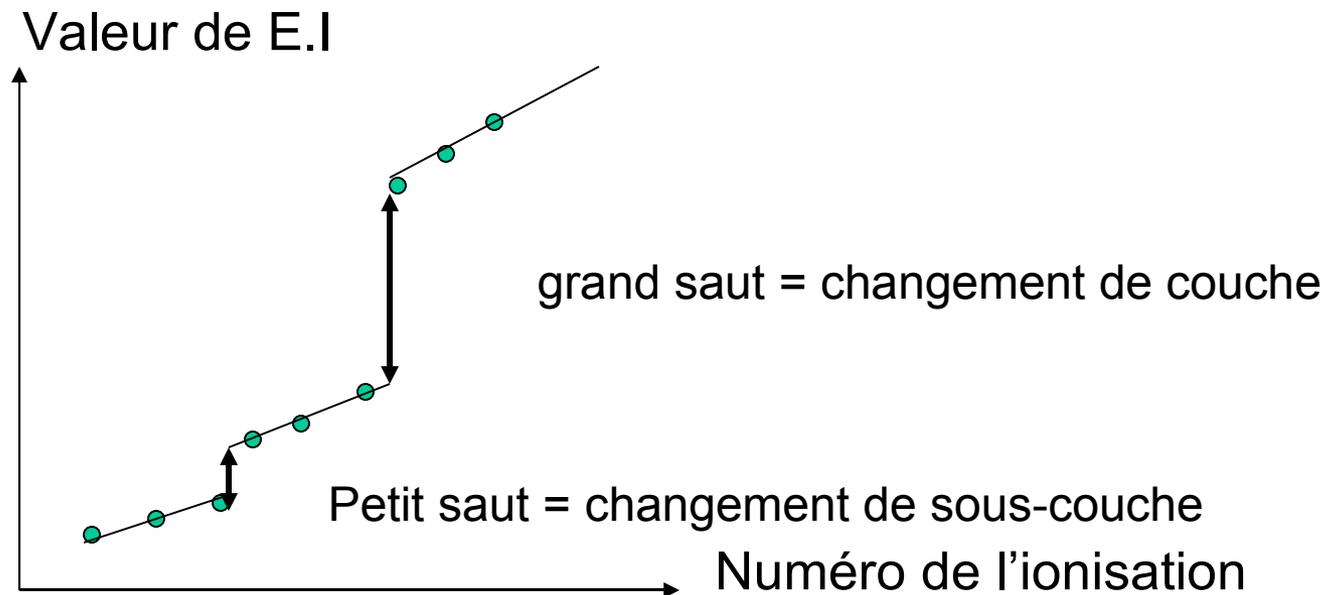
Si on porte sur un graphique les valeurs des énergies successives d'ionisation en fonction de leur numéro.

On retrouve les notions de couches et de sous-couches.

En effet, un changement de couche se manifeste par un saut important.

Un changement de sous couche se manifeste par un saut plus petit.

On retrouve ainsi le fait que l'énergie des électrons dépend à la fois de leur couche de façon importante et dans une moindre mesure de leur sous couche.



Azote



Électron 1s

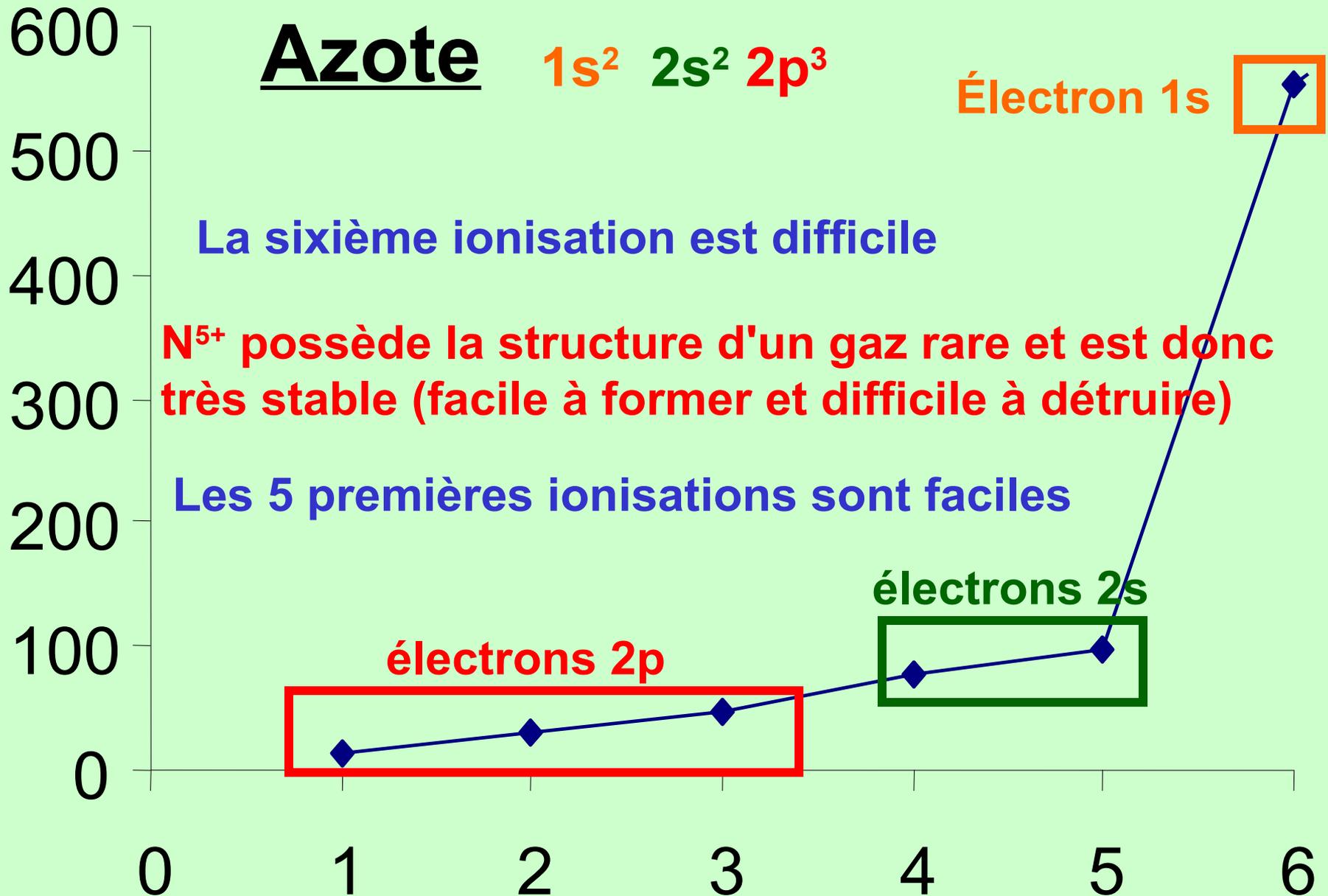
La sixième ionisation est difficile

N^{5+} possède la structure d'un gaz rare et est donc très stable (facile à former et difficile à détruire)

Les 5 premières ionisations sont faciles

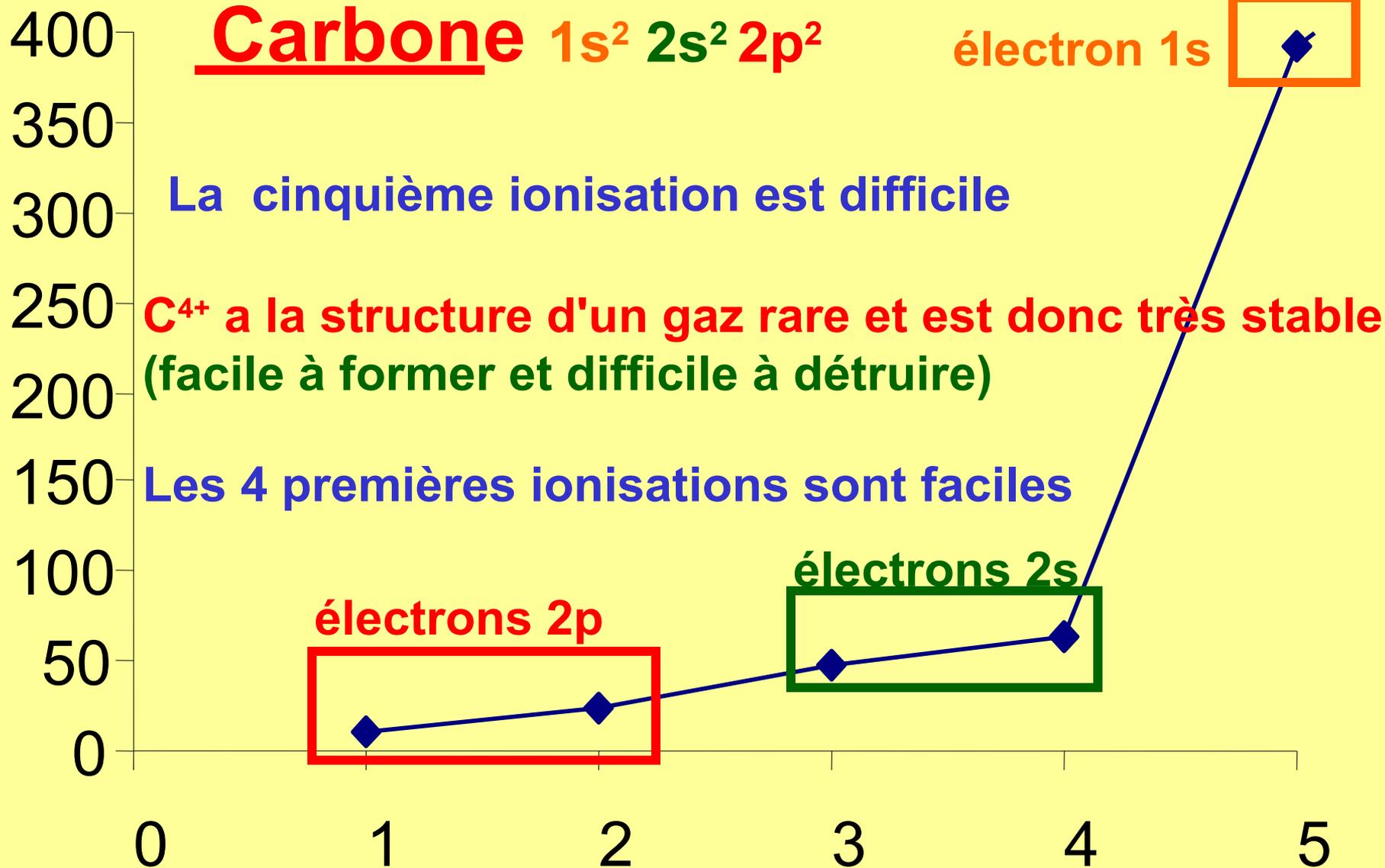
électrons 2p

électrons 2s



Carbone $1s^2 2s^2 2p^2$

électron 1s



La cinquième ionisation est difficile

C^{4+} a la structure d'un gaz rare et est donc très stable
(facile à former et difficile à détruire)

Les 4 premières ionisations sont faciles

E.I **Carbone**

1 **11,22**

2 **24,27**

3 **47,65**

4 **64,22**

5 **390,1**

Silicium

8,12

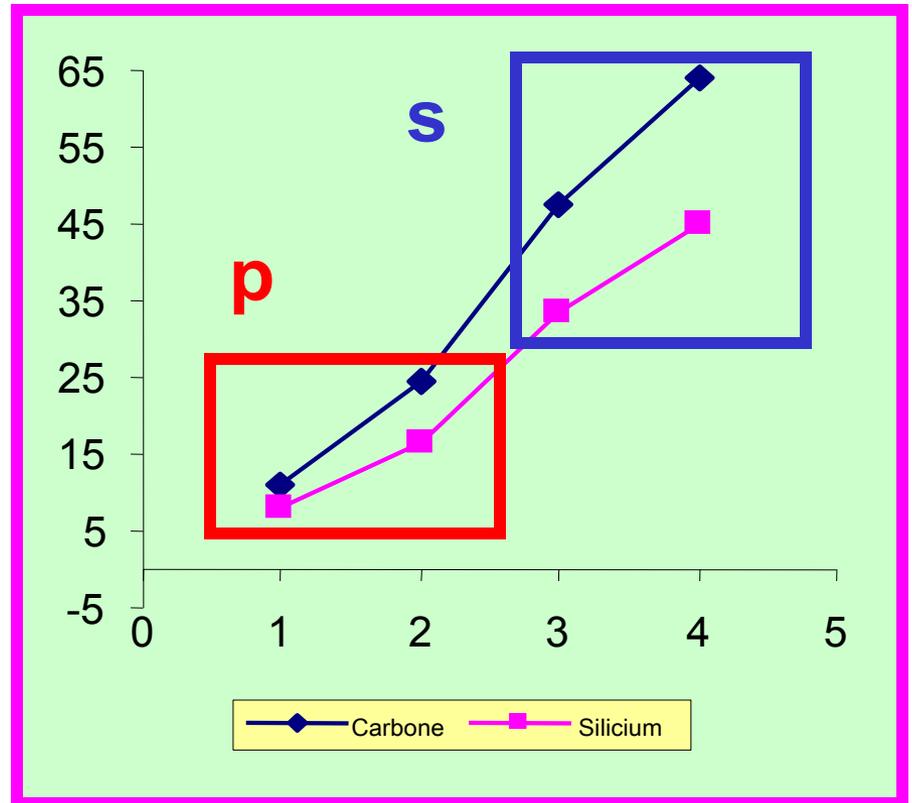
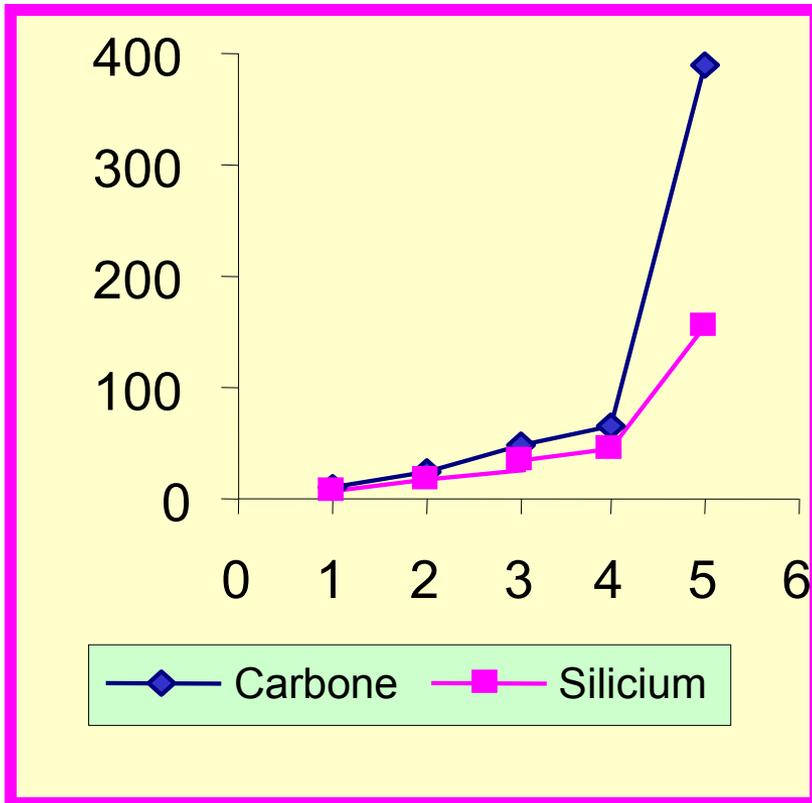
16,27

33,35

44,93

156,6

**Parallélisme pour
deux éléments du
même groupe**



Calcul à priori des énergies d'ionisation



$$E.I_1 = E_{A^+} + E_{e^-} - E_A$$

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interactions avec le noyau.

$$E.I_1 = E_{A^+} - E_A$$

Si on peut évaluer l'énergie de A et celle de A⁺ on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par différence entre les deux.

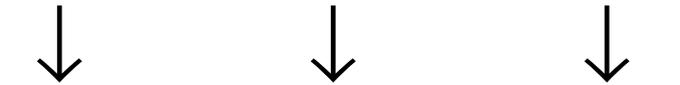
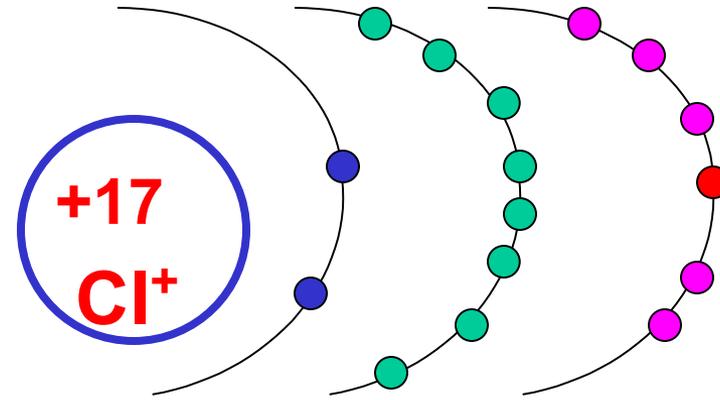
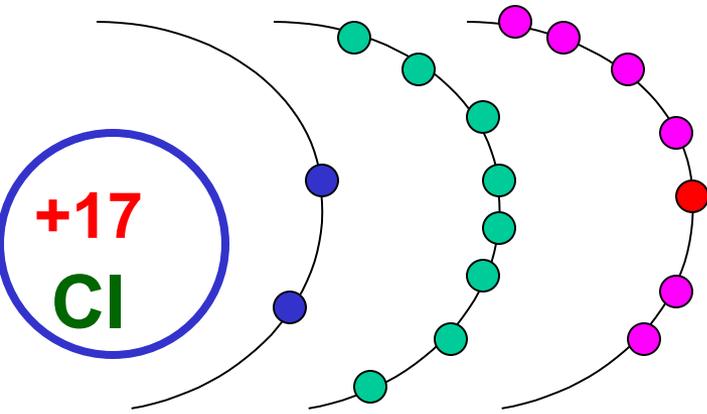
L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

Energie orbitale de l'électron

$$\text{Bohr : } E_n = -13,6 \cdot [Z^2 / n^2] \quad \text{Slater : } E_n = -13,6 \cdot [Z^{*2} / n^2]$$

Energie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous ses électrons

Exemple de Cl



Bohr : $E_n = - 13,6 * [Z^2 / n^2]$

Slater : $E_n = - 13,6 * [Z^{*2} / n^2]$ Energie orbitale de l'électron

$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$ $E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$

L'énergie orbitale d'un électron ne dépend que de Z^* et de n , si ces deux grandeurs sont identiques l'énergie sera la même.

C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation.

On a donc : $E_1 = E'_1$ et $E_2 = E'_2$

$$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$$

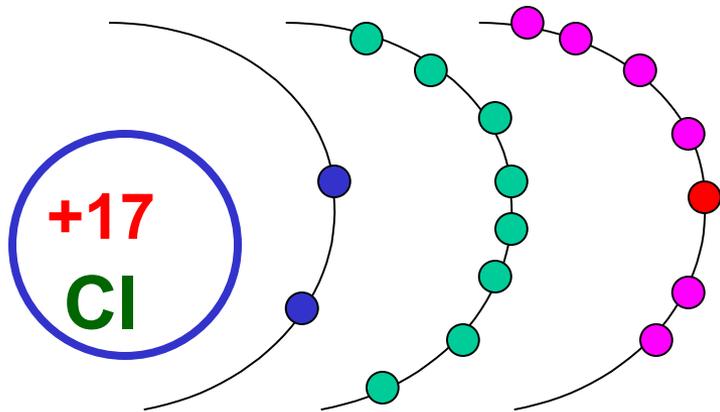
$$E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = \cancel{2 E'_1} + \cancel{8 E'_2} + 6 E'_3 - \cancel{2 E_1} - \cancel{8 E_2} - 7 E_3$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3$$

Calcul de E_3

$$E_3 = -13,6 * [Z^{*2}_{E_3} / n^2_{E_3}]$$



$$Z^*_{E_3} = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

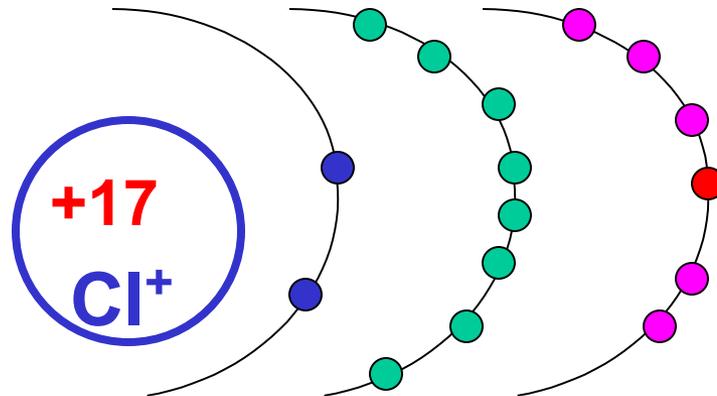
$$Z^*_{E'_3} = 17 - (5 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1 + 0,35 = 6,45$$

$$E_3 = -13,6 * [6,1^2 / 3^2] = - 56,23 \text{ eV}$$

$$E'_3 = -13,6 * [6,45^2 / 3^2] = - 62,87 \text{ eV}$$

Calcul de E'_3

$$E'_3 = -13,6 * [Z^{*2}_{E'_3} / n^2_{E'_3}]$$



$$E_3 = -56,23 \text{ eV} \quad E'_3 = 62,87 \text{ eV}$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3$$

$$E.I_1 = 6 E'_3 - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

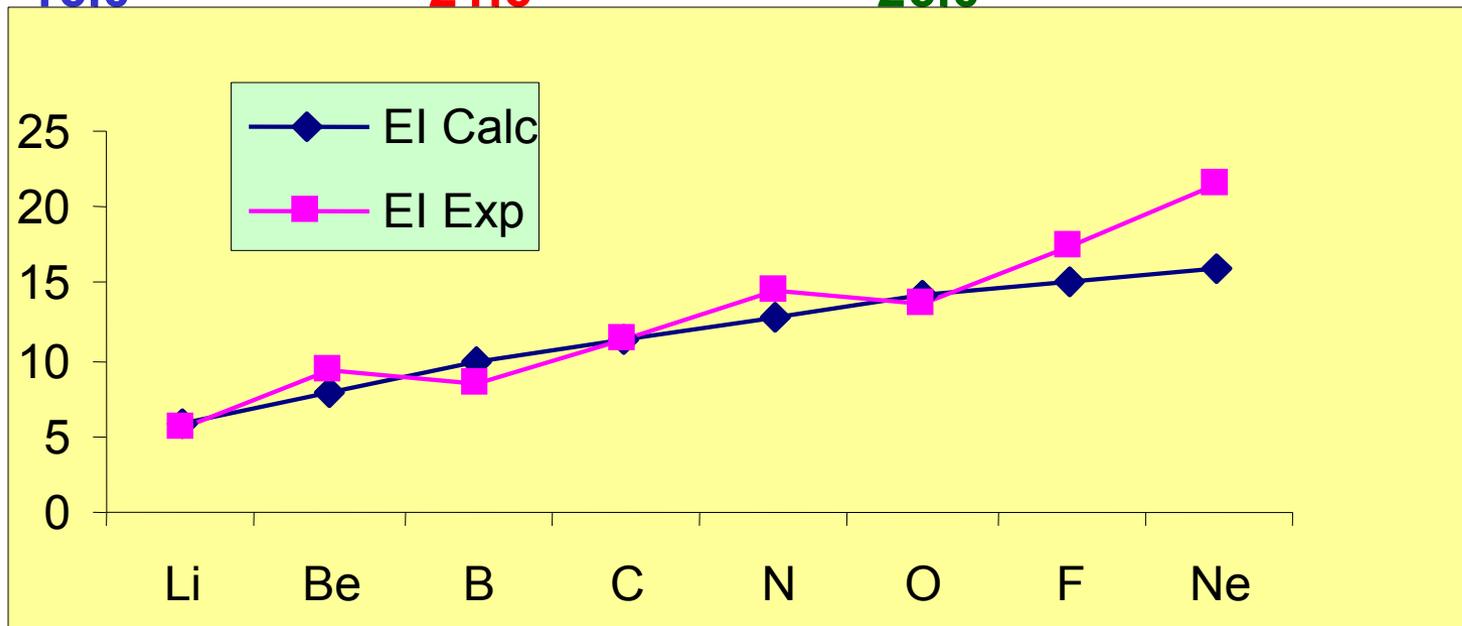
Cette valeur calculée est à comparer à la valeur expérimentale $E.I_1 = 13 \text{ eV}$

Ce modèle permet d'accéder très simplement à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome.

Dans cet exemple, la valeur calculée est sensiblement éloignée de la valeur réelle. Généralement l'accord est bien meilleur.

On peut évaluer de la même manière les autres énergies d'ionisation successives, l'accord obtenu est généralement excellent.

	calculée	expérimentale	Ecart (%)
Li	5,7	5,4	6,4
Be	7,9	9,3	-15,4
B	9,8	8,3	17,8
C	11,5	11,3	1,4
N	12,9	14,5	-10,9
O	14,2	13,6	4,1
F	15,2	17,4	-12,8
Ne	16,0	21,6	-26,0



On retrouve les anomalies précédantes. Voir les T.D pour plus de détails.

On retrouve les « anomalies » signalées précédemment

Si l'atome de départ est particulièrement stable (sous-couche totalement remplie ou 1/2 remplie), l'énergie d'ionisation est « anormalement » élevée et la valeur calculée est sensiblement inférieure à la valeur expérimentale.

Si l'ion obtenu est particulièrement stable (sous-couche totalement remplie ou 1/2 remplie), l'énergie d'ionisation est « anormalement » basse et la valeur calculée est sensiblement supérieure à la valeur expérimentale.

Remarque : cet effet n'est en général très sensible que sur l'énergie de première ionisation.

Les autres énergies d'ionisation successives sont très correctement évaluées par cette méthode.

Energie de fixation électronique

C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



Cette énergie de fixation électronique est généralement négative. **Il y a dégagement d'énergie.**

Dans les tables, pour éviter d'écrire un signe moins, on donne l'opposé de cette énergie de fixation électronique. Cette grandeur tabulée est appelée **Affinité Electronique E. A**

Si les énergies d'ionisation successives sont des grandeurs facilement mesurables expérimentalement, il n'en est pas de même pour les énergies successives de fixation électronique.

Seule la première est connue, et pas pour tous les éléments.

L'électroaffinité varie sensiblement comme l'énergie de première ionisation.

En effet un atome, qui fixe facilement un électron (EA élevée) en perd difficilement un (E_{I_1} élevé) Halogènes.

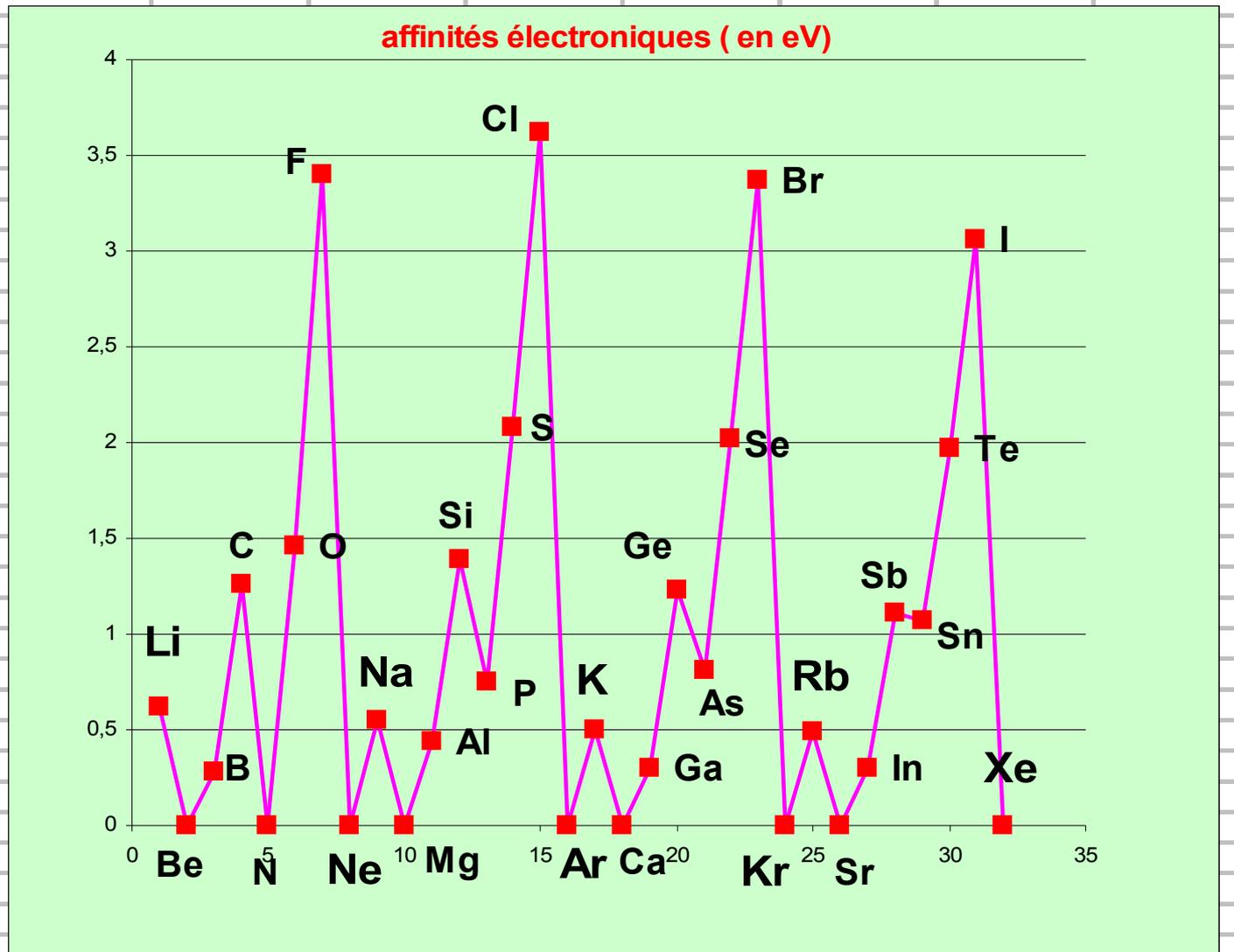
Inversement un atome qui fixe difficilement un électron (EA faible) le perdra facilement (E_{I_1} faible) (Alcalins)

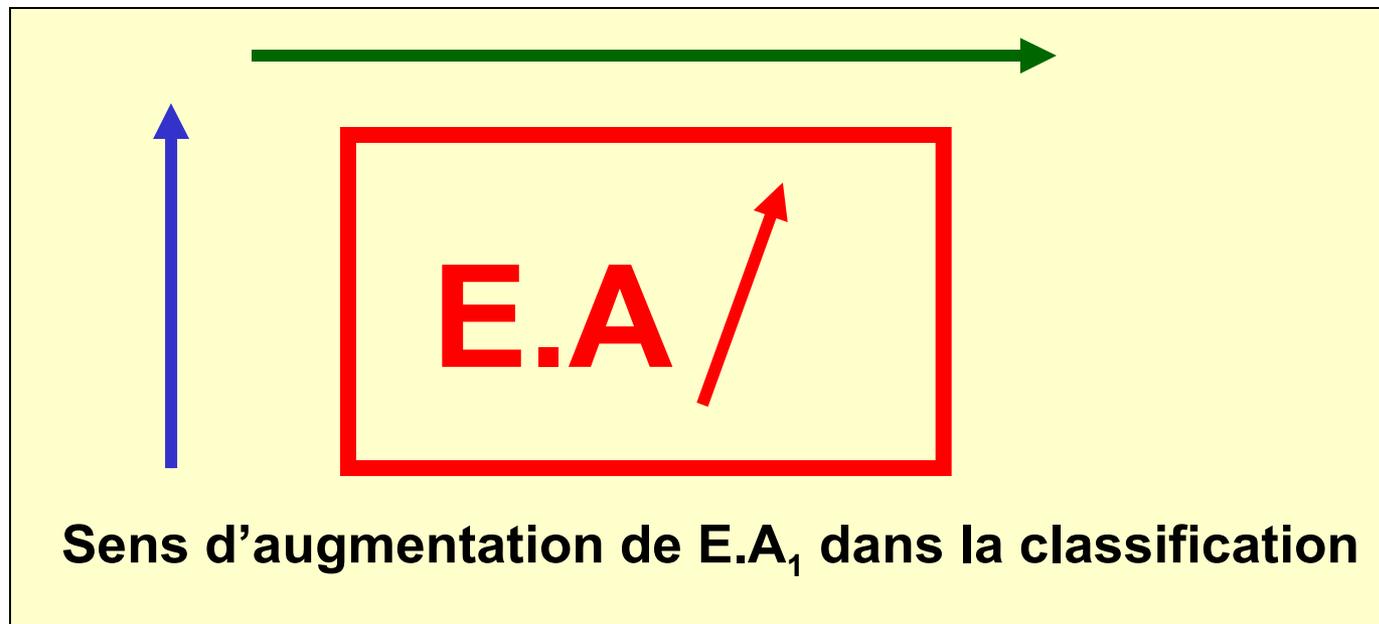
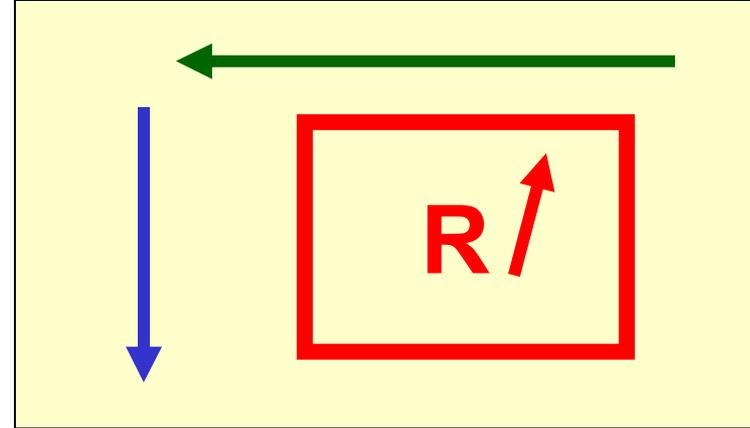
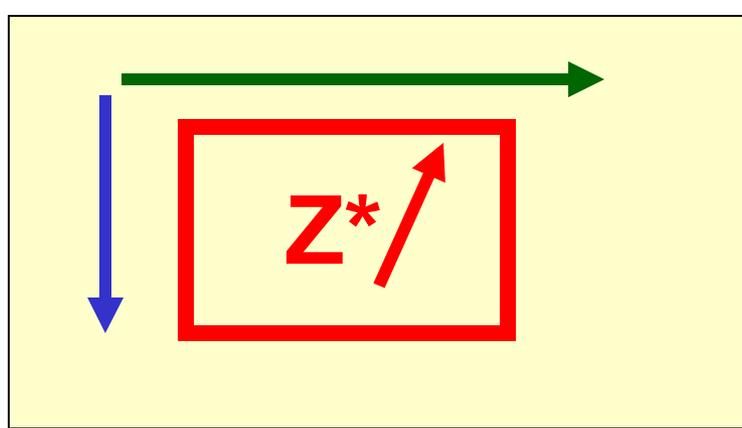
On observe des anomalies du même genre que celles observées pour les E_{I_1} .

Le calcul à priori des électroaffinité est semblable à celui de E.I mais l'accord entre valeur calculée et expérimentale est souvent très mauvais.

Affinités électroniques des éléments (en eV)

Li	0,62
Be	0
B	0,28
C	1,26
N	0
O	1,46
F	3,4
Ne	0
Na	0,55
Mg	0
Al	0,44
Si	1,39
P	0,75
Si	2,08
Cl	3,62
Ar	0
K	0,5
Ca	0
Ga	0,3
Ge	1,23
As	0,81
Se	2,02
Br	3,37
Kr	0
Rb	0,49
Sr	0
In	0,3
Sn	1,11
Sb	1,07
Te	1,97
I	3,06
Xe	0

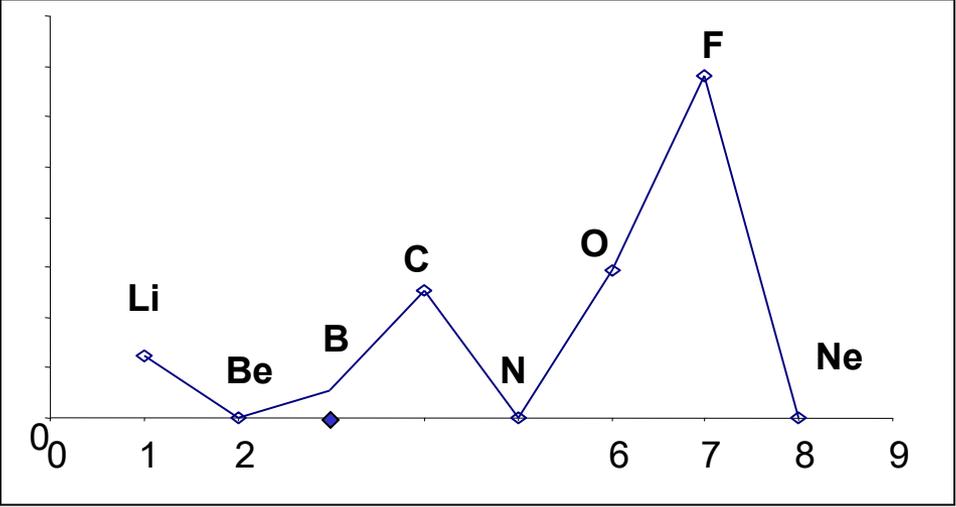




L'électroaffinité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique

Anomalies

Li	0,62
Be	0
B	0,28
C	1,26
N	0
O	1,46
F	3,4
Ne	0



Be

↑↓ □ □ □

stable

Difficile E.A ↘

N

↑↓ ↑ ↑ ↑

stable

Difficile E.A ↘

Be⁻

↑↓ ↑ □ □

Facile E.A ↗

N⁻

↑↓ ↑↓ ↑ ↑

Facile E.A ↗

C

↑↓ ↑ ↑ □

Facile E.A ↗

F

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

stable

Facile E.A ↗

C⁻

↑↓ ↑ ↑ ↑

stable

F⁻

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

stable

Electronégativité

L'électronégativité caractérise la tendance qu'a un atome à attirer les électrons à lui.

C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes, pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaire.

Il n'existe pas de définition très précise de l'électronégativité.

Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons.

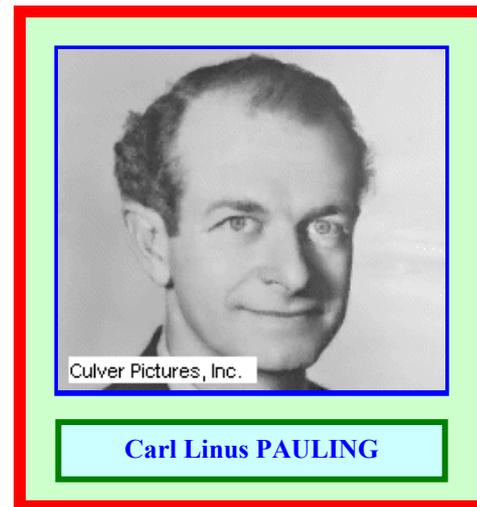
L'électronégativité s'exprimera sans unité.

(Selon l'échelle utilisée on obtiendrait une unité différente.)

Echelle de Pauling

Cette échelle est la première qui fut utilisée et est toujours la plus employée par les chimistes.

Elle est basée sur des propriétés moléculaires et sera développée plus en détail lors de l'étude des molécules.



Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\Delta X)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B exprimées en eV (voir cours de thermodynamique)

L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de $X_F = 4$

Echelle de Mulliken

$$X_M = 1/2 (E.I_1 + E.A)$$

Originellement, Mulliken avait défini l'électronégativité comme étant la moyenne entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément.

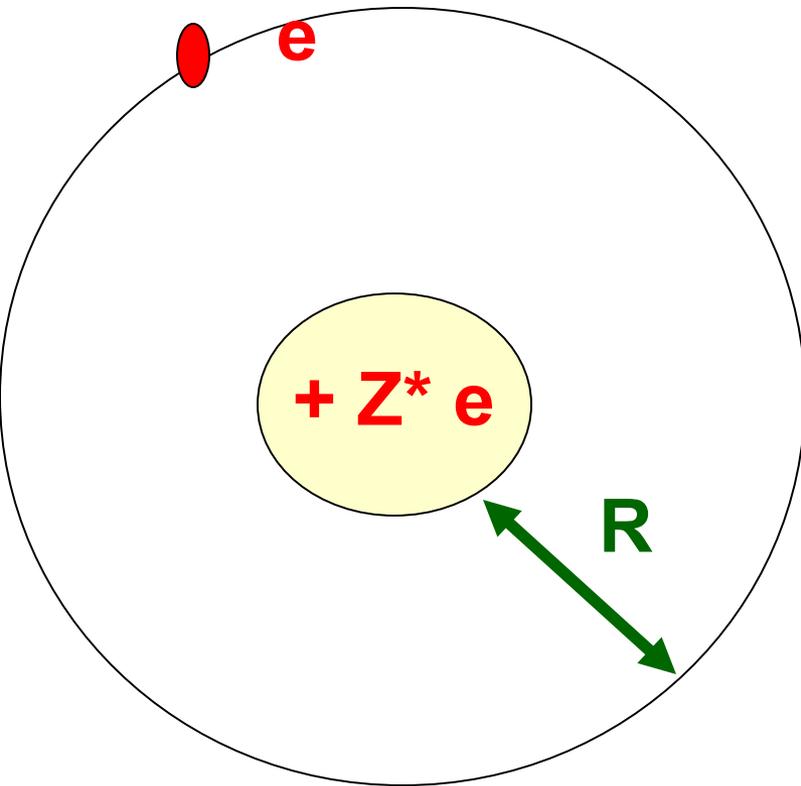
Un atome très électronégatif attire fortement les électrons, il sera donc difficile de lui en arracher un (E.I.₁ élevé) et inversement facile de lui en rajouter un (E.A élevé).

Pour que cette échelle donne des valeurs du même ordre de grandeur que celle de Pauling on a modifié le coefficient 1/2 de toute façon arbitraire.

$$X_M = 0,21 (E.I_1 + E.A)$$

Echelle d'Alred et Rochow

Dans cette échelle l'électronégativité est proportionnelle à la force de Coulomb liant l'électron au noyau.



$$F_c = K q q' / d^2$$

$$F_c = (1/4\pi\epsilon^0) e^2 Z^* / R^2$$

$$X_{A.R} \equiv Z^* / R_{Cov}^2$$

R_{cov} est le rayon de covalence de l'atome considéré.

Cette échelle est la plus satisfaisante au point de vue physique car c'est elle qui reflète le mieux la réalité physique de l'attraction de l'électron par le noyau.

Pour qu'elle conduise à des valeurs proches de celles de Pauling on a ajouté des coefficients dans son expression.

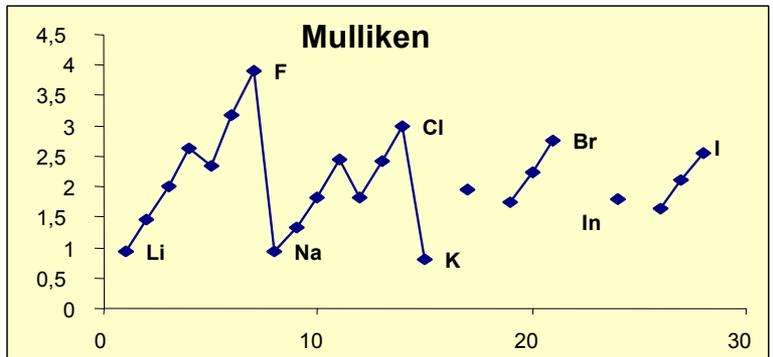
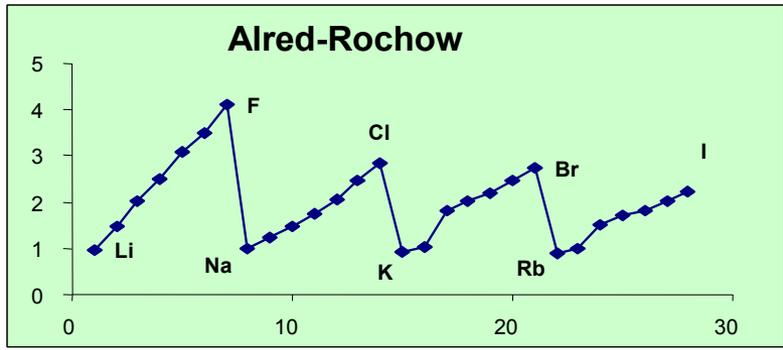
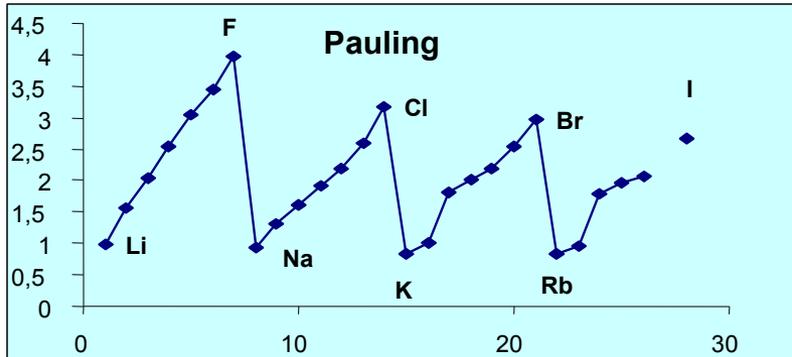
$$X_{A.R} = a \left[Z^* / R_{Cov}^2 \right] + b$$

$a = 0,34$ et $b = 0,67$ avec R_{Cov} exprimé en Å°

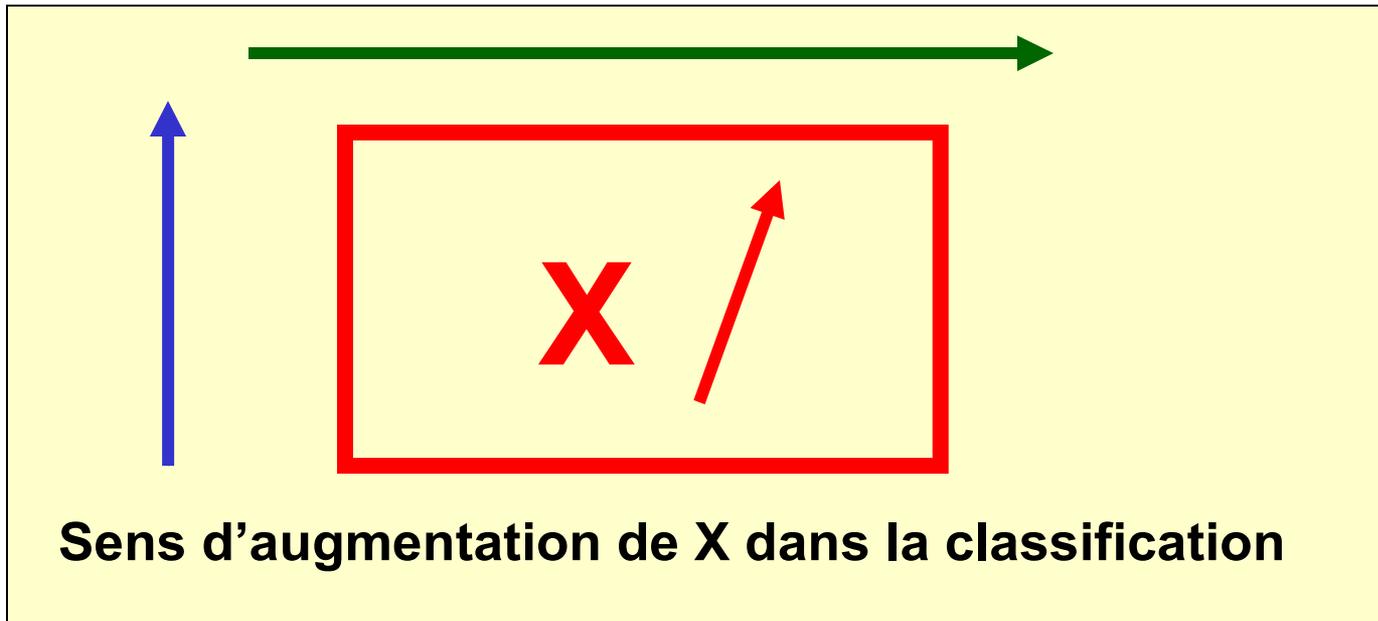
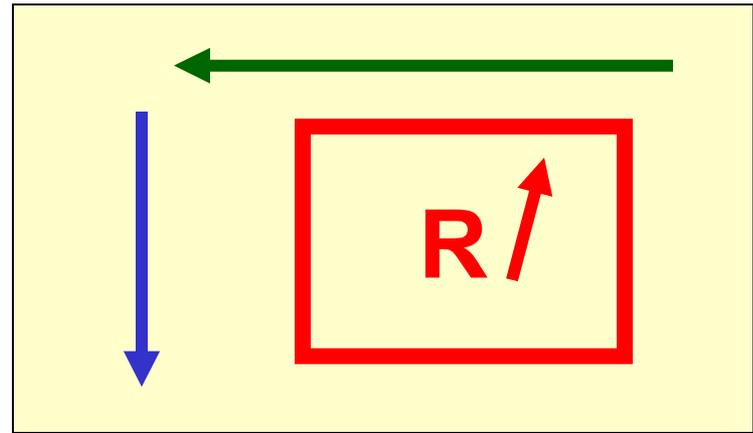
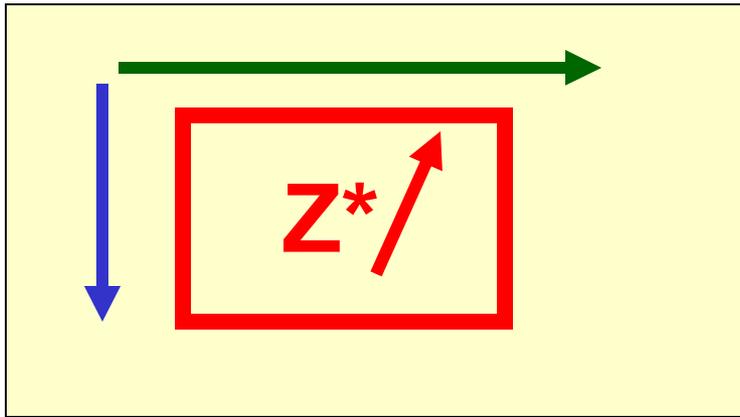
$$X_{A.R} = 0,34 \left[Z^* / R_{Cov}^2 \right] + 0,67$$

Electronégativités des éléments

	Pauling	Mulliken	Alred-Rochow
Li	0,98	0,94	0,97
Be	1,57	1,46	1,47
B	2,04	2,01	2,01
C	2,55	2,63	2,5
N	3,04	2,33	3,07
O	3,44	3,17	3,5
F	3,98	3,91	4,1
Na	0,93	0,93	1,01
Mg	1,31	1,32	1,23
Al	1,61	1,81	1,47
Si	1,9	2,44	1,74
P	2,19	1,81	2,06
S	2,58	2,41	2,45
Cl	3,16	3	2,83
K	0,82	0,8	0,91
Ca	1		1,04
Ga	1,81	1,95	1,82
Ge	2,01		2,02
As	2,18	1,75	2,2
Se	2,55	2,23	2,48
Br	2,96	2,76	2,74
Rb	0,82		0,89
Sr	0,95		0,99
In	1,78	1,8	1,49
Sn	1,96		1,72
Sb	2,05	1,65	1,82
Te		2,1	2,01
I	2,66	2,56	2,21



Les discontinuités dans l'échelle de Mulliken correspondent aux éléments pour lesquels l'affinité électronique est inconnue.



L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique.

Cette variation est normale car :

- Dans l'échelle d'Alred et Rochow X est inversement proportionnel à R^2
- Dans l'échelle de Mulliken X dépend essentiellement de E.I (EA est toujours beaucoup plus faible que E.I)
- Un atome petit à ses électrons de valence plus proches qu'un atome gros, les atomes petits attirent donc mieux les électrons que les gros et sont donc plus électronégatifs.

Les éléments les plus électronégatifs sont les métalloïdes en haut et à droite de la classification.

Très électronégatifs, il est normal qu'ils donnent des Anions.

Les éléments les moins électronégatifs sont les métaux (en bas et à gauche), il est normal qu'ils donnent des cations.

Les 4 éléments les plus électronégatifs sont F , O , N et Cl

L'ordre varie selon l'échelle utilisée

Pauling : $F > O > Cl > N$

Mulliken : $F > Cl > O > N$

Alred et Rochow : $F > O > N > Cl$

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier quelques propriétés atomiques importantes et leur variation selon la position de l'élément dans la classification.

Le modèle simple de Slater permet de prévoir facilement cette évolution.

La périodicité des propriétés atomiques a ainsi été bien mise en évidence.

Nous nous sommes limités essentiellement aux éléments des blocs s et p. Les éléments d et f peuvent être traités de la même manière.