

MODÉLISATION QUANTIQUE DE L'ATOME

Extrait du programme : Introduction à la partie « Modélisation quantique et réactivité » :

« La catalyse par les complexes des métaux de transition trouve de très nombreuses applications comme par exemple la réaction de Heck en chimie fine, la carbonylation du méthanol en chimie industrielle, les processus de respiration et de photosynthèse en chimie du vivant. Elle s'inscrit dans la démarche de la chimie verte et permet des synthèses dans des conditions douces. La compréhension de ces systèmes catalytiques nécessite l'analyse détaillée de la structure électronique des complexes par l'utilisation des orbitales atomiques et moléculaires. Ces nouveaux modèles de description de la matière à l'échelle microscopique complètent l'étude la description des entités moléculaires abordées en première année, en s'appuyant sur la notion de fonction d'onde introduite dans le programme de physique de PCSI. L'objectif de cette description microscopique est l'interprétation et la prévision de la réactivité en chimie organique dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières. »

L'objectif de cette partie est donc de décrire la structure électronique de molécules, par la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires, afin d'exploiter ces diagrammes pour interpréter et/ou prévoir la réactivité de ces molécules, ou d'interpréter les propriétés et l'utilisation des complexes de métaux de transition comme catalyseurs.

Afin de pouvoir décrire la structure électronique de molécules comportant un grand nombre d'atomes, il nous faut commencer l'étude de systèmes plus simples, à partir desquels nous pourrions poursuivre par l'étude de systèmes de plus en plus complexes. Ainsi, avant d'étudier la structure électronique d'une molécule, il faut commencer par celle d'un atome.

En première année, la modélisation quantique de l'atome a été abordée dans le cadre du cours de physique au travers des concepts de fonction d'onde et de quantification de l'énergie, ainsi que du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. L'objectif de ce chapitre est d'approfondir cette description quantique. Pour cela, nous commencerons encore par le cas le plus simple : le cas des systèmes hydrogénoïdes, en particulier l'atome d'hydrogène, avant d'étudier le cas des atomes polyélectroniques. Cette partie est par ailleurs l'occasion de relier la construction du tableau périodique des éléments à la modélisation quantique de l'atome et de compléter la description de l'organisation de cet outil essentiel pour les chimistes.

I. Modélisation quantique de la matière

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à des résultats généraux de modélisation quantique d'un électron.

1. Nécessité d'une nouvelle physique

À la fin du 19^{ème} siècle, la physique dite "classique" comportait deux domaines bien distincts :

- la matière, régie par les lois de la Mécanique de Newton
- le rayonnement, régi par les lois de Descartes (optique géométrique) et les lois de Maxwell (rayonnement électromagnétique).

À partir de la fin du 19^{ème} siècle, les avancées en matière de techniques expérimentales ont conduit à l'observation de nouveaux phénomènes, qui ne pouvaient pas être expliqués par la physique classique : rayonnement du corps noir, spectre d'émission des éléments. Ces observations mettaient en évidence l'existence d'interactions possibles entre la matière et le rayonnement. L'une d'entre elles, notamment, concernait l'existence et la stabilité de l'atome.

Pour pouvoir proposer une explication à ces phénomènes nouvellement observés, il a fallu remettre en question les résultats de la physique classique et "inventer" une nouvelle physique.

2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

A partir d'un modèle théorique de la matière, Heisenberg a énoncé en 1927 le principe suivant :

Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Pour une particule donnée, soit 2 grandeurs physiques x et y telles que le produit xy soit homogène à la constante de Planck h . Alors on ne peut pas connaître simultanément x et y de façon exacte ; il existe des incertitudes Δx sur x et Δy sur y telles que : $\Delta x \cdot \Delta y \approx \hbar$

avec : - constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

- constante réduite de Planck : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Applications :

$x = E$ = énergie de la particule

$y = t$ = instant t

alors $[E.t] =$

il existe des incertitudes ΔE et Δt telles que $\Delta E.\Delta t \approx \hbar$

$x = r$ = position de la particule

$y = mv$ = quantité de mouvement de la particule

alors $[r.mv] =$

il existe des incertitudes Δr et $\Delta(mv)$ telles que $\Delta r.\Delta(mv) \approx \hbar$ soit encore $\Delta r.\Delta v \approx \frac{\hbar}{m}$

Conséquence :

On ne peut pas connaître simultanément position et vitesse de la particule.

On ne peut pas définir de trajectoire pour cette particule.

3. Fonction d'onde

Il faut donc pouvoir caractériser un système quantique, comme un électron, autrement que par une trajectoire.

A partir du modèle théorique (et très mathématique) d'un système quantique, on montre que chaque état possible de ce système est caractérisé par une **fonction d'onde**, notée Ψ .

Dans toute la suite, on se placera dans le cadre des états stationnaires, i.e. indépendants du temps.

Ψ est une fonction mathématique, définie en tout point $M(x,y,z)$ de l'espace :

$$\begin{aligned} \Psi : \quad \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R} \\ (x,y,z) &\mapsto \Psi(x,y,z) \end{aligned}$$

Ψ caractérise le comportement du système étudié au point $M(x,y,z)$: presque toutes les informations que l'on peut obtenir sur l'état du système viennent de cette fonction d'onde.

A chaque fonction d'onde Ψ est associée une énergie E : énergie du système lorsqu'il est dans un état décrit par Ψ .

Lorsque le système étudié est **1 électron**, la fonction d'onde Ψ est appelée **Orbitale**.

D'où viennent ces fonctions d'onde ? Il existe une équation "fondamentale" en mécanique quantique, appelée équation de Schrödinger ; dans le cas du modèle stationnaire, cette équation s'écrit :

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

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle, différente pour chaque système. Les fonctions d'onde Ψ sont les solutions de cette équ. diff. Résoudre cette équ. diff., c'est déterminer les fonctions d'onde possibles et les énergies associées.

Remarque : l'hamiltonien $\hat{H}$ est un opérateur linéaire : $\hat{H} (a.\Psi_1 + b.\Psi_2) = a.\hat{H} \Psi_1 + b.\hat{H} \Psi_2$

Ainsi, si 2 fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 sont solutions de l'équation de Schrödinger, et associées à la même énergie E , alors toute combinaison linéaire de Ψ_1 et Ψ_2 sera également solution, associée à la même énergie E :

$$\hat{H} (a.\Psi_1 + b.\Psi_2) = a.\hat{H} \Psi_1 + b.\hat{H} \Psi_2 = a.E.\Psi_1 + b.E.\Psi_2 = E.(a.\Psi_1 + b.\Psi_2)$$

II. Système hydrogénoïde

1. Définition

Un système **hydrogénoïde** est un système "ressemblant à l'atome d'hydrogène", i.e. un système constitué :

- d'1 noyau
- d'1 électron.

Un système hydrogénoïde est caractérisé par son **numéro atomique Z**, correspondant au nombre de protons dans le noyau ;

- si $Z = 1$:
- si $Z \neq 1$:

Chaque état possible de l'électron d'un système hydrogénoïde est caractérisé par une orbitale appelée **Orbitale Atomique** ou **OA**.

2. Orbitale atomique et nombres quantiques

On s'intéresse dans la suite aux OA de l'électron d'un hydrogénoïde de numéro atomique Z.

a. Expression de Ψ

Une OA est une fonction de l'espace ; on choisit un repère dont l'origine correspond à la position du noyau (que l'on suppose immobile). On utilise plutôt les coordonnées sphériques : $\Psi(r, \theta, \varphi)$.

Les différentes OA possibles pour l'électron (i.e. ses différents états possibles) dépendent des interactions auxquelles est soumis le système : ici, interaction électrostatique entre le noyau (charge $+Ze$) et l'électron (charge $-e$).

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer ces OA.

La détermination de ces OA Ψ fait apparaître que :

- Une OA Ψ est caractérisée par **3 nombres quantiques : n, ℓ et m_ℓ** :

n :

ℓ :

m_ℓ :

Une OA est donc caractérisée par un triplet (n, ℓ et m_ℓ). Il existe une infinité d'OA possibles.

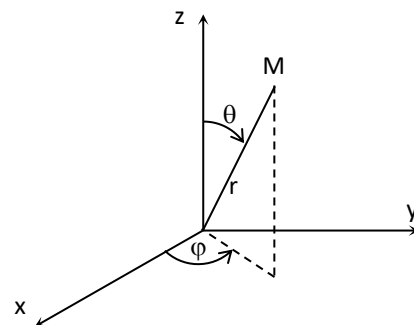
- À chaque valeur de ℓ est traditionnellement associée une lettre :

ℓ	0	1	2	3	4
symbole					

- Les OA sont regroupées par **couche** et **sous-couche**.

Couche :

Sous-couche :



exemple :

couche	sous-couche	OA
n = 3		

- l'OA Ψ est le produit de deux fonctions :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,\ell}$ est appelée **partie radiale** de Ψ ; R est caractérisée par les nombres quantiques **n** et **ℓ** .

Y_{ℓ,m_ℓ} est appelée **partie angulaire** de Ψ . Y est caractérisée par les nombres quantiques **ℓ** et **m_ℓ** .

b. Partie radiale

On s'intéresse ici à $R(r)$, partie radiale de Ψ , qui dépend de n et ℓ .

Toutes les OA d'une même sous-couche ont donc la même partie radiale.

R est également nommée selon la convention utilisée pour ℓ ; exemples : $R_{1,0} =$ $R_{2,1} =$

$R(r)$ dépend du numéro atomique Z du système hydrogéoïde considéré.

$$\text{Exemple : } R_{1s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0} \quad \text{avec } a_0 : \text{rayon de Bohr} \quad a_0 = 52,9 \text{ pm}$$

c. Partie angulaire

On s'intéresse ici à $Y(\theta, \varphi)$, partie angulaire de Ψ , qui dépend de ℓ et m_ℓ .

Selon l'expression de Y, on a donc différentes OA que l'on va distinguer en "complétant" leur nom.

On montre que l'on peut remplacer les parties angulaires Y_{ℓ,m_ℓ} de même nombre quantique secondaire ℓ par d'autres, plus commodes à utiliser, mais auxquelles on ne peut pas attribuer de valeur de nombre quantique magnétique m_ℓ .

Exemple : pour $\ell = 1$ (OA de type p), il y a 3 valeurs possibles pour m_ℓ : -1, 0 et 1 ; il existe donc 3 parties angulaires Y de type p, dont les expressions sont déterminées par résolution de l'équation de Schrödinger : $Y_{1,-1}$, $Y_{1,0}$ et $Y_{1,+1}$, également notées respectivement $Y_{p,-1}$, $Y_{p,0}$ et $Y_{p,+1}$.

Mais plutôt que d'utiliser ces fonctions pour caractériser l'état de l'électron, on préfère les remplacer par 3 autres fonctions, obtenues par combinaison linéaire, et appelées Y_{p_x} , Y_{p_y} et Y_{p_z} (on verra par la suite l'origine de ces notations).

Les 3 OA de la sous-couche 2p sont donc :

$$2p_x(r, \theta, \varphi) = R_{2p}(r) \cdot Y_{p_x}(\theta, \varphi) \quad 2p_y(r, \theta, \varphi) = R_{2p}(r) \cdot Y_{p_y}(\theta, \varphi) \quad 2p_z(r, \theta, \varphi) = R_{2p}(r) \cdot Y_{p_z}(\theta, \varphi)$$

$Y(\theta, \varphi)$ ne dépend pas du numéro atomique Z du système hydrogéoïde considéré.

$$\text{Exemple : } Y_{p_x}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi \quad \text{pour tout système hydrogéoïde.}$$

3. Energie d'une OA

a. Expression

Lors du cours de physique de PCSI, il a été établi que l'énergie d'un système quantique est **quantifiée** : elle ne varie pas de façon continue, mais ne peut prendre que certaines valeurs bien précises.

Rappel : à chaque OA Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} est associée une énergie E .

Pour un système hydrogénoïde, l'énergie d'une OA ne dépend que de n ; elle est notée E_n .

Energie d'une OA de nb. quantique principal n d'un système hydrogénoïde de n° atomique Z :

$E_n =$	avec $E_0 = 13,6 \text{ eV}$	($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
---------	------------------------------	---

E_n est une fonction croissante de n .

Exemples :	pour l'hydrogène :	$E_1 = -13,6 \text{ eV}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	etc.
	pour l'ion He^+ :	$E_1 = -54,4 \text{ eV}$	$E_2 = -13,6 \text{ eV}$	etc.

Pour un système hydrogénoïde : Toutes les OA d'une même couche ont la même énergie ; les niveaux d'énergie sont dégénérés.

b. Application : spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

- ❖ Une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , comme tout rayonnement électromagnétique, a une "nature corpusculaire" : il est composé de **photons**, i.e. de particules :
 - de masse $m = 0$
 - d'énergie $\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$: célérité d'une onde électromagnétique dans le vide
- ❖ Un atome peut émettre un photon ; cette **émission** correspond pour cet atome à une **perte** d'énergie ΔE telle que **$\Delta E = \varepsilon$** : énergie du photon émis.
- ❖ Pour tout atome, cette perte d'énergie correspond au passage d'un niveau d'énergie possible à un autre niveau d'énergie possible (plus bas que celui d'origine).
- ❖ Dans le cas d'un atome d'hydrogène, cette perte d'énergie correspond au passage pour son électron d'un niveau E_n à un niveau E_p (tels que $E_n > E_p$, soit $n > p$).

Alors :

Le Spectre d'émission de l'atome H est un spectre de raies.

Les longueurs d'onde λ du spectre d'émission de l'atome H vérifient la relation :

4. Probabilité de présence

On a vu que l'on ne peut pas attribuer de trajectoire ou de position précise à l'électron dans l'atome. Quelle information peut-on alors obtenir par l'orbitale atomique ?

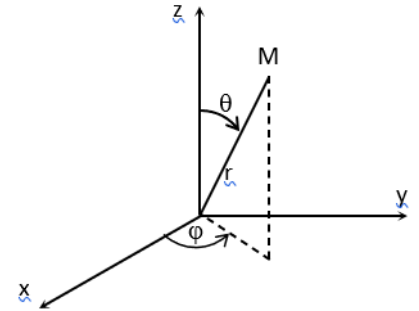
a. Expression

Soit un électron dans un état décrit par l'orbitale atomique Ψ ; alors

Ψ^2 est la **densité de probabilité de présence** de l'électron.

Soit :
 - un point $M(r, \theta, \varphi)$
 - le volume élémentaire dt au voisinage du point M.

en coordonnées sphériques, $dt =$



Alors la probabilité de présence de l'électron dans ce volume élémentaire est égale à :

$$dP =$$

Soit maintenant un volume V quelconque ; alors la probabilité de présence de l'électron dans ce volume V est égale à :

$$P(V) =$$

b. Condition de normalisation

Soit un électron dans un état décrit par l'orbitale Ψ ; la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace est égale à 1. Il en résulte la **condition de normalisation de Ψ** :

Ces résultats sont vérifiés pour tout électron d'un système quantique (atome, molécule). Appliquons-les dans le cas de l'électron d'un système hydrogénoïde.

Soit $\Psi(r, \theta, \varphi)$ l'OA décrivant l'électron de l'hydrogénoïde étudié. Soit $R(r)$ la partie radiale de Ψ et $Y(\theta, \varphi)$ sa partie angulaire. On recherche les domaines de l'espace où cette probabilité est élevée, ceux où elle est faible.

c. Surface nodale

Une **surface nodale** d'une OA Ψ est un ensemble de points M tels que $\Psi(M) = 0$

Alors en tout point M d'une surface nodale, $\Psi^2(M) = 0$

Au voisinage d'une surface nodale, la probabilité de présence de l'électron est très faible.

Exemples : surfaces nodales :

$$\text{de } 2s : \Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

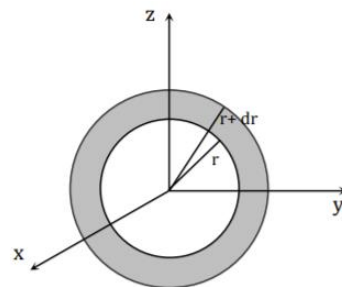
$$\text{de } 2p_z : \psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$$

d. Probabilité de présence radiale

On s'intéresse maintenant à la distance au noyau (caractérisée par r) autour de laquelle la probabilité de présence de l'électron est élevée. Cela dépend donc de la partie radiale $R(r)$.

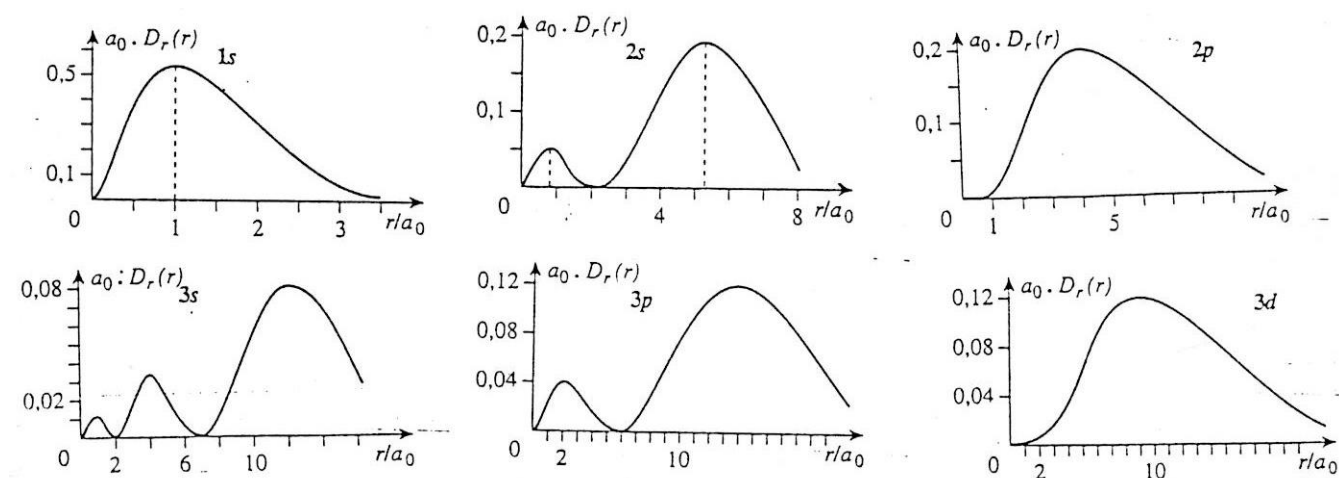
On appelle $D_r(r)$ la **densité radiale de probabilité de présence** de l'électron : la probabilité de présence de l'électron à une distance du noyau comprise entre r et $r + dr$ est égale à : $dP_r = D_r(r) dr$.

On montre que $D_r(r) =$



Cas de l'atome d'hydrogène :

Variations de $a_0 \cdot D_r(r)$ en fonction de r/a_0 pour quelques orbitales :



On appelle **rayon le plus probable** d'une OA, ou plus simplement **rayon**, et on note r_M , la valeur de r pour laquelle $D_r(r)$ est maximale.

Ce rayon le plus probable donne un ordre de grandeur de la "taille" de l'OA.

Remarque : les OA d'une même sous-couche ont même partie radiale, et donc même rayon le plus probable.

Cas de l'atome d'hydrogène H :

sous-couche de l'OA	r_M

Remarques :

- r_M dépend principalement de n
- ordre de grandeur de r_M :

pour H :

Généralisation pour un hydrogénoïde de numéro atomique Z :

Donc **plus n est grand, plus l'électron est "loin du noyau"** (et plus son énergie est élevée).

e. Probabilité de présence angulaire

On s'intéresse maintenant aux directions de l'espace (caractérisées par θ, φ) dans lesquelles la probabilité de présence de l'électron est élevée. Cela dépend donc de la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$.

Pour visualiser ces directions, on attribue à l'OA une représentation conventionnelle dépendant de sa partie angulaire Y :

- on définit d'abord une surface : ensemble des points M de coordonnées $(Y^2(\theta, \varphi), \theta, \varphi)$
- dans les différentes parties de ces surfaces, on indique le signe (ou *phase*) de Y .

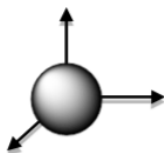
Les "directions privilégiées" de ces représentations correspondent aux directions par rapport au noyau dans lesquelles la probabilité de présence de l'électron est élevée.

Remarque : les OA qui ne diffèrent que par leur nombre quantique principal n ont la même partie angulaire, donc les mêmes directions privilégiées et la même représentation.

Exemple : $2p_z$ et $3p_z$.

On obtient les représentations suivantes :

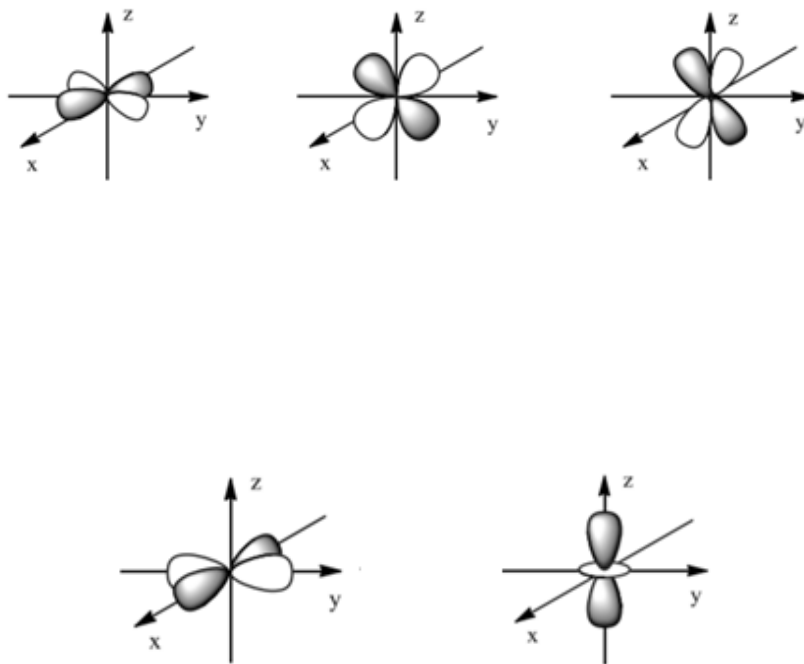
OA de type s



OA de type p



OA de type d :



III. Système polyélectronique

Après avoir étudié la description quantique d'un système monoélectronique, on s'intéresse maintenant à des systèmes un peu plus complexes : les atomes polyélectroniques.

On étudie donc encore un système monoatomique, mais avec plusieurs électrons, i.e. un système constitué :

- d'1 noyau avec Z protons (de charge $+Ze$)
- de N électrons (chacun de charge $-e$).

Le système étudié peut être électriquement neutre (atome) ou chargé (ion)

- cas $N = Z$:
- cas $N \neq Z$:

1. Approximation orbitale

a. Nécessité d'une approximation

Dans le système polyélectronique étudié :

- le noyau est considéré comme fixe (c'est déjà une approximation)
- les N électrons sont mobiles

Décrire l'état pour le système correspond à décrire l'état de chaque électron ; alors chaque état possible du système est caractérisé par une fonction d'onde **polyélectronique** :

$\Psi(M_1, M_2, \dots, M_N)$, où le point $M_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ caractérise l'électron e^-_i .

Exemple : pour un système à 2 électrons :

Soit un état possible décrit par la fonction d'onde $\Psi(M_1, M_2)$

$\Psi^2(M_1, M_2)$ est donc la densité de probabilité de présence associée à e^-_1 (en M_1) et e^-_2 (en M_2) :

$dP = \Psi^2(M_1, M_2) \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2$ = probabilité de présence de e^-_1 dans le volume $d\tau_1$ autour de M_1 **et** de e^-_2 dans le volume $d\tau_2$ autour de M_2 .

Cette probabilité de présence et donc Ψ dépendent des interactions électrostatiques subies par le système :

-
-
-

À cause de ces dernières interactions, les probabilités de présence des électrons ne sont a priori pas indépendantes entre elles :

Exemple pour 2 électrons :



Mais on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger et donc déterminer ces fonctions d'onde polyélectroniques (à cause des interactions entre électrons) ; on doit faire une approximation.

b. Constante d'écran et charge effective

L'approximation faite est la suivante :

Approximation physique :

on ne considère que l'effet **moyen** des répulsions des électrons entre eux.

Les probabilités de présence des électrons sont indépendantes entre elles.

Conséquences pour un électron e^-_i :

l'effet moyen des autres électrons $e^-_{j \neq i}$ se traduit par l'existence d'une **constante d'écran** notée σ_i ; tout se passe pour e^-_i comme s'il était l'**unique** électron d'un hydrogéoïde de numéro atomique $Z_i^* = Z - \sigma_i$; Z_i^* est appelé (nombre de) **charge effective** du noyau pour l'électron e^-_i .

σ_i est un nombre sans dimension.

Approximation mathématique :

Conséquences pour un électron e^-_i :

les états possibles de e^-_i sont décrits par des fonctions d'onde monoélectroniques, i.e. des **orbitales** : les OA ψ_i d'un système hydrogéoïde qui aurait pour numéro atomique Z_i^* .

Conséquence pour le système : ses fonctions d'onde polyélectroniques globales s'expriment comme le produit des OA ψ_i de chaque électron e^-_i :

$$\Psi(M_1, M_2, \dots, M_N) = \psi_1(M_1) \cdot \psi_2(M_2) \dots \psi_N(M_N).$$

c. Énergie de l'électron et du système

Soit un électron e^- d'un système monoatomique de numéro atomique Z ; cet électron :

- subit l'attraction un noyau de charge effective Z_i^* ;
- est décrit par une OA de nombres quantiques principal et secondaire n_i et ℓ_i ;

Cet électron a donc pour énergie : $E_i =$

Or σ_i dépend de n_i et de ℓ_i , donc Z_i^* et E_i aussi.

L'énergie d'un électron d'un système monoatomique polyélectronique dépend de ses nombres quantiques principal et secondaire.

Conséquence :

Pour un système polyélectronique, les OA d'une même **sous-couche** ont même énergie.

Les niveaux d'énergie d'un système polyélectronique sont **moins dégénérés** que ceux d'un hydrogénoïde.

Soit E l'énergie totale du système polyélectronique ; alors $E =$

2. *Configuration électronique*

a. Spin d'un électron

Une OA ne suffit pas tout à fait à caractériser complètement l'état d'un électron.

Pour caractériser complètement l'état d'un électron, il faut ajouter un quatrième nombre quantique :

m_s : nombre quantique magnétique de spin.

Ce quatrième nombre quantique ne peut pas non plus prendre n'importe quelle valeur :

m_s :

Caractérisation complète de l'état d'un électron : 1 OA + 1 état de spin (parfois appelé « spin-orbitale »)
un quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s)

Remarque : on adopte souvent une représentation symbolique de l'état d'un électron :

- l'OA est représentée par une case ou un trait :

- l'état de spin est représenté par une flèche :

2 e^- de même m_s sont dits à spins parallèles, 2 e^- de m_s différents, à spins antiparallèles

- l'état de l'électron est représenté par la réunion des deux :

b. Définitions

Configuration électronique d'un système quantique : répartition de ses électrons dans les différents états possibles (OA + état de spin).

Il existe autant de configurations électroniques que d'états possibles pour l'atome.

Exemple : atome d'azote ${}^7\text{N}$: une configuration électronique possible est :

Écriture d'une configuration électronique :

On écrit en réalité la fonction d'onde globale du système, comme produit des OA de chaque électron ; chaque OA n'est caractérisée que par n et ℓ , soit par la sous-couche à laquelle il appartient.

Exemple pour la configuration électronique de l'atome d'azote ${}^7\text{N}$ écrite plus haut :

Il est parfois nécessaire de préciser la répartition des électrons dans certaines sous-couches en représentant l'état d'un électron avec le symbolisme case + flèche ; dans ce cas, les OA sont regroupées par sous-couche.

Exemple pour la configuration électronique de l'atome d'azote ${}^7\text{N}$ écrite plus haut

On appelle **état fondamental** de l'atome **l'état de plus basse énergie**.

c. Règles de remplissage

Parmi toutes les configurations électroniques que l'on peut écrire :

- certaines correspondent à des états possibles pour l'atome, d'autres à des états impossibles
- parmi les états possibles, l'une d'elle correspond à l'état fondamental.

Pour pouvoir distinguer ces configurations, il existe des règles concernant la répartition des électrons dans les orbitales.

- **principe d'exclusion de Pauli** :

- **règle de Klechkovski** :

- **règle de Hund :**

Exemple : Configuration électronique de l'atome d'azote ${}^7\text{N}$ à l'état fondamental :

d. Configuration électronique de valence

Dans un atome, tous les électrons ne jouent pas le même rôle. On sépare les électrons en 2 groupes :

- **électrons de valence d'un atome : ce sont les électrons :**
 - soit de plus grand nombre quantique principal n
 - soit d'une sous-couche en cours de remplissage.
- **électrons de cœur d'un atome : ce sont tous les autres électrons.**

Les électrons de valence sont les plus importants : ce sont eux qui sont responsables des propriétés physiques et chimiques de l'atome.

On appelle **configuration électronique de valence de l'atome**, la partie de la configuration électronique regroupant les électrons de valence.

Exemples :

${}^6\text{C}$:

${}^{45}\text{Rh}$:

${}^{78}\text{Pt}$:

On appelle **couche de valence d'un atome**, la couche de ses électrons de plus grand nombre quantique principal n .

Exemples :

C :

Rh :

Pt :

3. Tableau périodique des éléments

a. Principe de construction

Depuis le 18^{ème} siècle, le nombre d'éléments chimiques découverts augmentant, la volonté de classer ces éléments est apparue. Les travaux les plus marquants ont été ceux de **Mendeleïev** en 1869, corrigés par Moseley en 1913. Le principe de la classification périodique de Mendeleïev consiste à, d'une part, classer les éléments par ordre croissant de *numéro atomique*, et d'autre part, à les regrouper, en colonnes, selon leurs *propriétés chimiques*. Mendeleïev a ainsi établi un tableau périodique à 8 colonnes, ébauche de la classification actuelle. Celle-ci ressemble à celle de Mendeleïev, même si le principe de construction est différent.

Les éléments sont classés dans un tableau, selon leur *configuration électronique de valence à l'état fondamental*. À chaque élément correspond une ligne et une colonne.

Ligne ou période : correspond à la couche de valence de l'élément.

Colonne : correspond au type de configuration électronique de valence de l'élément.

Exemple :	azote ${}^7\text{N}$:	config. électronique de valence :	période :
	Phosphore ${}^{15}\text{P}$:	config. électronique de valence :	période :

Exercice : Quel est le numéro atomique du germanium Ge, élément se trouvant dans la même colonne que le carbone et dans la 4^{ème} période ?

Remarque : les éléments d'une même colonne, ayant des configurations électroniques de valence analogues, auront donc des propriétés chimiques similaires ; c'est pour cette raison que cette classification est très proche de celle élaborée par Mendeleiev.

b. Structure du tableau périodique

À cause de l'ordre de remplissage des sous-couches résultant de la règle de Klechkovski, certains types de configuration électronique de valence, et donc certaines colonnes du tableau périodique, n'apparaissent qu'à partir de certaines périodes. Le tableau périodique a donc la structure générale suivante :

La classification comporte 32 colonnes en tout ; cependant, pour plus de clarté, la classification est représentée avec 18 colonnes, les 14 supplémentaires (correspondant au remplissage des sous-couches f) étant représentées à part.

Ces colonnes sont regroupées par **blocs**, correspondant à la sous-couche en cours de remplissage.

- **bloc s** : colonnes 1 et 2.
éléments de configuration électronique de valence ns^x , $1 \leq x \leq 2$.
- **bloc d** : colonnes 3 à 12.
éléments de configuration électronique de valence $ns^2(n-1)d^x$, $1 \leq x \leq 10$.
- **bloc p** : colonnes 13 à 18.
éléments de configuration électronique de valence ns^2np^x , $1 \leq x \leq 6$.
- **bloc f** : 14 colonnes à part.
éléments de configuration électronique de valence $ns^2(n-2)f^x(n-1)d^1$, $1 \leq x \leq 14$.

1																		18																							
1H	2																	13																		14	15	16	17	18	2He
3Li	4Be																		5B	6C	7N	8O	9F	10Ne																	
11Na	12Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar																								
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr																								
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe																								
55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn																								
87Fr	88Ra	89Ac	104Ru	105Db	106Sg	107Bh	108Hs	109Mt	110Ds	111Rg	112Cn	113Nh	114Fl	115Mc	116Lv	117Ts	118Og																								
			58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu																									
			90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr																									

- L'hélium He devrait normalement être dans la 2^{ème} colonne. Il est placé dans la dernière car il a en réalité des propriétés chimiques similaires à celles des autres éléments de cette colonne.
- Le bloc f devrait normalement être entre le bloc s et le bloc d. Cependant ce n'est pas le cas car il y a une exception à la règle de Klechkovski pour le Lanthane La et l'Actinium Ac pour le dernier électron :

Ac :

❖ Rayon atomique

- pour chaque électron e_i de A, on peut déterminer r_{Mi} : rayon le plus probable de son OA.
- On appelle **rayon atomique de A**, noté r_{at} , le rayon le plus probable d'une OA de la couche de valence de l'atome à l'état fondamental.

$$r_{at} = \frac{a_0 n^2}{7^*}$$

où - n est la couche de valence de A
- Z^* la charge effective d'un e^- de valence de A

Dans une ligne :

Dans une colonne :

❖ Rayons ioniques

On peut de la même façon déterminer le rayon d'un **cation** A^{p+} ou d'un **anion** A^{q-} :

On observe, pour un même élément A :

- le cation a un rayon nettement plus petit que l'atome.
- l'anion a un rayon nettement plus grand que l'atome.

Explication :

Cas d'un cation :

Cas d'un anion :

5. Évolution de quelques propriétés des atomes

❖ Polarisabilité

La polarisabilité d'un élément mesure la capacité de son nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur. Cette polarisabilité est reliée au rayon atomique :

- un rayon atomique faible traduit des électrons de valence proches du noyau ; ceux-ci sont peu sensibles à l'action d'un champ extérieur : la polarisabilité est faible.
- un rayon atomique important traduit des électrons de valence éloignés du noyau ; ceux-ci sont très sensibles à l'action d'un champ extérieur car ressentent peu l'attraction du noyau : la polarisabilité est importante.

En première approximation, la polarisabilité varie comme le rayon de l'atome.

❖ Électronégativité

L'électronégativité d'un élément caractérise la capacité du noyau à attirer les électrons de valence. Or l'énergie d'un électron est, en première approximation, l'opposé de son énergie d'ionisation : plus l'énergie de cet électron est faible, plus l'électron est difficile à arracher, plus l'électronégativité de l'atome augmente.

En première approximation, l'électronégativité varie comme l'opposé de l'énergie des électrons de valence.