

Q_1 : MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME

DOCUMENT COURS ETUDIANTS

Introduction	2
I- Description quantique de l'électron	2
A- Introduction à la mécanique quantique	2
1. La catastrophe ultraviolette	2
2. La nature ondulatoire de la lumière	2
3. Modèle de l'atome	3
B- Principe d'incertitude de Heisenberg	4
C- Notion de fonction d'onde	4
1. Définition	4
2. Interprétation physique de la fonction d'onde	5
3. Condition de normalisation pour la fonction d'onde :	5
4. Equation de schrödinger	5
II- Étude quantique de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes	6
A- Orbitales atomiques	6
B- Nombres quantiques	8
1. Nombre quantique principal n	8
2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l	8
3. Nombre quantique magnétique orbital ml	8
4. Nombre quantique magnétique de spin ms	9
C- Partie radiale de la fonction d'onde et rayon orbitaire	10
D- Représentation standard de la partie angulaire de la fonction d'onde	10
III- Orbitales atomiques des atomes polyélectroniques	12
A- Complexité du problème et approximations	13
1. Prendre en compte l'ensemble des interactions rend impossible la résolution de l'équation de schrödinger	13
2. Approximation monoélectronique	13
3. Approximation de Slater	13
4. Évolution de la charge effective dans la classification périodique :	14
B- Orbitales de Slater	15
C- Configuration électronique fondamentale d'un atome et d'un ion	16
1. Principe d'exclusion de Pauli :	16
2. Règle de Klechkowski :	16
3. Méthode pour établir la configuration d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental	16
4. Électron de coeur et de valence	17
5. Règle de Hund	17
IV- Classification périodique des éléments	18
A- Un peu d'histoire	18
B- Principe de construction de la classification périodique actuelle et famille chimique	19
C- Évolution de quelques propriétés dans la classification périodique	21

Introduction

A la fin du XIX^{ème} siècle, la physique permet de décrire une grande partie des phénomènes observés. Elle distingue deux concepts en apparence disjoints :

- La physique des corpuscules, plus communément appelée **physique de la matière**, régie par des théories telles que la mécanique classique ou la thermodynamique.
- La **physique des ondes**, régie par les équations de Maxwell.

Pourtant, ces deux théories ne permettent pas d'expliquer un certain nombre de phénomènes mis en lumière à la fin du XIX^{ème}. La compréhension de ces paradoxes va donner lieu au XX^{ème} à deux révolutions scientifiques majeures : le **développement de la mécanique quantique** et la **théorie de la relativité**.

Objectifs :

- Connaître la notion de fonction d'onde et son interprétation en lien avec la densité de probabilité de présence d'un électron
- Décrire les orbitales atomiques des édifices monoélectroniques
- Utiliser la méthode de Slater pour étudier l'atome polyélectronique
- Analyser l'architecture de la classification périodique des éléments

I- Description quantique de l'électron

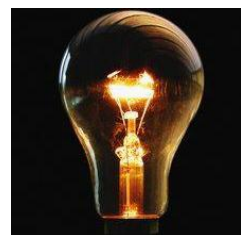
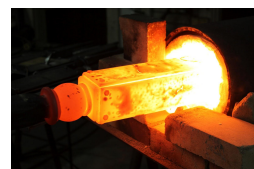
A-INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

1. LA CATASTROPHE ULTRAVIOLETTE

- Le premier résultat inexplicable rencontré par les physiciens de la fin du XIX^{ème} est connu sous le nom de **catastrophe ultraviolette**.

La physique classique a permis l'**étude du spectre d'émission d'un corps métallique chaud**, modélisé en physique par le concept de **corps noir** : si un objet est suffisamment chauffé, il commence à émettre de la lumière rouge, puis il s'éclaircit et finit par être complètement blanc (le spectre se décale vers le bleu).

Le rayonnement du corps noir est modélisé en physique classique par la loi de Rayleigh-Jeans, qui est en très bon accord avec l'expérience pour de grandes longueurs d'onde (le rouge). Cependant, pour des **faibles longueurs d'onde** (domaine de l'ultra-violet), la **théorie est totalement incohérente**, puisque selon cette loi le corps noir est censé émettre des rayonnements toujours plus importants lorsque la longueur d'onde diminue.



Pour expliquer ce résultat, **Planck** introduit en 1900 que les échanges d'énergies entre la matière et la lumière ne peuvent se faire que « par paquets » nommés **quanta**. Ainsi,

$$\Delta E = h \nu$$

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

Pour Planck, il ne s'agit alors que d'un “artifice mathématique” pour que la théorie colle à l'expérience, mais cela va se révéler un résultat fondamental de mécanique quantique. Cela lui vaudra le Prix Nobel de Physique en 1918.

2. LA NATURE ONDULATOIRE DE LA LUMIÈRE

- Deuxième grand débat de la physique qui dure déjà depuis le XVII^{ème} siècle : la **nature de la lumière**. A cette époque déjà, deux grands physiciens s'affrontent : Huygens pense que la lumière est une onde tandis que Newton défend la nature corpusculaire de la lumière.

Les expériences de diffraction et de d'interférences, notamment proposées par Young au début du XIX^{ème} font pencher la balance vers une **nature ondulatoire de la lumière**.

Pourtant, en 1887, une nouvelle expérience relance le débat : Hertz observe en effet que si la lumière touche une surface métallique avec une fréquence suffisante, elle émet un électron. Cette expérience est connue sous le nom **d'effet photoélectrique**. Elle va à l'encontre de la description ondulatoire de la lumière puisque ce qui importe pour que la lumière arrache un électron n'est pas son intensité mais sa fréquence.

En 1905, Einstein postule donc que la lumière est constituée de « grain de lumière » appelé **photon**, chacun transportant une énergie :

$$E = h \nu$$

avec $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

La **quantification de l'énergie introduite par Planck** a cette fois un **sens physique**. Pour l'explication de l'effet photoélectrique, Einstein recevra le Prix Nobel de Physique en 1921.

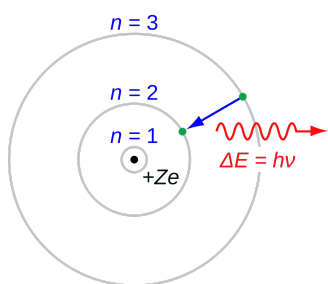
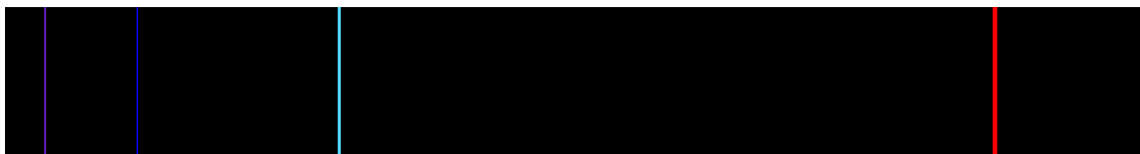
L'aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière sont donc complémentaires : on parle de **dualité onde-corpuscule**.

3. MODÈLE DE L'ATOME

Revenons à de la chimie : à l'aube du XXème, le modèle de l'atome commence à s'affiner. Il serait composé d'un nuage diffus d'électrons chargés négativement qui gravitent autour d'un noyau dense chargé positivement : il s'agit du **modèle de Rutherford**.

Un tel modèle pose des problèmes puisqu'il est incompatible avec la mécanique classique. L'électron subit une accélération, qui lui fait émettre un rayonnement électromagnétique, le conduisant à s'écraser sur le noyau... Bien sûr, tout ceci n'est pas observé expérimentalement.

De plus, un tel modèle ne permet pas d'expliquer le **spectre d'émission des atomes** (ci-dessous, spectre d'émission de l'atome d'hydrogène).



En 1913, Niels Bohr propose un **nouveau modèle atomique** avec des **orbites électronique quantifiées** : les électrons ne peuvent occuper que certaines orbites autour du noyau. Ainsi, le moment cinétique de l'électron est quantifié :

$$L = m_e v_e r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

Le calcul de l'énergie de l'électron (en électronvolt, noté eV) donne alors :

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2}$$

L'**énergie de l'électron est donc quantifiée**. En utilisant ce résultat, il est possible de prédire les raies d'émission de l'hydrogène.

• En 1924, Louis De Broglie **généralise la dualité onde/corpuscule** mise en évidence par Einstein pour la lumière à tout type de particule affectée d'une masse, et **en particulier à l'électron**.

On associe à une particule de masse m , d'énergie E et de quantité de mouvement p une onde de fréquence ν et de longueur d'onde λ :

$$E = h \nu \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

En 1927, l'**expérience de Davisson et Germer** (diffraction d'électrons par un cristal) valide l'hypothèse de De Broglie sur la nature ondulatoire et corpusculaire des électrons. De Broglie obtient le Prix Nobel de Physique en 1929.

Le caractère ondulatoire de toute particule de matière constitue le fondement de la mécanique quantique, et l'expérience de Davisson et Germer indique que la **mécanique quantique** est **indispensable pour décrire les électrons** et donc de manière plus générale les atomes.

B- PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG

• **Principe d'incertitude de Heisenberg :** Compte tenu du caractère ondulatoire des particules quantiques, **on ne peut connaître leur position et leur vitesse avec une grande précision.** Ce résultat est énoncé par Heisenberg en 1927 sous la forme d'incertitudes.

$$\Delta p \Delta r \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow m \Delta v \Delta r \geq \frac{\hbar}{2}$$

Si la quantité de mouvement est connue avec précision (incertitude sur la quantité de mouvement faible) alors la position de la particule n'est pas connue exactement (grande incertitude sur la position).

Remarque : Une deuxième inégalité d'Heisenberg porte sur l'énergie du système et son temps caractéristique d'évolution.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$



Il est très important de bien comprendre que **cette incertitude est intrinsèque** : elle est seulement due au caractère ondulatoire de la particule. En aucun cas, cette incertitude n'est liée à la précision de mesure de l'appareil. Cette inégalité indique qu'il existe des grandeurs dont la mesure simultanée n'est pas possible.

• Une conséquence importante est qu'en mécanique quantique, il est impossible de déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule : il est donc **impossible de déterminer la trajectoire d'une particule**, en particulier de l'électron.

• Critère de physique quantique :

Pour savoir si la théorie de la mécanique quantique est nécessaire pour décrire un système, on peut utiliser l'inégalité d'Heisenberg pour estimer l'incertitude sur la position ou la vitesse.

C'est à vous!

- Calculer l'incertitude Δr pour un skieur de masse $m = 70 \text{ kg}$ se déplaçant à une vitesse $v_x = (15 \pm 1) \text{ m/s}$
- Calculer l'incertitude Δr pour un électron de masse $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ se déplaçant à une vitesse $v_x = (2,2 \pm 0,1) \times 10^6 \text{ m/s}$

L'incertitude est importante puisqu'elle est plus grande que l'ordre de grandeur du rayon atomique (de l'ordre de 10^{-10} m). **La mécanique quantique est nécessaire pour décrire cet électron.**

C-NOTION DE FONCTION D'ONDE

1. DÉFINITION

• Pour décrire un électron en mécanique quantique, la trajectoire n'est donc pas adaptée. L'électron est décrit par une **fonction mathématique, notée Ψ , appelée fonction d'onde.**

A toute particule, et en particulier à tout électron, est **associée une fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$ ou $\Psi(r, \theta, \phi, t)$** en coordonnées sphériques. Cette fonction peut être réelle ou complexe. Elle caractérise le **comportement de l'électron à la position (x, y, z) et au temps t .**

La fonction d'onde n'est pas directement interprétable mais elle contient toute l'information qu'il est possible d'avoir sur le comportement physique de la particule.

2. INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION D'ONDE

Le carré de la fonction d'onde a un sens physique : $|\Psi|^2$ **représente la densité de probabilité de présence de l'électron, notée $D(x, y, z, t)$.**

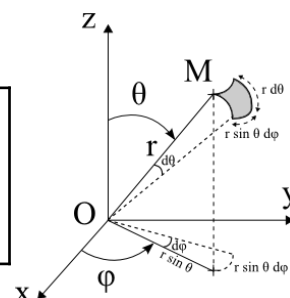
La probabilité de trouver l'électron à un instant t dans une boîte centrée en un point $M(x, y, z)$ et de volume dV est notée dP . En vertu de cette interprétation, elle s'écrit ainsi :

$$dP = |\Psi|^2 dV$$

Pour un électron, on associe à la densité de probabilité de présence une **densité de charge** : $\rho(x, y, z, t) = -e|\Psi|^2$.

C'est à vous ! Le volume élémentaire dV s'écrit différemment en fonction du système de coordonnées choisi :

- En coordonnées cartésiennes :
- En coordonnées sphériques :



Remarque importante : nous venons de voir que ce qui a un sens physique est le carré de la fonction d'onde. Elle est donc définie au signe près. Il est possible d'utiliser indifféremment la fonction Ψ ou $-\Psi$ pour décrire l'électron. On dit parfois que la fonction d'onde est définie **à un facteur de phase près**.

3. CONDITION DE NORMALISATION POUR LA FONCTION D'ONDE :

Comme l'électron se trouve bien quelque part dans tout l'espace, on a :

$$\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1$$

4. EQUATION DE SCHRÖDINGER

En 1925, Schrödinger pose l'équation fondamentale de la mécanique quantique qui permet de donner l'évolution temporelle d'une particule non relativiste décrite par une fonction d'onde. Cette équation, connue sous le nom **d'équation de Schrödinger** s'écrit ainsi :

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$\hat{H}$ est un opérateur, appelé **hamiltonien**, qui est donc appliqué à la fonction d'onde Ψ .

Remarque : En mécanique quantique, un opérateur est un outil mathématique qui appliqué à la fonction d'onde fournit une information sur la particule décrite par la fonction d'onde. L'hamiltonien est donc l'opérateur permettant de connaître l'énergie de la particule.

Cette équation remplit un rôle semblable au principe fondamental de la dynamique en mécanique classique.

Pour décrire des molécules, on s'intéresse à des situations où **l'hamiltonien ne dépend pas du temps**. Dans ce cas, il est possible de chercher les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme de **fonction d'onde stationnaires**, notée $\Psi(x, y, z)$ ou $\Psi(r, \theta, \phi)$, qui ne dépendent pas du temps. **L'équation de Schrödinger indépendante du temps** s'écrit ainsi :

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

C'est cette équation qui est la plus utilisée en chimie quantique.

La **résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps** n'est possible que dans des **cas très restreints**. Parmi ces cas, on retrouve celui de l'atome d'hydrogène ou de tout édifice ne contenant qu'un seul électron.

On appelle **orbitales atomiques**, notées Ψ_i , les **solutions** (exactes ou approchées) **monoélectroniques de l'équation de Schrödinger indépendante du temps**. Chaque orbitale atomique est associée à une énergie E_i telles que :

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$

Plusieurs orbitales atomiques peuvent être associées à un même niveau d'énergie. On parle alors d'**orbitales atomiques dégénérées**.

Remarque : Tout ceci rappelle le formalisme développé en mathématiques en algèbre linéaire. Une orbitale atomique est en réalité une fonction propre de l'opérateur et la valeur propre associée correspond à l'énergie.

BILAN

- **Origines de la mécanique quantique** : La physique classique échoue à expliquer certains phénomènes (catastrophe ultraviolette, effet photoélectrique, spectres atomiques). Planck, Einstein, Bohr et De Broglie introduisent la **quantification de l'énergie** et la **dualité onde-corpuscule**.
- **Modèle de Bohr (1913)** : l'électron est sur des orbites circulaires
 - Les électrons occupent uniquement certaines **orbites quantifiées**
 - L'énergie de l'électron est donnée par $E_n = -13,6 / n^2 \text{ eV}$
 - Ce modèle explique les **raies spectrales** de l'hydrogène
- **Dualité onde-corpuscule de l'électron (De Broglie, 1924)**
 - Toute particule possède une **longueur d'onde associée** : $\lambda = h / p$ (où p est la quantité de matière) et une énergie $E = h \nu$.
 - Confirmée par la **diffraction d'électrons** (expérience de Davisson et Germer)
- **Principe d'incertitude de Heisenberg (1927)**
 - On ne peut pas connaître simultanément la **position** et la **vitesse** d'une particule
 - Relation : $\Delta x \Delta p \geq h / 2$
 - Conséquence : l'électron n'a **pas de trajectoire définie**.
- **Domaine d'application**
 - La mécanique quantique s'applique quand $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m}$ (échelle atomique).
 - Les objets macroscopiques (ex : un skieur) relèvent de la **physique classique**.
- **Fonction d'onde ψ**
 - L'électron est décrit par une **fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$** .
 - ψ contient toute l'information sur l'état quantique de la particule.
- **Interprétation probabiliste**
 - Le **carré du module $|\psi|^2$** donne la **densité de probabilité** de présence
 - Probabilité élémentaire : $dP = |\psi|^2 dV$
 - $|\psi|^2$ indique où l'électron a le plus de chances de se trouver
- **Normalisation**
 - L'électron existe quelque part dans l'espace : $\int |\psi|^2 dV = 1$
 - ψ est défini **au signe ou à la phase près**
- **Équation de Schrödinger (1925)**
 - Équation fondamentale de la mécanique quantique : $\hat{H} \psi = i\hbar \partial \psi / \partial t$.
 - Cas stationnaire : $\hat{H} \psi = E \psi$
 - $\hat{H}$ (hamiltonien) représente l'**énergie totale** du système
- **Orbitales atomiques**
 - Les solutions de l'équation de Schrödinger sont les **orbitales ψ_i** .
 - Chaque orbitale est associée à une **énergie E_i** .
 - Elles décrivent la **répartition probable** des électrons dans l'atome.

OCM :

1. Quelle expérience a mis en évidence la limite du modèle classique du rayonnement du corps noir ?

- A. L'expérience de Franck et Hertz
- B. L'expérience de Michelson-Morley
- C. L'expérience de Planck sur la catastrophe ultraviolette
- D. L'expérience de Davisson et Germer

2. Dans le modèle de Bohr, l'énergie d'un électron sur l'orbite de rang n est donnée par :

- A. $E_n = -13,6 \times n^2 \text{ eV}$
- B. $E_n = -13,6/n^2 \text{ eV}$
- C. $E_n = 13,6/n^2 \text{ eV}$
- D. $E_n = 13,6 \times n \text{ eV}$

3. Quelle hypothèse fondamentale introduit De Broglie en 1924 ?

- A. L'électron possède un spin
- B. Toute particule matérielle est associée à une onde de longueur d'onde $\lambda = h/p$
- C. L'énergie est quantifiée par paquets discrets $E = nh\nu$
- D. L'électron suit une orbite elliptique autour du noyau

4. Quelle expérience a confirmé la nature ondulatoire de l'électron ?

- A. L'expérience de photoémission d'Einstein
- B. L'expérience de diffraction de Davisson et Germer
- C. L'expérience de Rutherford
- D. L'expérience de Bohr et Sommerfeld

5. Quelle est la signification physique du carré du module de la fonction d'onde $|\psi|^2$?

- A. La densité de probabilité de présence de la particule
- B. L'énergie potentielle du système
- C. La valeur moyenne de la position
- D. La norme du vecteur d'état

6. Que traduit le principe d'incertitude de Heisenberg ?

- A. On ne peut pas mesurer simultanément la masse et la charge d'une particule
- B. L'énergie totale d'un système reste constante
- C. Les électrons ne peuvent exister que sur certaines orbites
- D. On ne peut pas connaître simultanément la position et la vitesse d'une particule

7. Quelle est l'expression mathématique du principe d'incertitude ?

- A. $\Delta x \cdot \Delta v \geq h/2$
- B. $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2$
- C. $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$
- D. $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$

8. Quelle affirmation à propos de la fonction d'onde ψ est correcte ?

- A. ψ donne directement la trajectoire de l'électron
- B. ψ est mesurable expérimentalement
- C. ψ ne dépend pas du temps
- D. ψ est définie au signe ou à la phase près

9. Dans l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\psi = E\psi$, que représente $\hat{H}$?

- A. L'hamiltonien, représentant l'énergie totale du système
- B. L'opérateur de spin
- C. L'opérateur d'évolution temporelle
- D. L'énergie potentielle seule

10. Que représentent les orbitales atomiques dans la mécanique quantique ?

- A. Des trajectoires précises des électrons autour du noyau
- B. Des zones de probabilité de présence de l'électron
- C. Des niveaux d'énergie fixes indépendants de ψ
- D. Des ondes stationnaires du noyau

II- ÉTUDE QUANTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE ET DES IONS HYDROGÉNOÏDES

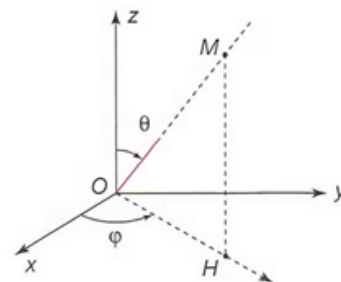
L'équation de Schrödinger peut être résolue rigoureusement pour un édifice monoélectronique, c'est-à-dire un noyau de charge $Z \times e$ et un seul électron à son voisinage. Ce cas est rencontré pour l'atome d'hydrogène et pour tous les ions hydrogénoïdes.

Les solutions proposées dans ce cas sont donc les solutions exactes de l'équation de Schrödinger.

A-ORBITALES ATOMIQUES

• Pour étudier un atome hydrogénoïde, il est plus naturel de se placer en coordonnées sphériques. L'électron sera repéré par les coordonnées r , θ et ϕ . Le noyau est pris comme origine du repère.

• La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une infinité de fonctions d'onde qui sont solutions. Ce sont les orbitales atomiques (OA) pour un atome hydrogénoïde : ces fonctions d'onde sont notées Ψ_{n,l,m_l} .



Chacune des orbitales atomiques peut s'écrire comme le produit d'une fonction qui ne dépend que de r , nommée **partie radiale** $R_{n,l}$, et d'une fonction dépendant de θ et ϕ , nommée **partie angulaire** Y_{l,m_l} .

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

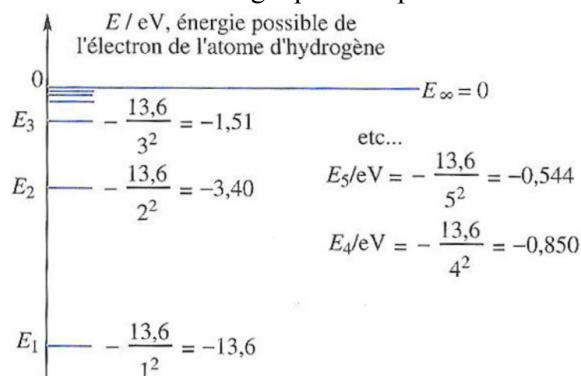
Chaque OA est associée à un niveau d'énergie :

$$E_n = - \frac{13,6 \times Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Rappel : L'électronvolt est défini comme l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel de 1 V.

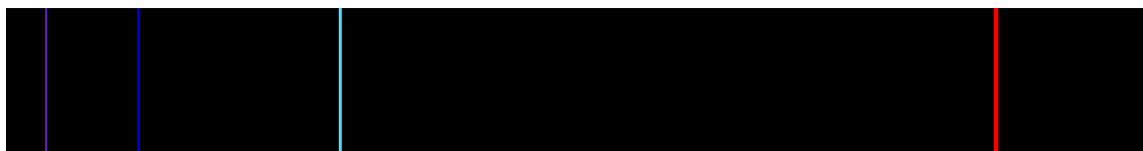
$$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Considérons un atome d'hydrogène (qui est bien un édifice monoélectronique). Il est possible de représenter sur un **diagramme énergétique** les différents niveaux d'énergie possible pour l'électron.



C'est à vous ! Application : Calculer l'énergie d'ionisation de l'hydrogène (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

• Cette description quantique des édifices monoélectroniques permet d'expliquer leur spectre d'émission. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est fourni ci-dessous.



Lorsque les électrons d'atomes d'hydrogène sont excités (par exemple à la suite d'une décharge électrique), ces électrons occupent des niveaux d'énergie élevée. Leur désexcitation et leur retour vers un état d'énergie plus faible s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence ν tel que $\Delta E = h\nu$.

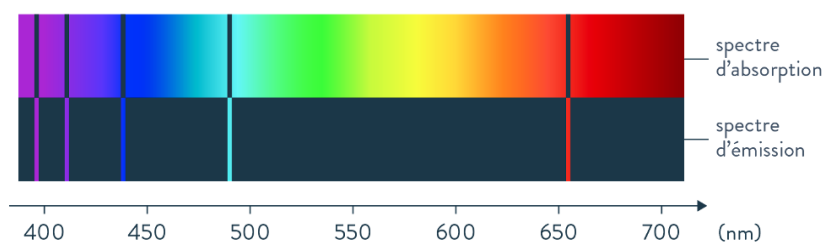
Le photon a donc une fréquence (et une longueur d'onde) bien définie : le spectre obtenu est discontinu : on parle d'un **spectre de raies**.

Application :

Dans le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, les raies apparaissent par groupes, qui portent le nom du physicien qui les a découvertes. La première à avoir été découverte est la série de Balmer puisqu'elle correspond à des longueurs d'onde visibles : elle correspond à la désexcitation de l'électron jusqu'au niveau $n = 2$.

C'est à vous ! Déterminer les longueurs d'onde (en nm) de la série de Balmer visible sur le spectre ci-dessus.

Remarque : Lorsque l'on éclaire avec de la lumière blanche (spectre continu) un gaz à basse pression et basse température, le spectre de la lumière transmise est constitué de raies noires se détachant sur le spectre de la lumière blanche : il s'agit d'un **spectre de raies d'absorption** (utilisé notamment pour analyser l'atmosphère des étoiles). Les longueurs d'onde absorbées sont les mêmes que les longueurs d'onde émises, sur le spectre d'émission.



B- NOMBRES QUANTIQUES

La résolution de l'équation de Schrödinger fait apparaître trois nombres entiers, appelés **nombres quantiques**, notés n , l et m_l . Toutes les règles de quantification qui vont être énoncées dans la suite découlent de la résolution de l'équation de Schrödinger et de l'introduction successive de ces nombres quantiques.

1. NOMBRE QUANTIQUE PRINCIPAL n

- n est un entier positif non nul.
- n détermine la **couche à laquelle appartient l'électron**.

Pour un atome hydrogénoïde, **l'énergie de l'électron dépend exclusivement de la couche à laquelle il appartient**. Ainsi, toutes les orbitales atomiques possédant la même valeur de n sont dégénérées.

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \times Z^2$$

On observe que **l'énergie de l'électron augmente si n augmente**.

- n intervient seulement dans la **partie radiale de la fonction d'onde**. Plus n augmente, plus l'électron a une grande probabilité de présence loin du noyau.

2. NOMBRE QUANTIQUE SECONDAIRE (OU AZIMUTAL) l

- l est un entier positif compris entre 0 et $n-1$. l est souvent noté par une lettre :

l	0	1	2	3
Lettre	s	p	d	f

- l détermine la forme générale de l'orbitale atomique.

Les OA qui ont la même valeur de n et l appartiennent à la même **sous-couche électronique**.

3. NOMBRE QUANTIQUE MAGNÉTIQUE ORBITAL m_l

- m_l est un entier compris entre $-l$ et l .

Ce nombre quantique indique l'**orientation de l'orbitale par rapport à un axe arbitraire**.

Bilan :

Pour bien comprendre tout cela, considérons un électron possédant un nombre quantique principal de $n = 1$.

Dans ce cas, la seule sous-couche possible est celle pour laquelle $l = 0$.

Pour cet électron, il n'existe qu'une possibilité de fonction d'onde $\Psi_{1,0,0}$ notée en chimie de manière plus classique, **orbitale 1s**.

Pour un électron pour lequel le nombre quantique principal vaut $n = 2$.

Le nombre quantique secondaire l peut valoir 0 ou 1. 4 fonctions d'onde sont possibles pour décrire l'électron :

- $\Psi_{2,0,0}$ notée en chimie de manière plus classique, **orbitale 2s**
- $\Psi_{2,1,0}$, $\Psi_{2,1,-1}$, $\Psi_{2,1,1}$ notée en chimie de manière plus classique, **orbitales 2p**. On ne précise généralement pas la valeur du nombre quantique magnétique ici.

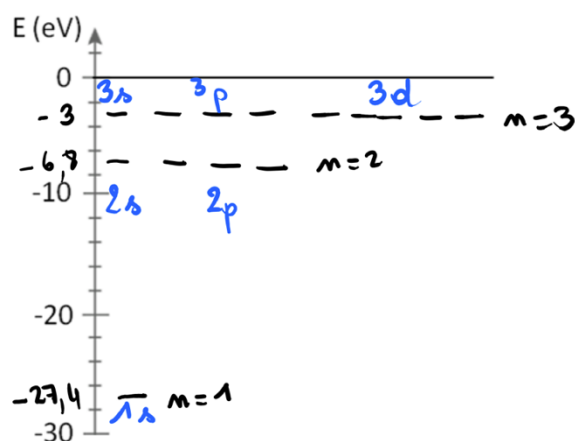
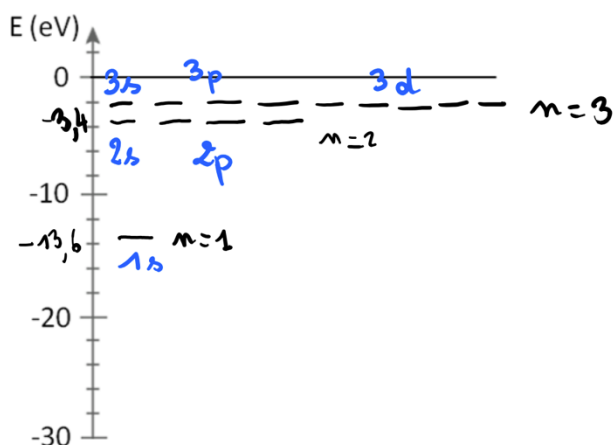


Diagramme énergétique des OA de l'hydrogène (à gauche) et de l'ion hydrogénéoïde (à droite)

4. NOMBRE QUANTIQUE MAGNÉTIQUE DE SPIN m_s



Ce nombre quantique n'est pas lié à la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'expérience de Stern et Gerlach a mis en évidence l'existence pour l'électron d'un **moment magnétique intrinsèque**, nommé **spin**. Il n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

Il existe donc un dernier nombre quantique : le **nombre quantique magnétique de spin**, noté m_s , qui peut valoir pour un électron $+\frac{1}{2}$ (*spin up*) ou $-\frac{1}{2}$ (*spin down*).

C'est à vous !

Exercice : Autour des nombres quantiques

1. Les triplets de nombres quantiques suivants sont-ils possibles pour un électron ? Si oui, identifier la sous-couche associée.

- (4,0,0)

- (2,2,0)

- (0,0,0)

- (4,1,2)

2. Dénombrer les orbitales atomiques appartenant à la couche $n = 4$.

C-PARTIE RADIALE DE LA FONCTION D'ONDE ET RAYON ORBITALAIRE

- La résolution de l'équation de Schrödinger fournit l'expression de la partie radiale de la fonction d'onde. Par exemple, pour la fonction d'onde 1s, la partie radiale s'exprime ainsi (expression qui n'est pas à connaître) :

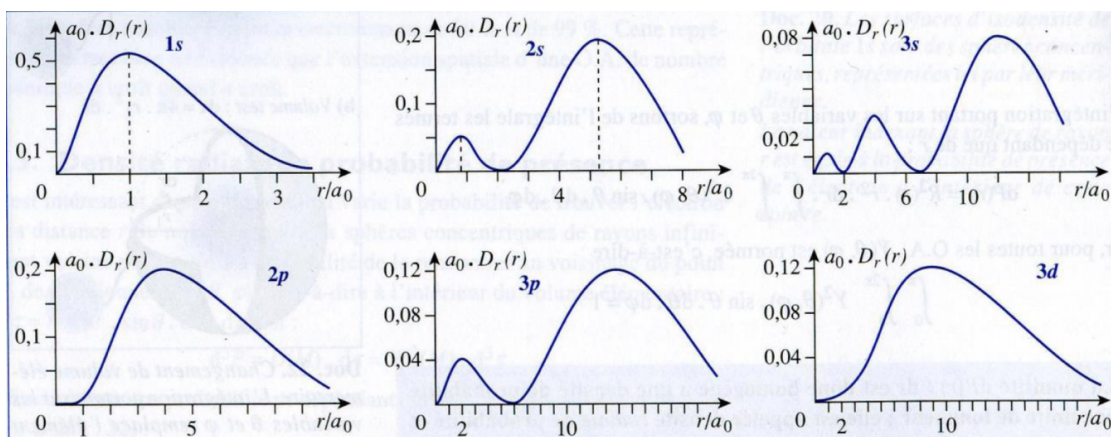
$$R_{n=1, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{Zr}{a_0} \right)$$

L'expression de la partie radiale de la fonction d'onde **dépend des nombres quantiques principal et secondaire**, mais également de la **charge Z du noyau**, ainsi que d'une **grandeur a_0** , nommée **première orbite de Bohr**.

$$a_0 = 52 \text{ pm}$$

- La partie radiale décrit la **présence de l'électron en fonction de sa distance au noyau**.

Il est ainsi possible de définir la **densité radiale de probabilité de présence de l'électron**, notée $D_r(r)$. Plus $D_r(r)$ est grande, plus la probabilité de trouver l'électron autour de la distance r est grande.



Commentaires sur la partie radiale de la fonction d'onde :

- On observe pour chacune des courbes la présence d'un maximum.

Le **rayon orbitalaire** est la valeur de r pour laquelle la densité radiale de probabilité est maximale.

Quand le **nombre quantique principal augmente**, on observe une **augmentation du rayon orbitalaire**. Le « volume » de l'orbitale atomique augmente et la distance moyenne électron-noyau augmente. a
On dit parfois que les **orbitales sont de plus en plus diffuses** lorsque le nombre quantique principal augmente.

Quand le nombre quantique secondaire augmente, le rayon orbitalaire diminue.
Les OA sont plus contractées.

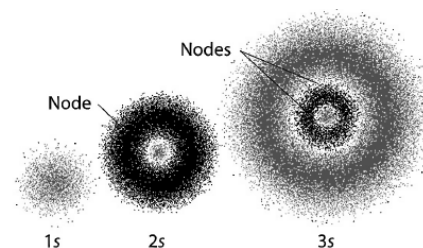
Il existe des surfaces sphériques de rayon r pour laquelle la densité radiale de probabilité de présence de l'électron est nulle : on ne peut pas trouver l'électron sur ces surfaces.

On les appelle les **surfaces nodales**.

Pour une orbitale, sans surface nodale, le **rayon orbitalaire** vaut :

$$r^2 = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Ainsi, les OA sont d'autant plus contractées que la charge du noyau augmente, l'interaction électrostatique entre électron et noyau étant plus forte.



D-REPRÉSENTATION STANDARD DE LA PARTIE ANGULAIRE DE LA FONCTION D'ONDE

- La résolution de l'équation de Schrödinger fournit l'expression de la partie angulaire de la fonction d'onde : ces fonctions sont nommées les **harmoniques sphériques** $Y_l^{m_l}$.

Les harmoniques sphériques **dépendent de la valeur du nombre quantique secondaire ainsi que du nombre quantique magnétique**.

- La **partie angulaire** décrit la **présence de l'électron en fonction de sa position angulaire** dans l'espace.

Pour représenter la partie angulaire de la fonction d'onde, on représente dans l'espace un **ensemble de surface pour laquelle : $|Y|^2 = \text{constante}$** .
Ces surfaces délimitent un **volume à l'intérieur duquel la probabilité de trouver un électron à une valeur fixe**, par exemple 95%. On parle de **surface d'isodensité**.

Notons que le **signe de la fonction d'onde** est **noté dans le lobe correspondant** : soit en coloriant, soit en indiquant le signe. Comme nous l'avons dit, ce signe n'a pas de signification physique. Cependant, le signe relatif d'une OA par rapport à une autre OA est important pour décrire les interactions entre ces orbitales (cf chapitre Q_2).

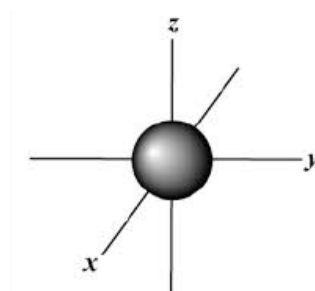
Remarque : Pour visualiser plus facilement la densité angulaire de probabilité de présence, on représente parfois l'intersection d'une surface d'isodensité avec un plan : on parle de **courbe d'isodensité**.

• **Représentation conventionnelle des orbitales atomiques (à apprendre par cœur) :**

La représentation conventionnelle des orbitales atomiques est obtenue en dessinant la **forme caractéristique de la partie angulaire d'une orbitale**. On indique le **signe de la fonction d'onde** en noircissant les lobes positifs et en laissant incolore les lobes négatifs.

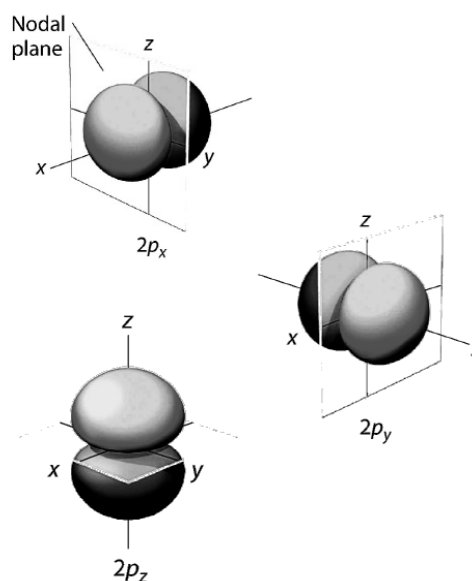
Une **orbitale atomique de type s** est à **symétrie sphérique**. La densité de probabilité de présence de l'électron est isotrope dans l'espace.

C'est à vous ! Donner la représentation schématique usuelle de l'orbitale s

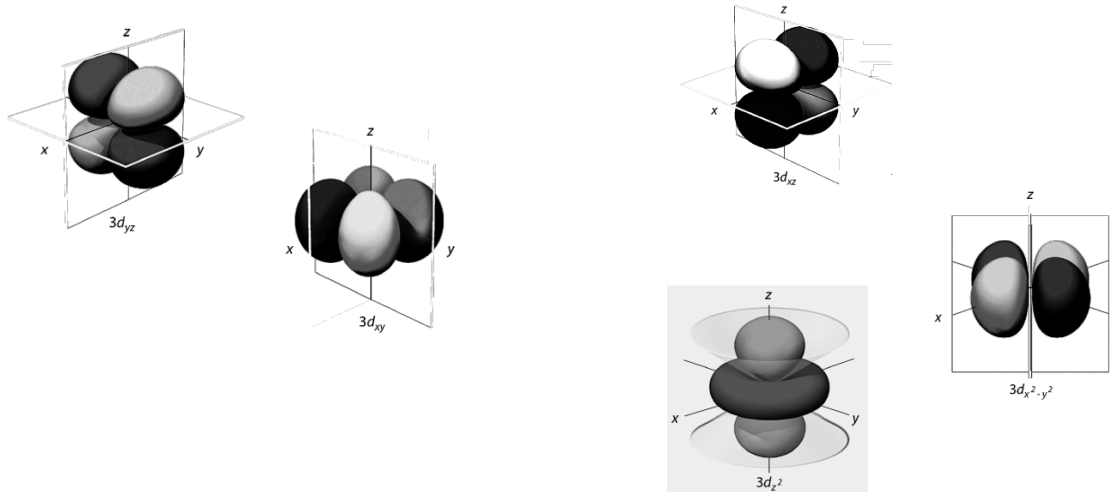


Une **orbitale atomique de type p** est de **symétrie axiale**. Les électrons sont présents préférentiellement le long des axes.

C'est à vous ! Donner la représentation schématique usuelle des l'orbitale orbitales p_x , p_y et p_z .



Pour une **orbitale atomique de type d**, les électrons peuvent être localisés autour des axes, ou bien autour des bissectrices des axes.



• Propriétés de symétrie des orbitales atomiques (très important pour le chapitre Q 2) :

Il est possible d'indiquer pour chaque orbitale s et p leur symétrie par rapport aux trois plans de l'espace.

On note : S = symétrique ; AS = antisymétrique.

C'est à vous ! Compléter le tableau suivant :

	Plan (xOy)	Plan (yOz)	Plan (xOz)
Orbitale s			
Orbitale p_z			
Orbitale p_x			
Orbitale p_y			

BILAN

- **Systèmes monoélectroniques** : L'équation de Schrödinger se résout exactement pour un système à un seul électron (atome d'hydrogène ou ion hydrogénoïde).

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

Les couples (ψ, E) solutions de l'équation de Schrödinger permettent de définir :

- **Orbitales atomiques (OA)** : fonctions d'onde ψ solution de l'équation de Schrödinger notées $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, combinant une partie radiale R (distance) et une partie angulaire Y (orientation)
- **La quantification des niveaux d'énergie** : L'énergie de chaque niveau est donnée par $E_n = -13,6 \times Z^2 / n^2$ eV. Plus n augmente, plus l'électron est éloigné du noyau et moins lié.

Les orbitales atomiques permettent de définir :

- **Les nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) :**
 - **n** : nombre quantique principal correspondant à la couche électronique (taille, énergie)
 - **l** : nombre quantique secondaire correspondant à la forme de l'orbitale (s, p, d, f)
 - **m_l** : nombre quantique magnétique orbitale correspondant à l'orientation spatiale (par exemple : p_x, p_y, p_z)
 - **m_s** : nombre quantique magnétique de spin correspondant au spin de l'électron ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$)
- **Le rayon orbitalaire à partir de la partie radiale R** : La densité radiale $D(r)$ indique où l'électron est le plus probable. Le rayon orbitalaire (valeur pour laquelle $D(r)$ est maximale) augmente avec n et diminue avec Z.

- **Les surfaces nodales à partir de R et de Y** : Zones sphériques où la probabilité de présence de l'électron est nulle. Leur nombre dépend de n et l.
 - **Les surfaces d'isodensité à partir de R et de Y** : zone dans lesquelles la probabilité de présence de l'électron est de 95%. Elles permettent de définir
 - **la formes et la symétries des orbitales** solution de l'équation de Schrödinger
 - **s** : sphériques, symétriques (à savoir représenter)
 - **p** : en haltères, orientées selon les axes (p_x , p_y , p_z) (à savoir représenter)
 - **d** : plus complexes, localisées autour ou entre les axes.
- Chaque orbitale présente une **symétrie ou antisymétrie** selon les plans (xOy, xOz, yOz)

La quantification des niveaux d'énergie permet de définir :

- **Spectres d'émission et d'absorption :**

Les transitions entre niveaux d'énergie provoquent l'émission ou l'absorption de photons : $E = h\nu = hc/\lambda$.

Ces transitions expliquent les **raies spectrales**, comme la **série de Balmer** (visible)

- **(Pour un atome hydrogénoïde). La dégénérescence des niveaux d'énergie pour chaque sous couches ayant le même nombre quantique principal**

Pour un atome hydrogénoïde, toutes les orbitales ayant le même n ont la même énergie. Les sous-couches sont définies par (n, l).

QCM :

1. Pour quels systèmes l'équation de Schrödinger se résout-elle exactement ?

- A. Les atomes à plusieurs électrons
- B. Les systèmes monoélectroniques
- C. Les molécules diatomiques
- D. Les solides cristallins

2. Quelle relation fondamentale relie la fonction d'onde ψ et l'énergie E ?

- A. $\hat{H}\psi = T\psi$
- B. $\hat{H}\psi = E\psi$
- C. $\hat{H}\psi = P\psi$
- D. $\hat{H}\psi = K\psi$

3. Quelle est la bonne expression de la fonction d'onde pour un atome hydrogénoïde ?

- A. $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
- B. $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{ml}(\theta, \varphi)$
- C. $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$
- D. $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_m(\theta, \varphi)$

4. Quelle est la formule donnant les niveaux d'énergie des orbitales pour un atome hydrogénoïde ?

- A. $E_n = -13,6/n$
- B. $E_n = -13,6 \times Z/n^2$
- C. $E_n = -13,6 \times n^2/Z^2$
- D. $E_n = -13,6 \times Z^2/n^2$

5. Que représente le nombre quantique secondaire l ?

- A. La forme de l'orbitale (s, p, d, f)
- B. L'énergie totale du système
- C. La taille de l'orbitale
- D. Le spin de l'électron

6. Que sont les surfaces nodales ?

- A. Les zones où la probabilité de présence est maximale
- B. Les surfaces où la probabilité de présence est nulle
- C. Les zones correspondant aux transitions électroniques
- D. Les frontières des sous-couches électroniques

7. Que décrivent les surfaces d'isodensité ?

- A. Les zones à l'intérieur desquelles la probabilité de présence est nulle
- B. Les zones interdites à l'électron
- C. Les zones à l'intérieur desquelles la probabilité de présence est constante
- D. Les surfaces d'énergie potentielle

8. Que se passe-t-il lors d'une transition électronique de l'électron vers un niveau plus bas ?

- A. Absorption d'un photon
- B. Émission d'un photon de fréquence ν telle que $E = h\nu$
- C. Ionisation de l'atome
- D. Création d'un électron supplémentaire

9. Quelle propriété caractérise les atomes hydrogénoïdes concernant leurs sous-couches ?

- A. Toutes les orbitales de même n ont la même énergie (dégénérescence)
- B. Les sous-couches de même n ont des énergies différentes
- C. Les sous-couches sont toujours séparées par un champ magnétique
- D. Les orbitales de type p sont plus énergétiques que les s, quel que soit n

III- ORBITALES ATOMIQUES DES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

A-COMPLEXITÉ DU PROBLÈME ET APPROXIMATIONS

1. PRENDRE EN COMPTE L'ENSEMBLE DES INTERACTIONS REND IMPOSSIBLE LA RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

- Considérons désormais un **atome constitué de Z électrons**. Toute l'information relative aux électrons est contenue dans la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Plusieurs interactions doivent être prises en compte pour décrire un tel système :

- Les **électrons sont en interaction avec le noyau**. Cette interaction est fonction de la distance noyau-électron.
- Les **électrons sont également en interaction entre eux** : ce sont en effet tous des particules chargées négativement qui se repoussent. On parle de **répulsion électronique**. Cette interaction est fonction de la distance entre les électrons.

A cause de cette **répulsion électronique**, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue de façon exacte.



L'énergie de répulsion électronique peut représenter 30% de l'énergie électronique : elle n'est donc pas du tout négligeable !

Remarque : Ce n'est pas une spécificité de la mécanique quantique, ou de l'équation de Schrödinger. En mécanique classique, il n'est pas non plus possible de résoudre analytiquement un problème à N corps où les N corps sont en interaction. Par exemple, pour étudier le système solaire, on néglige l'interaction entre planètes.

L'idée va donc être de mettre en place **des approximations** pour pouvoir avoir une **solution approchée de l'équation de Schrödinger**.

Bien sûr, l'objectif est également de pouvoir réutiliser ce qui a pu être fait pour un atome monoélectronique.

2. APPROXIMATION MONOÉLECTRONIQUE

Approximation monoélectronique (encore appelée approximation orbitale)

L'approximation monoélectronique consiste à supposer que la fonction d'onde Ψ peut s'écrire comme le produit de Z fonctions ne dépendant que des variables de position d'un seul électron :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \dots, r_Z, \theta_Z, \phi_Z) = \chi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \chi_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots \chi_Z(r_Z, \theta_Z, \phi_Z)$$

Les fonctions qui décrivent le comportement d'un seul électron sont appelées **orbitales atomiques**.



Ici, la répulsion interélectronique n'est pas négligée : **chacune des fonctions monoélectronique prendra en compte la présence des autres électrons**, mais de **façon moyennée**.

Il est également possible de déduire facilement l'énergie électronique à partir de cette approximation :

$$E_{tot} = \sum_i E_i$$

3. APPROXIMATION DE SLATER

Pour prendre en compte la répulsion électronique de manière simple, Slater a proposé un modèle basé sur la **notion de charge effective**, qui permet ainsi de **se ramener à un problème rappelant celui de l'atome à un électron**.

Dans le cortège électronique, un électron est soumis à l'attraction du noyau et à la répulsion due à la présence des électrons. Pourtant, l'atome existe, ce qui signifie que l'attraction est plus importante que la répulsion interélectronique.

L'électron est cependant moins retenu par le noyau que s'il était tout seul : les autres électrons masquent en partie la charge du noyau. Dans ce modèle, on dira que **les électrons écrantent la charge du noyau**.

Modèle de Slater : L'électron ne ressent pas une attraction par une charge Z du noyau, mais par une **charge dite effective** et notée Z^* . La charge Z^* s'écrit comme la valeur de la charge portée par le noyau Z diminuée d'une grandeur, appelée **constante d'écran** et notée σ , qui est une contribution des électrons, autres que celui étudié.

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

C'est à vous ! Schéma du modèle de Slater

La **constante d'écran pour un électron i** peut-être calculée à l'aide de règles appelées **règles de Slater**. Chaque autre électron j écrante l'électron i d'une constante d'écran : $0 \leq \sigma_{j \rightarrow i} < 1$. Cette constante d'écran dépend de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron.

Sans détailler ces règles, on peut néanmoins noter quelques généralités :

- Un électron d'une couche profonde (petit n) écrante beaucoup plus qu'un électron d'une couche supérieure (grand n). L'**écrantage** est **majoritairement dû aux électrons de cœur**.
- Deux électrons d'une même couche ne seront pas soumis à la même constante d'écran, selon la sous-couche à laquelle ils appartiennent.

4. ÉVOLUTION DE LA CHARGE EFFECTIVE DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE :

1	2	13	14	15	16	17	18
H 1,0							He 1,70
Li 1,30	Be 1,95	B 2,60	C 3,25	N 3,90	O 4,55	F 5,20	Ne 5,85
Na 2,20	Mg 2,85	Al 3,50	Si 4,15	P 4,80	S 5,45	Cl 6,10	Ar 6,75

- La **charge effective ressentie par un électron de valence augmente de gauche à droite**. En effet, pour passer d'une case du tableau périodique à une autre, on ajoute à l'atome un proton et un électron. Or, l'électron ajouté, qui est un électron de valence, donc loin du noyau, écrante très peu.
- La charge effective ressentie par un électron de valence augmente très légèrement du haut vers le bas.

B- ORBITALES DE SLATER

L'avantage de cette approche est de retrouver la **symétrie sphérique du champ ressenti par chacun des électrons** : on retrouve la même symétrie que pour les édifices monoélectroniques et on peut donc réutiliser les résultats précédemment énoncés.

Une **orbitale atomique**, c'est-à-dire une fonction d'onde monoélectronique, peut donc s'écrire ainsi, dans le modèle de Slater :

$$\chi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{n,l}(r_i) Y_{l,m_l}(\theta_i, \phi_i)$$

L'énergie d'un électron dans un atome polyélectronique prend donc, dans l'**approximation de Slater**, une forme semblable à celle de l'électron dans un atome hydrogénoïde :

$$E_{n,l} = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

Il est également possible de définir le **rayon d'une orbitale** ainsi :

$$r_{n,l} = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$$

Remarque : Le nombre quantique n^* est appelé **nombre quantique effectif**. Il est égal au nombre quantique principal jusqu'à $n = 3$, puis une correction est effectuée pour mieux coller aux résultats expérimentaux.

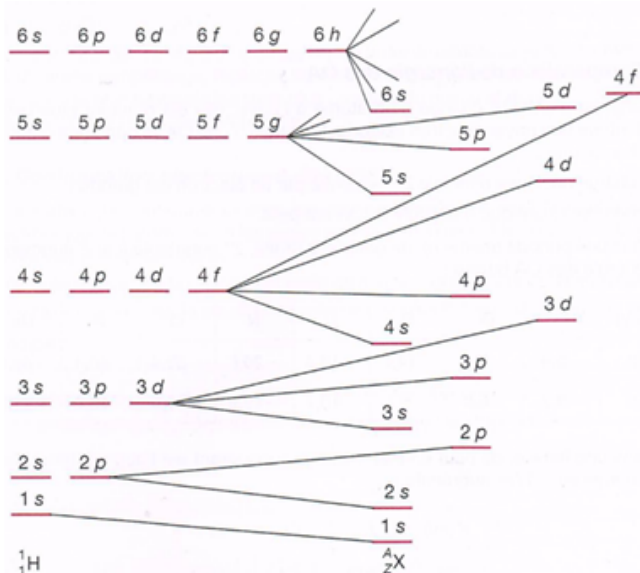
Commentaires sur les orbitales atomiques obtenues dans le modèle de Slater :

L'énergie d'un électron dans un atome polyélectronique dépend à la fois de la couche et de la sous-couche dans laquelle il est situé.



En effet, la constante d'écran, et donc Z^* dépend à la fois du nombre quantique principal et du nombre quantique secondaire.

On observe ce qu'on appelle en mécanique quantique, une levée partielle de dégénérescence lorsque l'on passe de l'atome hydrogénoïde à l'atome polyélectronique.



Le rayon d'une orbitale dépend également du nombre quantique principal et du nombre quantique secondaire, pour les mêmes raisons.

On retrouve le fait que **les OA sont d'autant plus contractées que la charge effective du noyau augmente**, l'interaction électrostatique entre électron et noyau étant plus forte.

De plus, les harmoniques sphériques seront de nouveau solution pour la partie angulaire. Les **représentations conventionnelles données pour les orbitales atomiques** des édifices monoélectronique pourront être **réutilisées pour décrire les orbitales s et p des atomes polyélectroniques**.

Nous avons vu l'expression et la forme des orbitales atomiques pour un atome polyélectronique quelconque. Reste à voir comment les électrons se répartissent au sein de ces orbitales.

C-CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE FONDAMENTAL D'UN ATOME ET D'UN ION

Établir une configuration électronique pour un atome ou un ion consiste à indiquer la répartition des électrons de l'atome ou de l'ion au sein des différentes orbitales.

Nous allons voir un certain nombre de règles pour établir la **configuration électronique à l'état fondamental**, c'est-à-dire la configuration électronique de plus basse énergie. Une configuration électronique reste avant tout un résultat expérimental et ces règles admettent donc des exceptions...

1. PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI :

Dans un même atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques égaux.

Conséquence importante : Une même orbitale atomique ne peut accueillir au plus que deux électrons, un de moment magnétique de spin $+\frac{1}{2}$ et un de moment magnétique de spin $-\frac{1}{2}$.

Remarque : Le principe d'exclusion de Pauli n'admet aucune exception. Il peut se déduire de principes plus fondamentaux de mécanique quantique.

2. RÈGLE DE KLECHKOWSKI :

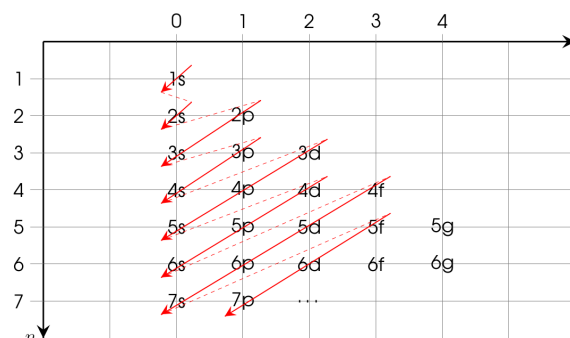
Le remplissage des sous-couches électroniques d'un atome à l'état fondamental est effectué :

- Par ordre croissant des valeurs de $n + l$
- A $n + l$ égal, par ordre croissant des valeurs de n



Cette règle s'applique à des atomes, donc à des composés neutres, et non à des ions. Même pour des atomes, cette règle admet de nombreuses exceptions. Elle ne reste qu'une règle empirique, même si des fondements théoriques ont pu être apportés à l'importance de la grandeur $n + l$.

Pour retenir de manière simple l'ordre de remplissage des orbitales atomiques, on utilise généralement le schéma ci-contre.



3. MÉTHODE POUR ÉTABLIR LA CONFIGURATION D'UN ATOME OU D'UN ION À L'ÉTAT FONDAMENTAL

Méthode pour établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental :

1. Établir le nombre d'électrons à placer dans les sous-couches. Un atome étant un édifice neutre, il y en a Z .
2. Établir l'ordre de remplissage des sous-couches électroniques à l'aide de la règle de Klechkowski.
3. Remplir les sous-couches dans l'ordre en mettant au maximum, d'après la règle de Pauli :
 - 2 électrons par sous-couche s
 - 6 électrons par sous-couche p : 2 électrons dans l'OA p_x , 2 dans l'OA p_y , 2 dans l'OA p_z
 - 10 électrons par sous-couche d : il y a 5 OA d ($-2 \leq m_l \leq 2$) qui peuvent contenir 2 e^-
 - 14 électrons par sous-couche f : il y a 7 OA f ($-3 \leq m_l \leq 3$) qui peuvent contenir 2 e^-

C'est à vous ! Application : Établir la configuration électronique des atomes suivants.

- Azote ($Z = 7$) :
- Chlore ($Z = 17$) :
- Nickel ($Z = 28$) :

Méthode pour établir la configuration électronique d'un ion à l'état fondamental :

1. Établir la configuration électronique de l'atome correspondant en suivant la méthode précédente.
2. Selon si l'ion considéré est un cation ou un anion, enlever ou retirer les électrons des **sous-couches de plus grand n** (puis de plus grand l).

C'est à vous ! Application : Établir la configuration électronique des ions suivants.

- Chlorure Cl^- :
- Nickel Ni^{2+} :

4. ÉLECTRON DE COEUR ET DE VALENCE

Dans chaque configuration électronique, on distingue :

- Les **électrons de valence**, qui sont les électrons situés dans les orbitales de plus grand nombre quantique principal n , ainsi que ceux dans les couches incomplètes de n inférieur. Ces électrons sont ceux qui régissent la réactivité de l'atome.
- Les **électrons de cœur**, qui sont tous les autres électrons. Ils sont généralement plus proches du noyau et moins engagés dans la réactivité.

C'est à vous ! Application : Indiquer (sur les configurations électroniques données) les électrons de valence de l'azote, du chlore et du nickel.

Conséquence : Il est possible de **prévoir le type d'ions qu'un élément chimique peut faire**. En effet, les atomes cherchent à **saturer leur couche de valence** (c'est le principe de la formation de molécule, selon le formalisme de Lewis), pour obtenir la même configuration électronique qu'un gaz noble.

Ainsi, un atome qui a une couche de valence presque pleine (comme le chlore par exemple) va gagner un électron pour saturer sa couche de valence.

Au contraire, un atome qui a une couche de valence presque vide (comme le sodium par exemple) va perdre ses électrons de valence pour vider sa couche de valence.

Une dernière règle, très souvent citée, est utilisée pour le remplissage des sous-couches électroniques (et donc pas explicitement pour la détermination de la configuration électronique).

5. RÈGLE DE HUND

Parmi les configurations électroniques associées aux orbitales de plus basses énergies, la plus stable est celle qui maximise la somme des nombres quantiques magnétiques de spin.

C'est à vous ! Représenter pour le cas de l'azote la configuration électronique en représentant les électrons sur les sous couches $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

On dit que l'azote a 3 **électrons non appariés**.

Complexité du système polyélectronique :

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement pour un atome contenant plusieurs électrons, car il faut prendre en compte les interactions noyau-électron et les répulsions électron-électron.

Bilan

- **L'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique ne peut pas être résolue exactement.** Elle est trop complexe, car il faut prendre en compte toutes les répulsions électron-électron qui représentent environ 30 % de l'énergie électronique totale, rendant le problème impossible à résoudre analytiquement.
- **Approximations nécessaires :** Pour contourner cette difficulté, on introduit des modèles approchés, cherchant à adapter les résultats connus pour les atomes monoélectroniques.
 - **Approximation monoélectronique (ou orbitale) :** On suppose que la fonction d'onde totale est le produit de fonctions monoélectroniques, appelées orbitales atomiques, chaque électron évoluant dans un champ moyen créé par les autres.
 - **Approximation de Slater – charge nucléaire effective (Z^*) :** Slater introduit la notion de charge nucléaire effective, $Z^* = Z - \sigma$, où σ est la **constante d'écran** représentant l'effet d'écrantage dû aux autres électrons. Les électrons internes écrantent davantage que ceux de valence.
- **Résultats obtenus avec ces approximations :**
 - **Energie d'un électron :** $E_{n,l} = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$ (n^* = nombre quantique effectif, légèrement corrigé de n).
 - **Rayon orbitale :** $r_{n,l} = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$
 - **Levée partielle de dégénérescence :** Dans les atomes polyélectroniques, l'énergie dépend à la fois de n et l (et non plus seulement de n), ce qui lève la dégénérescence observée pour les atomes hydrogénoïdes.
- **Configuration électronique fondamentale :** Elle décrit la répartition des électrons dans les orbitales selon :
 - **Principe de Pauli :** deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques.
 - **Règle de Klechkowski :** remplissage des orbitales par ordre croissant de $(n + l)$, puis de n .
 - **Règle de Hund :** dans une même sous-couche, les électrons occupent d'abord les orbitales séparées avec des spins parallèles.
- **Électrons de cœur et de valence :**
 - **Électrons de cœur :** proches du noyau, peu impliqués dans la chimie.
 - **Électrons de valence :** situés dans les couches externes, responsables des propriétés chimiques et des liaisons.

OCM :

1. Pourquoi l'équation de Schrödinger ne peut-elle pas être résolue exactement pour un système polyélectronique ?

- A. À cause de la complexité mathématique due aux nombreuses interactions à prendre en compte
- B. Parce que la masse du noyau est trop grande
- C. Parce que les électrons n'interagissent pas entre eux
- D. Parce qu'elle ne s'applique qu'aux atomes monoélectroniques

2. Quelle proportion approximative de l'énergie électronique totale représente la répulsion électron-électron ?

- A. 10 %
- B. 30 %
- C. 50 %
- D. 70 %

3. L'approximation monoélectronique consiste à :

- A. Négliger totalement les interactions entre électrons
- B. Considérer chaque électron indépendant du noyau
- C. Décomposer la fonction d'onde totale en produit de fonctions monoélectroniques
- D. Appliquer le principe de Pauli avant la résolution

4. Dans le modèle de Slater, la charge nucléaire effective Z^* est donnée par :

- A. $Z^* = Z + \sigma$
- B. $Z^* = Z / \sigma$
- C. $Z^* = \sigma - Z$
- D. $Z^* = Z - \sigma$

5. Que représente la constante d'écran σ dans le modèle de Slater ?

- A. L'énergie de liaison de l'électron
- B. L'effet d'écrantage dû au noyau
- C. L'effet de répulsion dû aux autres électrons
- D. La charge réelle ressentie par le noyau

6. Dans les atomes polyélectroniques, la levée partielle de dégénérescence signifie que :

- A. L'énergie dépend à la fois de n et de l
- B. L'énergie ne dépend plus d'aucun nombre quantique
- C. L'énergie dépend uniquement du nombre quantique principal n
- D. Toutes les orbitales conservent la même énergie

7. Quelle est la bonne expression de l'énergie d'un électron dans le modèle de Slater ?

- A. $E_{n,l} = -13,6 \times Z^2 / n^2$
- B. $E_{n,l} = -13,6 \times Z^{*2} / n^{*2}$
- C. $E_{n,l} = -13,6 \times Z^*$
- D. $E_{n,l} = -13,6 \times Z^* \times n^{*2}$

8. La règle de Klechkowski détermine :

- A. L'ordre de remplissage des sous-couches selon $(n + l)$
- B. Le spin des électrons d'une sous-couche

- C. Le nombre maximum d'électrons dans une orbitale
- D. L'énergie d'ionisation d'un atome

9. D'après le principe de Pauli, combien d'électrons peuvent partager exactement la même orbitale atomique ?

- A. Un seul
- B. Deux, avec des spins opposés
- C. Trois, avec spins différents
- D. Aucun

10. Les électrons de valence sont :

- A. Ceux du cœur atomique, responsables de la stabilité du noyau
- B. Ceux situés dans les couches les plus proches du noyau
- C. Ceux situés dans les couches externes, impliqués dans les réactions chimiques
- D. Ceux n'ayant aucun rôle dans la réactivité chimique

IV- CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

A-UN PEU D'HISTOIRE

• Les chimistes ont toujours cherché à faire l'inventaire des différents éléments chimiques connus à leur époque. Ainsi, dès 1787, Antoine Lavoisier présente, dans son ouvrage *Traité élémentaire de chimie*, un tableau regroupant tous les « éléments chimiques » connus à l'époque (dont la lumière et le feu !).

Il se contente cependant de lister les éléments sans en proposer de classement.

• Au début du XIX^{ème} siècle, J. W. Döbereiner est le premier chimiste à proposer un classement basé sur les propriétés chimiques. Il introduit la notion de **triades d'éléments** (c'est-à-dire des éléments chimiques comparables, l'élément du milieu ayant une masse atomique égale à la moyenne arithmétique des deux autres).

Il propose par exemple : en 1817 la triade Ca, Sr, Ba (qui correspond aujourd'hui aux alcalino-terreux), en 1829 la triade Cl, Br, I (les halogènes) et la triade Li, Na, K (les alcalins).

Ce concept est étendu par d'autres chimistes autour de 1850 avec notamment la découverte de la « pentade » N, P, As, Sb, Bi (la colonne actuelle de l'azote).

• Les expériences de Cannizzaro à la même époque permettent de déterminer un grand nombre de masse atomique. Cette avancée permet en 1862 à A.E. Béruyer de Chancourtois un **classement basé sur la masse atomique**. Il place les éléments le long d'une hélice s'enroulant autour d'un cylindre dans l'ordre de leur masse atomique, de sorte que les éléments d'une même triade se retrouvent alignés dans cette représentation.

Dans la même lignée, J. Newlands propose en 1863 un classement par masse atomique croissante, en **rangeant les éléments chimiques connus au sein de sept groupes**, de sorte que les propriétés chimiques soient similaires par ligne. Il n'hésite pas à placer plusieurs éléments dans une même case si nécessaire pour ne pas avoir de case vide. Il cherche avant tout à classer tous les éléments connus sans chercher de classification plus large tenant compte de possibles éléments à découvrir.

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

• Le tableau périodique, tel qu'il est connu actuellement, est principalement basé sur le **travail de D. Mendeleïev**. En 1869, il publie une première ébauche de tableau périodique **en classant les éléments par masse atomique croissante**, tout en cherchant à **positionner les éléments ayant des propriétés voisines l'un en dessous de l'autre**.

La démarche de Mendeleïev est originale à travers quelques points particuliers :

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

- Pour garder une cohérence sur l'évolution des propriétés physico-chimiques, il n'hésite pas à **inverser certains éléments chimiques malgré leur masse atomique** : il place ainsi l'élément tellure (M = 127,6) avant l'iode (M = 126,9).
- Il suppose des **places vacantes dans la classification périodique** pour des éléments non découverts. Il en prédit même les propriétés physico-chimiques. Il suppose par exemple l'existence d'un élément de propriétés analogue à l'aluminium (qu'il nomme eka-aluminium). La **découverte de cet élément, nommé « gallium »** en 1875, dont les propriétés correspondent exactement à celles prévues par Mendeleïev **valide cette classification**.

Propriétés prévues par Mendeleïev pour l'eka-aluminium

Propriétés	Masse atomique	Densité	Point de fusion	Formule de l'oxyde	Densité de l'oxyde
Eka-aluminium	Environ 68	5,9 g/cm ³	Bas	M ₂ O ₃	5,5 g/cm ³
Gallium	69,723	5,904 g/cm ³	29,767°C	Ga ₂ O ₃	5,88 g/cm ³

- L'explication rationnelle de la classification de Mendeleïev ne fut rendu possible que par la découverte du numéro atomique Z par Rutherford en 1910. Moseley propose alors **un nouveau classement, basé cette fois sur le numéro atomique croissant**, qui permet de résoudre les incohérences issues du classement initial.

Les avancées en mécanique quantique du début du XX^{ème} siècle permettent également **de corréler position dans la classification périodique et configuration électronique des éléments**.

B- PRINCIPE DE CONSTRUCTION DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ACTUELLE ET FAMILLE CHIMIQUE

• Principe de construction de la classification périodique des éléments :

Dans la classification périodique, les éléments sont **classés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique Z**, en mettant dans une **même colonne** les éléments ayant la **même configuration électronique de valence à l'état fondamental**.

- Une **colonne** (appelé aussi famille ou groupe) regroupe des éléments qui possèdent la même configuration électronique de valence et donc la **même réactivité chimique**.
- Une ligne ou **période** regroupe des éléments dont la **même couche n** est peuplée par les électrons de valence.

! Les trois premières périodes du tableau périodique sont à connaître !

1. Repérer la **ligne n** dans laquelle se situe l'élément.
2. Repérer le **bloc** dans lequel se situe l'élément ainsi que **sa colonne**. En déduire la **configuration électronique de valence pour l'élément**.
3. Repérer le gaz noble qui précède l'élément puis établir sa configuration électronique. Il s'agit de la configuration électronique de cœur de l'élément étudié.
A défaut, dénombrer le nombre d'électrons de cœur que doit posséder l'élément pour avoir cette configuration électronique de valence.
4. En combinant configuration électronique de cœur et configuration électronique de valence, on obtient la configuration électronique de l'élément.

- Germanium :
- Vanadium :
- Rubidium :

1. Établir la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental.
2. Repérer le **nombre quantique n le plus grand** : il s'agit de la ligne (**période**) à laquelle appartient l'élément.
3. Repérer la **dernière sous-couche contenant des électrons**. Sa nature indique le bloc dans lequel se trouve l'élément. Le nombre d'électrons qu'elle contient indique la colonne du bloc qui contient l'élément.
4. En déduire la colonne de l'élément.

C'est à vous ! Application : Sans regarder la classification périodique, déterminer la position des éléments Mn (Z = 25), As (Z = 33) et Cs (Z = 55)

- Manganèse : $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

- Arsenic :

- Césium :

Quelques familles chimiques à connaître :

- Les **gaz nobles** (18^{ème} colonne du tableau périodique) : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
 - Configuration électronique de valence : $ns^2 np^6$
 - Propriétés : leur couche de valence est complète. Ils sont donc très peu réactifs.
- Les **métaux alcalins** (1^{ère} colonne du tableau périodique) : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
 - Configuration électronique de valence : ns^1
 - Propriétés : ils ont tendance à perdre leur électron de valence afin d'avoir la configuration électronique du gaz noble qui les précède. Ils sont donc réducteurs et forment des cations M^+ .
- Les **alcalino-terreux** (2^{ème} colonne du tableau périodique) : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
 - Configuration électronique de valence : ns^2
 - Propriétés : pour la même raison, ce sont des réducteurs et ils peuvent former des ions M^{2+} .
- Les **halogènes** (17^{ème} colonne du tableau périodique) : F, Cl, Br, I, At
 - Configuration électronique de valence : $ns^2 np^5$
 - Propriétés : ce sont des oxydants, ils ont tendance à former des anions X^- pour avoir la configuration électronique du gaz noble qui les suit.

C-ÉVOLUTION DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

• Évolution de l'énergie des OA dans la classification périodique :

Dans le modèle de Slater, on rappelle que :

$$E_{n,l} = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

Valeur des énergies des OA contenant des électrons de valence en eV pour les atomes des 3 premières périodes

1	2	13	14	15	16	17	18
H -13,6							He
Li -5,4	Be -9,4	B -14,7 -5,7	C -19,4 -10,7	N -25,6 -12,9	O -32,4 -15,9	F -40,1 -18,6	Ne
Na -5,2	Mg -7,6	Al -11,3 -6,0	Si -15,0 -7,8	P -18,4 -9,8	S -20,9 -11,7	Cl -25,3 -13,7	Ar

Dans une même période, Z^* augmente de gauche à droite donc $E_{n,l}$ diminue de gauche à droite.

Dans une même famille, n augmente du haut vers le bas (effet prépondérant) donc $E_{n,l}$ augmente.

• Évolution de l'électronégativité dans la classification périodique :

Rappel : l'électronégativité d'un atome, souvent notée χ , est sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison chimique.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité. La plus utilisée en chimie est l'échelle de Pauling.

Valeur de l'électronégativité (échelle de Pauling) pour les éléments des 3 premières périodes

1	2	13	14	15	16	17	18
H 2,2							He
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar

L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période et de bas en haut dans une colonne.

L'électronégativité évolue en sens inverse par rapport à l'énergie des OA de valence (s ou p).

Plus un atome est électronégatif, plus les électrons sont fortement liés au noyau et donc plus il a des orbitales atomiques basses en énergie.

• **Évolution du rayon atomique dans la classification périodique :**

On appelle **rayon atomique** le rayon de l'orbitale atomique la plus externe occupée. Cette méthode de calcul permet d'appréhender plus facilement la taille des atomes et des ions.

Nous avons précédemment vu comment calculer le rayon orbitalaire :

$$r_{n,l} = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$$

Valeurs du rayon atomique en pm pour les atomes des 3 premières périodes

1	2	13	14	15	16	17	18
H 53							He 31
Li 163	Be 109	B 82	C 65	N 55	O 47	F 41	Ne 36
Na 217	Mg 168	Al 137	Si 115	P 100	S 88	Cl 78	Ar 71

- Dans une même période, le **rayon atomique diminue (fortement !) de gauche à droite**.

En effet, dans une même période, le nombre quantique principal est constant. Cependant, nous avons établi que la **charge effective augmente de gauche à droite**. Les électrons sont de plus en plus retenus, on parle parfois d'une **contraction des orbitales atomiques** : le rayon atomique diminue.

- Dans une même famille, le **rayon atomique augmente de haut en bas**.

En effet, lorsque le nombre quantique principal augmente (effet majoritaire), le rayon atomique augmente également. Les OA occupent un volume plus important.

Et dans le cas des ions ?

Un cation possède un ou plusieurs électrons de moins que l'atome. L'écrantage est diminué : le rayon d'un cation est plus petit que celui de l'atome.

Un anion possède un ou plusieurs électrons de plus que l'atome. L'écrantage est augmenté : le rayon d'un anion est plus important que celui de l'atome.

Évolution de la polarisabilité dans la classification périodique :

La **polarisabilité**, notée α , est la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur.

C'est à vous ! Montrer l'évolution de la polarisabilité de l'atome suivant lorsqu'il est soumis à un champ électrique

Exemple - Évolution dans la famille des halogènes

	F	Cl	Br	I
r (pm)	72	100	114	133
$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} (\text{\AA}^3)$	0,4	2,3	3,3	5,1

Plus un atome est volumineux, plus les électrons de valence seront éloignés du noyau et peu retenu par lui : ils sont donc sensibles à la présence d'un champ électrique extérieur. Ainsi, plus un atome est volumineux, plus il est polarisable. **La polarisabilité évolue dans le tableau périodique comme le rayon atomique.**

Bilan :

- Dès 1787, Lavoisier dresse une liste des éléments connus sans classement particulier. Différents classements ont eu lieu par la suite. En 1869, Mendeleïev publie le premier tableau périodique cohérent : il classe les éléments selon leur masse atomique, regroupe ceux de propriétés similaires, prédit des éléments inconnus (comme le gallium). La découverte du numéro atomique Z par Moseley (1910) permet de classer les éléments par numéro atomique croissant, corrigeant les incohérences.
- Dans la classification actuelle, les éléments sont rangés par Z croissant, et ceux d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence et des propriétés chimiques analogues.
- Le tableau se divise en 4 blocs selon la dernière sous-couche occupée : Bloc s (2 colonnes), bloc p (6 colonnes), bloc d (10 colonnes), bloc f (14 colonnes)
- Les familles chimiques principales :
 - Gaz nobles (ns^2 et np^6) : stables et inertes
 - Métaux alcalins (ns^1) : réducteurs, forment M^+
 - Alcalino-terreux (ns^2) : réducteurs, forment M^{2+}
 - Halogènes (ns^2 , np^5) : oxydants, forment X^-
- Les tendances périodiques :
 - Rayon atomique ↓ dans une période, ↑ dans une colonne.
 - Électronégativité ↑ dans une période, ↓ dans une colonne.
 - Énergie des orbitales atomiques diminue de gauche à droite
- La polarisabilité augmente avec le rayon atomique : plus un atome est grand, plus son nuage électronique est déformable.

QCM : Classification périodique des éléments

1. Qui a publié le premier tableau périodique cohérent en 1869 ?

- A. Lavoisier
- B. Döbereiner
- C. Mendeleïev
- D. Moseley

2. Quelle découverte a permis de corriger les incohérences du tableau périodique de Mendeleïev ?

- A. La loi des triades
- B. La masse atomique

C. Le numéro atomique Z

D. La densité des éléments

3. Dans la classification périodique actuelle, les éléments d'une même colonne partagent :

- A. Le même rayon atomique
- B. La même configuration électronique de valence
- C. La même masse atomique
- D. Le même numéro quantique principal

4. Combien de colonnes contient le bloc d du tableau périodique ?

- A. 2
- B. 6
- C. 10
- D. 14

5. Quelle configuration électronique caractérise les gaz nobles ?

- A. ns^1
- B. $ns^2 np^5$
- C. $ns^2 np^6$
- D. $(n-1)d^1$

6. Les métaux alcalins ont tendance à :

- A. Perdre un électron pour former des cations M^+
- B. Gagner un électron pour former des anions
- C. Former des liaisons covalentes exclusivement
- D. Ne jamais réagir

7. Parmi les tendances périodiques suivantes, laquelle est correcte ?

- A. Le rayon atomique $\uparrow$ de gauche à droite dans une

période

B. L'électronégativité $\uparrow$ de gauche à droite dans une période

C. La polarisabilité $\downarrow$ avec le rayon atomique

D. L'énergie des orbitales atomiques $\uparrow$ de gauche à droite

8. Dans une même colonne, comment évolue le rayon atomique ?

- A. Il diminue de haut en bas
- B. Il diminue puis augmente
- C. Il reste constant
- D. Il augmente de haut en bas

9. Quelle famille chimique correspond aux éléments ns^2 , np^5 et forme X^- ?

- A. Gaz nobles
- B. Halogènes
- C. Alcalino-terreux
- D. Métaux alcalins

10. Dans quelle direction de la période l'électronégativité augmente-t-elle ?

- A. De gauche à droite
- B. De haut en bas
- C. Elle reste constante

Correction QCM :

Partie I : 1C 2B 3B 4B 5A 6D 7C 8D 9A 10B

Partie II : 1B 2B 3A 4D 5A 6B 7C 8B 9A

Partie III : 1A 2B 3C 4D 5C 6A 7B 8A 9B 10C

Partie IV : 1C 2C 3B 4C 5C 6A 7B 8D 9B 10A