

Les électrons et l'atome

- dès 1902, Gilbert N. Lewis (1875-1946) suggère que les électrons sont arrangés en couches successives à partir du noyau.
- il postule que les éléments d'un même groupe de la CP possèdent le même nombre d'électrons dans leur couche externe (propriétés similaires).
- mais où sont localisés les électrons, quelles sont leurs énergies?

⇒ différentes théories

A. Théorie de Niels Bohr (1885-1962)

- un électron qui tourne sur une orbite circulaire autour du noyau est le modèle le plus simple de l'atome d'hydrogène.
- il ne peut circuler que sur certaines orbites correspondant à des niveaux d'énergie où il est stable → l'énergie de l'électron est **quantifiée**.
- l'énergie potentielle* de l'électron de l'atome d'hydrogène sur chacune des orbites permises dépend du nombre quantique principal n

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

R : constante de Rydberg = $1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

h : constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

c : vitesse de la lumière = $2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

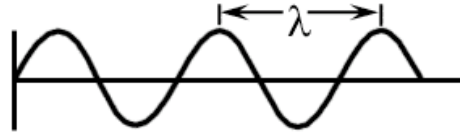
Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène permet d'expliquer son spectre d'émission et de calculer les longueurs d'onde des raies observées expérimentalement.

* énergie potentielle: énergie que possède la matière du fait de sa position ou de sa condition

B. Théorie de Louis Victor de Broglie (1892-1987)

Il propose d'associer à un électron libre de masse (m) se déplaçant à une vitesse (v) une onde de longueur d'onde (λ) définie par la relation:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$



C'est une idée révolutionnaire puisqu'elle fait le lien entre les propriétés corpusculaires de la matière (masse et vitesse) et les propriétés ondulatoires (longueur d'onde).

Dans certaines circonstances, l'électron montre des propriétés ondulatoires et dans d'autres, c'est l'aspect corpusculaire qui prévaut .

dualité onde - particule

Werner Heisenberg (1901-1976) arrive à la conclusion qu'il est impossible de connaître à la fois avec précision la position d'un électron et l'énergie qu'il possède s'il est décrit comme une onde —→ *principe d'incertitude*

Si l'on choisit d'évaluer avec une certaine précision l'énergie d'un électron dans un atome, on ne pourra calculer que la possibilité (la probabilité) de le trouver dans une région de l'espace donnée.

C. L'atome d'hydrogène selon le modèle de Erwin Schrödinger (1887-1961)

- il représente l'électron par une onde (et non comme une particule).
- le développement mathématique est complexe et difficile à résoudre même pour des cas très simples.
- les solutions sont appelées **fonctions d'onde Ψ** .

De ces fonctions d'onde, il faut retenir que:

- à chaque fonction d'onde Ψ correspond une énergie E_n .
- l'énergie d'un électron est quantifiée (seules certaines valeurs sont possibles).
- le carré de la fonction d'onde (ψ^2) est lié à la probabilité de trouver l'électron dans une région de l'espace donnée = **densité électronique**.
- la théorie de Schrödinger définit avec précision l'énergie de l'électrons. Suivant le principe d'incertitude, il n'est pas possible de le localiser avec précision. On ne peut donner qu'une probabilité de le trouver en un point donné de l'espace dans un état énergétique déterminé.
 - ➔ **orbitale**: région dans laquelle l'électron est le plus susceptible de se trouver.
- la résolution de l'équation de Schrödinger pour un électron situé dans un espace à 3 dimensions implique les 3 nombres quantiques n, l, m .

1. Éléments de mécanique quantique

1.1. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'électron n'est pas décrit comme une masse ponctuelle à laquelle on associe une trajectoire mais par une onde à laquelle est associée une fonction d'onde Ψ dont la valeur dépend des coordonnées (x, y, z) du point de l'espace considéré.

Nomenclature:

- $\Psi^2(x, y, z) = \text{densité de probabilité de présence}$ de l'électron au point (x, y, z)
- Probabilité dP de trouver l'électron dans un volume $d\tau$ centré autour du point $M_0(x_0, y_0, z_0)$:
$$dP = \Psi^2(x_0, y_0, z_0) d\tau \quad (1)$$
- La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace devant être égale à 1, la fonction d'onde Ψ devra vérifier la relation:

$$\int_{\text{espace}} \Psi^2(x_0, y_0, z_0) d\tau = 1 \quad (2) \quad \Psi \text{ est } \textit{normalisée}.$$

Remarque:

Si Ψ n'est pas réelle mais complexe, Ψ^2 est remplacée par $\Psi\Psi^*$
(Ψ^* : fonction complexe conjuguée de Ψ)

Rappels:

Si $z = x + iy$, alors le complexe conjugué de z sera $z^* = x - iy$
(avec x et y des nombres réels et $i^2 = -1$)

La fonction d'onde est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (3)$$

$\mathbf{H}$ = opérateur hamiltonien, agit sur la fonction Ψ et la transforme en une autre fonction.

E = scalaire dont la valeur est égale à l'énergie de l'électron.

La résolution de (3) consiste à rechercher les fonctions qui, une fois transformées par $\mathbf{H}$, peuvent être écrites comme le produit de la fonction de départ par un scalaire.

Les fonctions solutions de l'équation (3) sont appelées **fonctions propres** de l'opérateur $\mathbf{H}$ et les scalaires E qui leur sont associés sont appelés **valeurs propres**.

Résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher l'ensemble des couples (Ψ_i, E_i) qui satisfont les relations (2) et (3).

Dans les différents couples de solutions, on distingue:

- (Ψ_1, E_1) : **état fondamental**, correspond à la valeur de l'énergie la plus basse;
- toutes les autres solutions décrivent des **états excités**.

L'équation de Schrödinger relie l'énergie de l'électron à sa fonction d'onde.

Equation de Schrödinger

En 1926, le physicien Erwin Schrödinger propose une équation permettant de trouver la fonction d'onde de n'importe quel système:

- pour une particule de masse m se déplaçant dans un espace à une dimension avec une énergie E , l'équation de Schrödinger indépendante du temps est:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$V(x)$: énergie potentielle

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad \text{constante de Planck modifiée}$$

- pour un système à 3 dimensions:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{Laplacien}$$

On écrit en général:

$$H\Psi = E\Psi$$

contribution de Hamilton à la formulation de la mécanique au XIX^{ème} siècle

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V = \text{opérateur hamiltonien}$$

existence de dérivées dans la définition de H

dans $H\Psi = E\Psi$

- l'opérateur H agit sur Ψ
- $E\Psi$: multiplication de E par Ψ
- E : valeur propre de l'énergie
- Ψ : fonction propre du système pour cette énergie

Energie totale d'un système = $E_c + E_p$

E_c = énergie cinétique d'un corps:

- énergie que possède le corps en raison de son mouvement
- dépend de sa masse m et de sa vitesse v

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

E_p = énergie potentielle d'un corps

- énergie que possède le corps en raison de sa position
- on ne peut pas donner d'expression universelle de E_p car dépend du type d'interaction que subit le corps.

- *Énergie potentielle électrique:*

énergie entre 2 particules chargées séparées par une distance r dans le vide

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- *Énergie potentielle associée à l'action de la pesanteur:*

$$E_p = mgh$$

m : masse

g : accélération de la pesanteur $9,81 \text{ m.s}^{-2}$

h : hauteur au dessus de la surface de la Terre)

1.2. Propriétés importantes des fonctions propres

Hypothèse: H est linéaire

$$H(\lambda\Psi) = \lambda H(\Psi) \quad (4)$$

$$H(\Psi_i + \Psi_j) = H(\Psi_i) + H(\Psi_j) \quad (5)$$

1.2.1. Signe de Ψ

- Soit Ψ_i une solution normalisée de l'équation de Schrödinger associée à la valeur propre E_i .

$$H(\Psi_i) = E_i \Psi_i \quad (6) \quad \text{avec} \quad \int_{\text{espace}} \Psi^2(x, y, z) d\tau = 1 \quad (7)$$

- Soit λ un scalaire. Compte tenu des relations (4) et (6), on obtient:

$$H(\lambda\Psi_i) = \lambda H(\Psi_i) = \lambda E_i \Psi_i = E_i (\lambda\Psi_i) \quad (8)$$

- ➔ la fonction $\lambda\Psi_i$ est aussi une solution de l'équation de Schrödinger associée à la même valeur propre E_i . Cette fonction doit être normalisée:

$$\int (\lambda\Psi_i)^2 d\tau = 1 \Rightarrow \lambda^2 \int \Psi_i^2 d\tau = 1 \Rightarrow \lambda^2 = 1 \Rightarrow \lambda = \pm 1 \quad (9)$$

- ➔ il y a donc 2 solutions: Ψ_i et $-\Psi_i$ (associées à la même valeur propre E_i)

On ne peut pas attribuer de sens physique au signe global
d'une fonction propre solution.
On peut aussi bien utiliser la fonction propre Ψ_i que son opposée $-\Psi_i$.

1.2.2. Notion de recouvrement. Orthogonalité des fonctions propres

On appelle **recouvrement** de deux fonctions Ψ_i et Ψ_j l'intégrale calculée sur tout l'espace du produit de Ψ_i par Ψ_j .

On utilise la notation de Dirac:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i \Psi_j d\tau \quad \text{si } \Psi_i \text{ et } \Psi_j \text{ sont réelles} \quad (10)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad \text{si fonctions complexes}$$

On admet que le recouvrement entre deux fonctions solutions Ψ_i et Ψ_j est nul

→ les fonctions sont **orthogonales**

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad \text{si } i \neq j \quad (11)$$

D'autre part, le recouvrement d'une fonction Ψ_i avec elle même est égal à 1:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1 \quad (12)$$

L'ensemble des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien forme un jeu de fonctions **orthonormales**.

1.2.3. Solution dégénérées

Si la même valeur E est associée à deux solutions différentes Ψ_i et Ψ_j :

$$\mathbf{H}(\Psi_i) = E\Psi_i \quad (13) \quad \text{et} \quad \mathbf{H}(\Psi_j) = E\Psi_j \quad (14)$$

→ les deux solutions sont *dégénérées*

Si on applique l'opérateur hamiltonien à une combinaison linéaire de ces 2 fonctions, on obtient compte tenu de (4), (5), (13) et (14):

$$\mathbf{H}(\lambda\Psi_i + \mu\Psi_j) = \lambda\mathbf{H}(\Psi_i) + \mu\mathbf{H}(\Psi_j) = \lambda E\Psi_i + \mu E\Psi_j = E(\lambda\Psi_i + \mu\Psi_j) \quad (15)$$

Toute combinaison linéaire de deux fonctions propres dégénérées est elle aussi une fonction propre de l'hamiltonien, associée à la même valeur propre E .

2. L'atome d'hydrogène

H: constitué d'un proton et d'un électron.

- attraction coulombienne entre les 2 particules
- la résolution de l'équation de Schrödinger est possible
- elle conduit à une infinité de couple de solutions (Ψ_i, E_i).

2.1. Solutions de l'équation de Schrödinger : résultats

2.1.1. Valeurs propres

Les valeurs propres sont négatives et proportionnelles à $\frac{1}{n^2}$

où n = **nombre quantique principal** (entier positif):

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

L'énergie est donnée en eV.

(1 électron-volt est l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt: $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

Les valeurs possibles sont donc:

$$E_1 = -13,6 \quad (n = 1) \quad \text{état fondamental}$$

$$E_2 = - \frac{13,6}{4} \quad (n = 2) \quad \text{premier état excité}$$

$$E_3 = - \frac{13,6}{9} \quad (n = 3) \quad \text{deuxième état excité}$$

etc.

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne peut prendre que des valeurs bien précises. L'énergie est **quantifiée**.
Elle ne dépend que du nombre quantique principal n .

2.1.2. Nomenclature des fonctions propres

L'expression analytique des fonctions propres dépend de trois nombres quantiques:

- le nombre quantique principal n : entier positif

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

- le nombre quantique secondaire l (ou *azymuthal*) : entier positif ou nul, $< n$

$$0 \leq l < n$$

- le nombre quantique magnétique m : entier compris entre $+l$ et $-l$

$$-l \leq m \leq +l$$

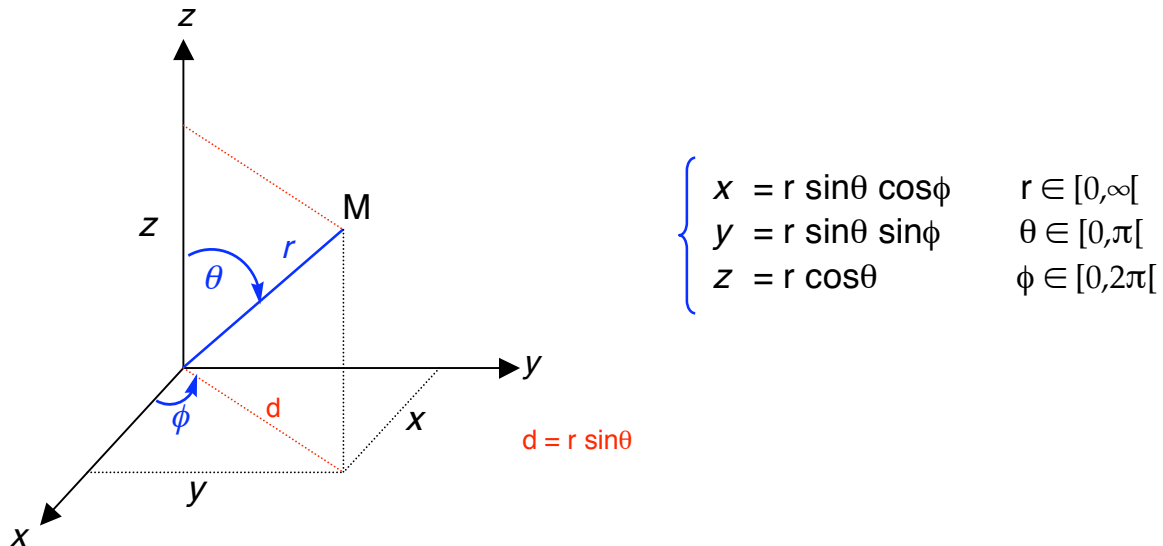
Chaque fonction propre de l'atome d'hydrogène est caractérisée par un ensemble de trois nombres quantiques (n, l, m) .

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	fonction $1s$
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	fonction $2s$
		$m = +1$	fonction $2p_{+1}$
		$m = 0$	fonction $2p_0$
		$m = -1$	fonction $2p_{-1}$
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	fonction $3s$
		$m = +1$	fonction $3p_{+1}$
		$m = 0$	fonction $3p_0$
	$l = 1$	$m = -1$	fonction $3p_{-1}$
		$m = +2$	fonction $3d_{+2}$
		$m = +1$	fonction $3d_{+1}$
	$l = 2$	$m = 0$	fonction $3d_0$
		$m = -1$	fonction $3d_{-1}$
		$m = -2$	fonction $3d_{-2}$

2.2. Description des fonctions propres

Les fonctions propres dépendent des coordonnées d'espace: $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$

Compte tenu de la symétrie sphérique de l'atome d'hydrogène, on exprime ces fonctions à l'aide des coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) :

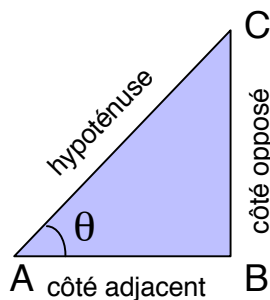


$$\Psi_{n,l,m}(x, y, z) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$R_{n,l}(r)$: partie radiale de la fonction propre, dépend de n et l .

$Y_{l,m}(\theta, \phi)$: partie angulaire de la fonction propre, dépend de l et m .

Rappels:



$$\sin \theta = \frac{BC}{AC} = \frac{\text{opposé}}{\text{hypoténuse}}$$

$$\cos \theta = \frac{AB}{AC} = \frac{\text{adjacent}}{\text{hypoténuse}}$$

$$\tan \theta = \frac{BC}{AB} = \frac{\text{opposé}}{\text{adjacent}} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta}$$

2.2.1. Fonction 1s ($n = 1, l = 0, m = 0$)

L'expression analytique de la fonction est:

$$\Psi_{1s} = \left\{ \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right\} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad a_0 : \text{rayon de Bohr} = 0,529 \text{ \AA}$$

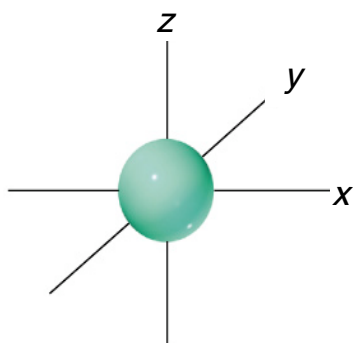
La partie angulaire est constante: $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

La partie radiale varie comme $\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$

La condition de normalisation est assurée par $\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}$

La fonction propre Ψ_{1s} est de **symétrie sphérique**

→ sa valeur en un point ne dépend que de la distance de ce point au noyau.



- est maximale pour $r = 0$
- décroît lorsque r augmente
- possède toujours le même signe

Représentations:

- un cercle centré sur le noyau (sphère)
- un signe + indique que la fonction est toujours positive $\forall r$
- une possibilité équivalente consiste à placer un signe –

(la fonction $-\Psi_{1s}$ donne la même description de l'électron que Ψ_{1s})



2.2.2. Fonction 2s ($n = 2, l = 0, m = 0$)

L'expression analytique de la fonction est:

$$\Psi_{1s} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \right\} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

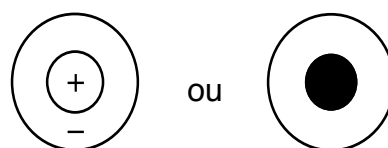
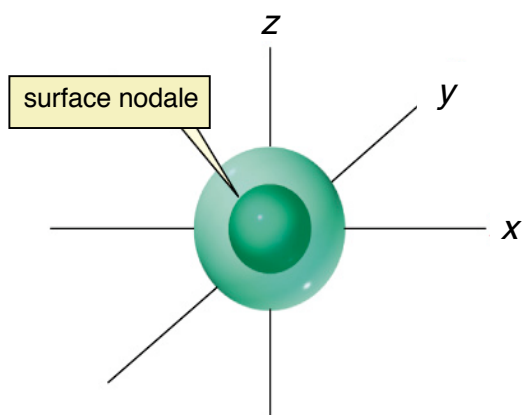
La partie angulaire est constante: $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

Cette fonction ne dépend que de r:

- tend vers 0 lorsque r tend vers l'infini ($\exp(-r)$)
- est maximale pour $r = 0$
- s'annule pour $r = 2a_0$
 - la probabilité de trouver l'électron sur une sphère de rayon $2a_0$ est nulle
 - la fonction Ψ_{2s} possède une **sphère nodale**
 - elle change de signe lorsque l'on traverse la sphère nodale.

Une surface où une fonction d'onde s'annule est appelée surface nodale.
La fonction change de signe quand on traverse la surface nodale.

Représentations:



2.2.3. Fonctions 2p ($n = 2, l = 1, m = +1, 0, -1$)

- la fonction $2p_0$ est réelle
 - les fonctions $2p_{+1}$ et $2p_{-1}$ sont complexes conjuguées l'une de l'autre
- on peut les remplacer par deux combinaisons linéaires de manière à obtenir deux nouvelles fonctions orthonormales et réelles.

→ on obtient trois fonctions réelles:

$$\Psi_{2p_x} = \left\{ \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \right\} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$$

$$\Psi_{2p_y} = \left\{ \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \right\} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$$

$$\Psi_{2p_z} = \left\{ \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \right\} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

→ on peut simplifier en transformant les coordonnées sphériques en coordonnées cartésiennes:

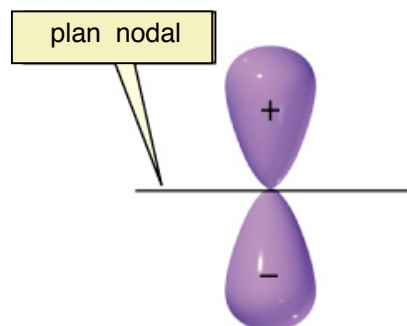
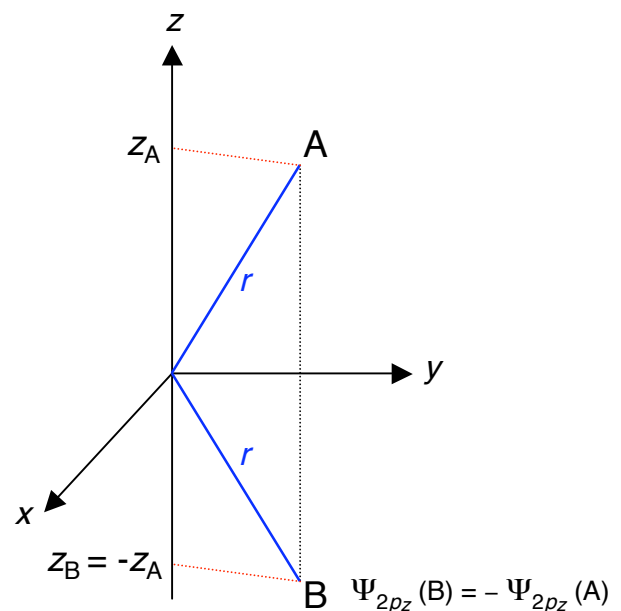
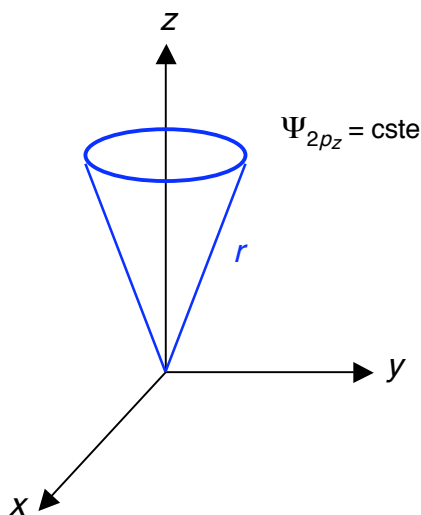
$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{2p_x} = N x \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ \Psi_{2p_y} = N y \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ \Psi_{2p_z} = N z \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \end{array} \right. \quad \text{avec } N = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^5}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

- on passe d'une fonction à l'autre en remplaçant une coordonnée cartésienne par une autre
- elles possèdent donc des propriétés géométriques semblables (l'analyse de l'une sera suffisante pour déduire les caractéristiques des autres)

Analyse de la fonction $2p_z$:

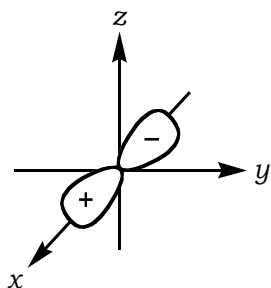
- a la même valeur pour tous les points situés à une même distance r du noyau
→ elle possède une **symétrie cylindrique** autour de l'axe Oz
(Oz axe de révolution)
- les valeurs sont opposées pour deux points A et B symétriques par rapport au plan xOy
→ **fonction antisymétrique** par rapport au plan xOy
- le plan xOy est **plan nodal** de la fonction $2p_z$ ($2p_z = 0$ pour tout point situé dans le plan xOy)

➡ cette fonction possède deux lobes: un positif et un négatif

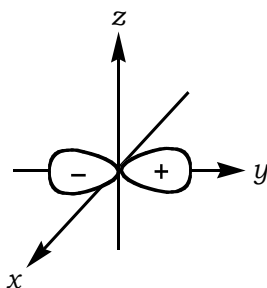


Formes des orbitales 2p

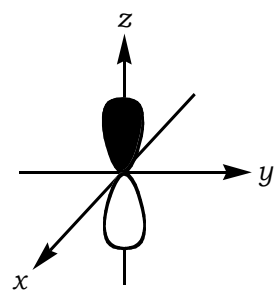
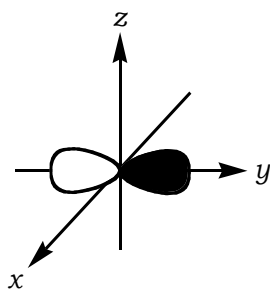
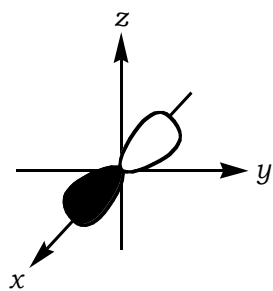
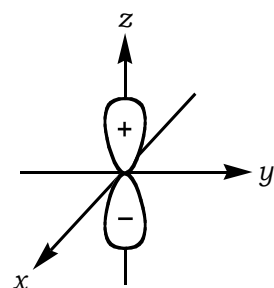
$2p_x$



$2p_y$



$2p_z$

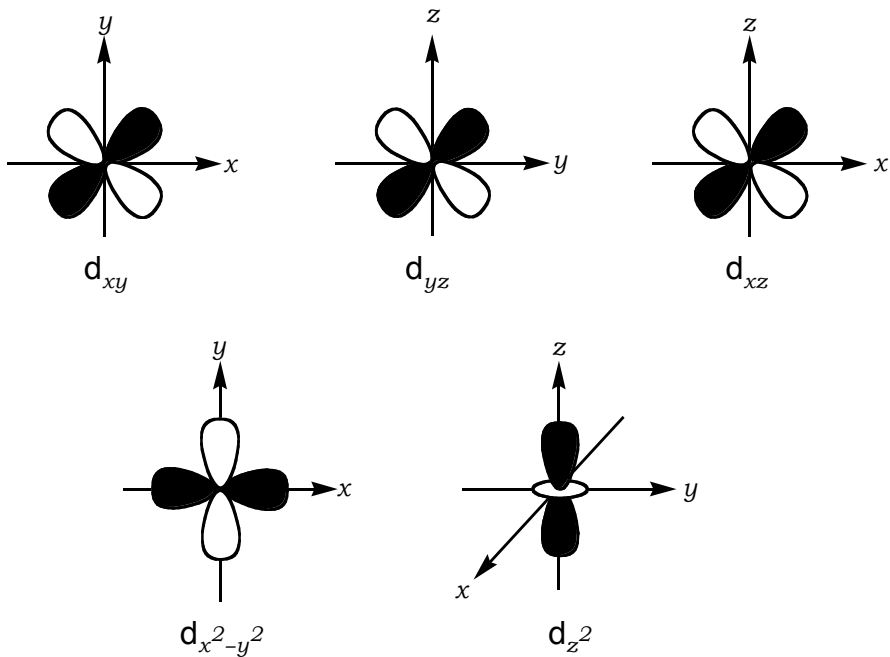
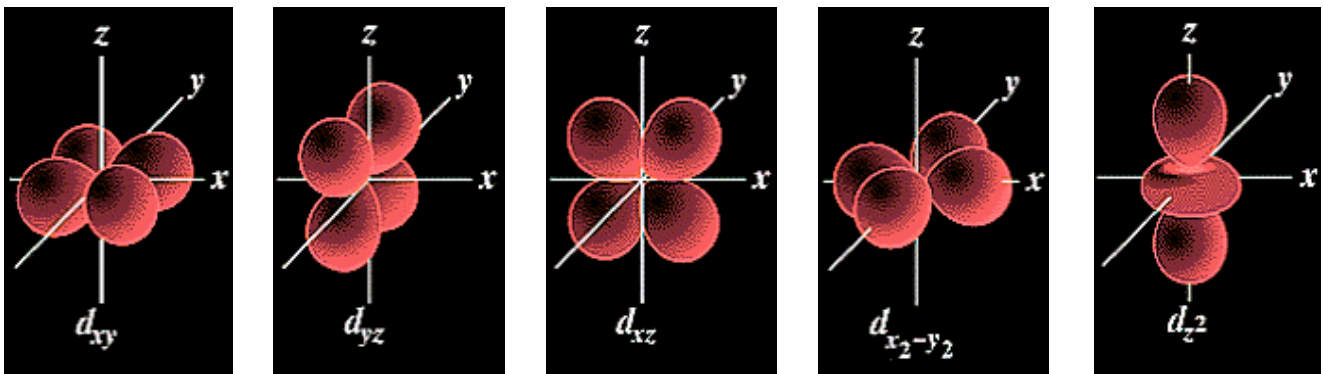


2.2.4 Orbitales d

Elles correspondent à $l = 2$ et existent à partir de $n = 3$.

Les cinq orbitales d sont de la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} = xy f(r) \\ d_{yz} = yz f(r) \\ d_{xz} = xz f(r) \\ d_{x^2-y^2} = 1/2 (x^2 - y^2) f(r) \\ d_{z^2} = A (3z^2 - r^2) f(r) \end{array} \right. \quad \text{avec } A = \frac{1}{2\sqrt{3}}$$



2.3. Spin électronique

L'électron possède un moment magnétique qui, dans un champ magnétique, ne peut prendre que deux directions: parallèle ou antiparallèle au champ.

A ces deux orientations a été associé un nombre quantique:

le nombre quantique de spin s

Il peut prendre deux valeurs: $+1/2$ ou $-1/2$

L'électron de l'atome d'hydrogène est donc caractérisé par quatre nombres quantiques: n, l, m, s

Convention:

- un électron ayant un nombre quantique de spin égal à $+1/2$ est dit α
- un électron ayant un nombre quantique de spin égal à $-1/2$ est dit β .

n	l	orbitale	m	s	nombre maximum d'électrons
1	0	s	0	$+1/2$ $-1/2$	2
2	0	s	0	$+1/2$ $-1/2$	2
	1	p	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
3	0	s	0	$+1/2$ $-1/2$	2
	1	p	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
	2	d	-2, -1, 0, +1, +2	$+1/2$ $-1/2$	10
4	0	s	0	$+1/2$ $-1/2$	2
	1	p	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
	2	d	-2, -1, 0, +1, +2	$+1/2$ $-1/2$	10
	3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$+1/2$ $-1/2$	14

3. Les atomes polyélectroniques

Il n'est pas possible de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger pour les atomes ayant plusieurs électrons.

- *apparition de termes de répulsion électronique entre électrons*
- *nécessité de faire des approximations*

3.1. Approximation orbitale

Soit e_i l'ensemble des trois coordonnées (x_i, y_i, z_i) de l'électron i .

La fonction propre décrivant l'ensemble de Z électrons est une fonction polyélectronique de la forme $\Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_Z)$.

Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger:

$$\mathbf{H} \Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_Z) = E \Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_Z)$$

La résolution exacte de cette équation étant impossible, on fait l'approximation suivante:

$$\Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_Z) \approx \chi(e_1) \chi(e_2) \chi(e_3) \dots \chi(e_Z)$$

La fonction Ψ est décrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques χ_i qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un électron.

- L'approximation orbitale consiste à écrire une fonction polyélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques.
- Dans l'atome, les fonctions monoélectroniques χ_i sont appelées **orbitales atomiques** (OA).
- Les OA sont solutions d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{h} \chi_i(e_i) = \varepsilon_i \chi_i(e_i)$$

3.2. Énergie des orbitales atomiques

Dans les atomes hydrogénoïdes (atomes ne possédant qu'un électron en interaction électrostatique avec le noyau de charge Ze (ex: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+})), l'énergie des OA ne dépend que du nombre quantique principal n (comme pour H):

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad \begin{array}{l} E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV} \\ E_{1s}(\text{He}^+) = -54,4 \text{ eV} \end{array}$$

(traduit l'interaction plus forte qui existe entre l'électron et le noyau He dont le numéro atomique est plus élevé que celui de H).

Dans les atomes polyélectroniques, l'énergie des OA dépend des nombres quantiques n et l .

- les OA ayant les mêmes valeurs n et l sont **dégénérées**.

exemple: les trois OA 2p ou les cinq OA 3d

- - un groupe d'OA dégénérées constitue **une sous-couche**.

- le terme **couche** regroupe les OA de même nombre quantique n .

exemple: la couche 2 ($n=2$) est constituée des 2 sous-couches 2s et 2p

- pour une même valeur de l , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que n est grand:

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{3s} < \dots$$

$$\epsilon_{2p} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{4p} < \dots$$

- pour une même valeur de n , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que l est grand:

$$\epsilon_{2s} (l=0) < \epsilon_{2p} (l=1)$$

$$\epsilon_{3s} (l=0) < \epsilon_{3p} (l=1) < \epsilon_{3d} (l=2)$$

—> avec ces règles, on ne sait cependant pas comment placer $2p$ par rapport à $3s$
(n augmente mais l diminue)

—> pour tous les atomes, les cinq OA les plus basses se classent suivant:

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p}$$

—> au delà de l'OA $3p$, des imbrications entre niveaux énergétiques apparaissent.
Ainsi:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, ...

3.3. Configuration électronique d'un atome

→ consiste à donner la répartition des électrons d'un atome dans les différentes sous-couches.

3.3.1. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.

Conséquences:

→ si deux électrons ont le même spin, ils doivent occuper deux OA différentes.
(de façon à avoir au moins un des nombres n , l , m différent)

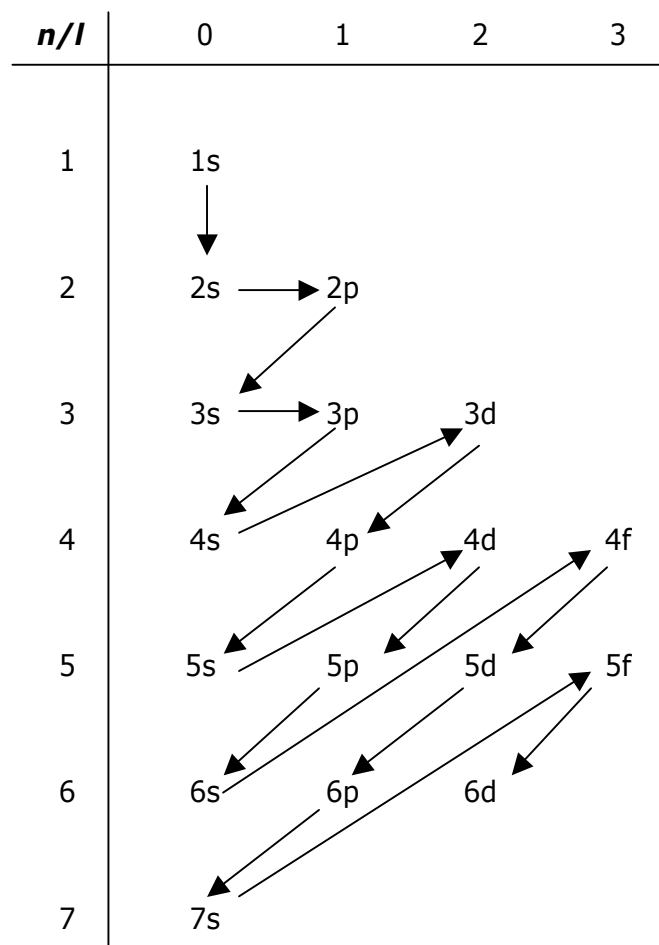
→ dans une même OA, les électrons doivent avoir des spins différents.
⇒ il y a donc au plus deux électrons par OA, avec des spins opposés.

3.3.2. Règle de Klechkowsky (remplissage des OA)

→ permet de donner la configuration électronique fondamentale des électrons d'un atome

Dans les atomes polyélectroniques, les sous-couches se remplissent par valeurs croissantes de $(n+l)$.

Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche avec la plus petite valeur de n qui se remplit en premier.



exemples:

Sodium: Na ($Z=11$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Titane: Ti ($Z=22$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ou [Ar] $4s^2 3d^2$

Anomalies:

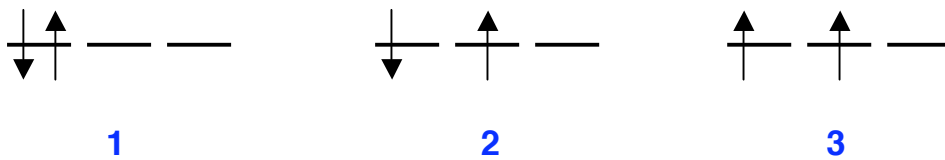
- Vanadium (Z=23) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$
- Chrome (Z=24) : $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ (et non pas $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$)
 - Dans le cas $4s^1 3d^5$, la sous-couche 3d est à moitié remplie et donc particulièrement stabilisée par rapport à la couche 4s.
- Nickel (Z=28) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$
- Cuivre (Z=29) : $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ (et non pas $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$)
 - Une stabilisation est également observée lorsqu'une sous-couche d est entièrement remplie .

3.3.3. Règle de Hund

Lorsque plusieurs électrons occupent des OA dégénérées, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal.

Exemple:

- les trois OA 2p de l'atome de carbone sont équivalentes.
- on peut envisager trois types de répartitions pour les électrons:



1: défavorable: 2 électrons occupent la même orbitale -> forte répulsion électrostatique

2 et **3**: - plus favorables

- la plus grande stabilité de **3** est d'origine purement quantique

- la différence d'énergie entre ces 2 configurations (spins // ou spins opposés)

→ énergie d'échange

3.3.4. Diamagnétisme, paramagnétisme

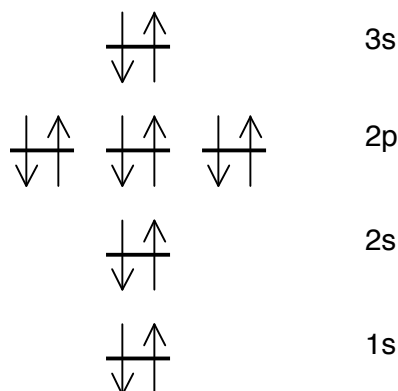
Lorsque tous les électrons d'un atome sont appariés, les moments de spins se compensent. L'atome ne possède pas de moment de spin intrinsèque.

→ l'atome est **diamagnétique**

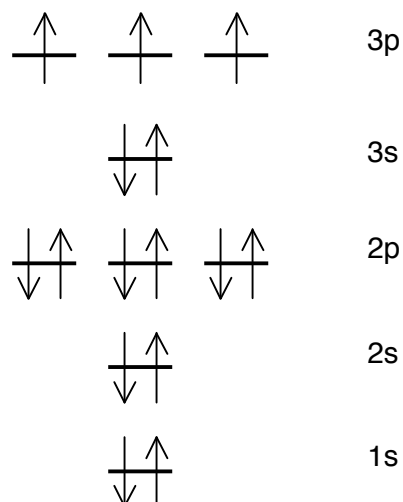
Lorsque tous les électrons d'un atome ne sont pas appariés, le moment magnétique total est différent de zéro.

→ l'atome est **paramagnétique**

Exemple:



Magnésium (Z = 12)



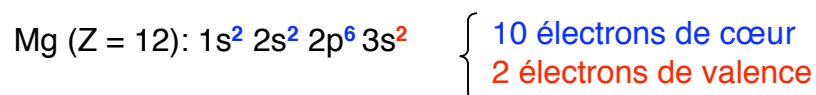
Phosphore (Z = 15)

3.3.5. Electrons de cœur, électrons de valence

La configuration électronique d'un atome donne la répartition des électrons dans les différentes OA.

Il faut cependant distinguer les électrons qui occupent les OA d'énergies les plus basses (**électrons de cœur**) de ceux qui occupent les OA d'énergies les plus hautes (**électrons de valence**).

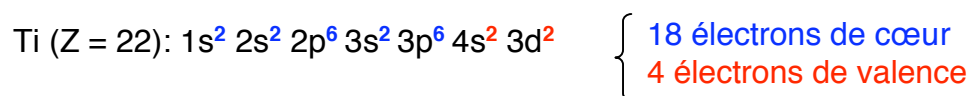
Le plus souvent, les électrons de valence sont ceux qui ont le nombre quantique principal le plus grand.



Les électrons de valence sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

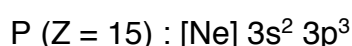
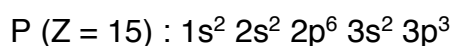
Remarque:

Pour les éléments de transition pour lesquels les OA nd et $(n+1)s$ sont d'énergie voisine, tous les électrons occupant ces orbitales doivent être considérés comme électrons de cœur.



Notation:

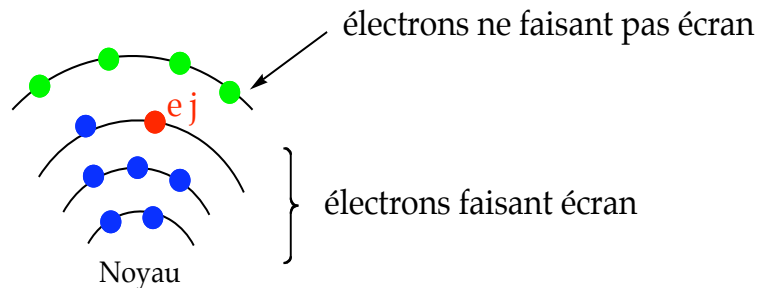
Dans la configuration électronique, on remplace souvent l'ensemble des électrons de cœur par le symbole du gaz rare qui possède ce nombre d'électrons.



3.3.6. Notion d'écran

- Les électrons de cœur occupent les OA les plus basses en énergie:
ces OA sont plus contractées, leur densité électronique est proche du noyau.
- Les électrons de valence occupent les OA les plus hautes en d'énergies:
ces OA sont plus diffuses.

- les électrons de valence sont donc séparés du noyau par les électrons de cœur
- l'attraction exercée par le noyau sur les électrons de valence est fortement diminuée par la présence des électrons situés dans les couches inférieures.



- tout se passe comme si les électrons situés soit sur la couche de l'électron j , soit sur une couche inférieure, jouaient **un rôle d'écran** en minimisant l'attraction exercée par le noyau sur l'électron j .
- c'est comme s'ils interagissaient avec un noyau ayant une charge inférieure à Z . Cette **charge effective**, notée Z^* , est donnée par:

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

où σ est la **constante d'écran** et représente l'effet moyen exercé par les autres électrons.

Calcul de la charge effective Z^*

☐ on sépare les orbitales atomiques en plusieurs groupes:

$1s / 2s, 2p / 3s, 3p / 3d / 4s, 4p / 4d / 4f / 5s, 5p / \dots$

☐ la **constante d'écran σ** associée à un électron résulte de l'effet d'écran:

- exercé par les autres électrons occupant les OA du même groupe (**écranage faible**)
- exercé par les électrons occupant les OA situées dans les groupes inférieurs (**écranage fort**)

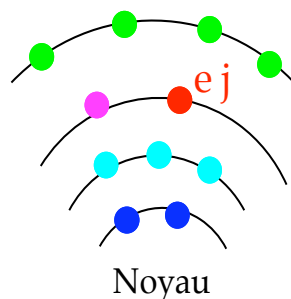
$$\sigma = \sum \sigma_i$$

avec σ_i obéissant aux règles suivantes:

➤ pour un électron 1s, l'écranage dû à l'autre électron 1s vaut 0.31

➤ pour un électron occupant une OA **ns** ou **np**, l'écranage dû à un autre électron situé dans une OA de nombre quantique principal **n'** est:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_i = 0 \text{ si } n' > n \text{ (écranage nul)} \\ \sigma_i = 0,35 \text{ si } n' = n \text{ (écranage faible)} \\ \sigma_i = 0,85 \text{ si } n' = n-1 \text{ (écranage fort)} \\ \sigma_i = 1 \text{ si } n' < n-1 \text{ (écranage total)} \end{array} \right.$$



➤ pour un électron occupant une OA **nd** ou **nf**, l'écranage vaut:

- * 0,35 pour un électron du même groupe
- * 1 pour tous les autres

Ainsi:

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	-	-	0,31	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

Exemple de calcul de la charge effective Z^*

P ($Z=15$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Selon Slater, 3 groupes d'électrons sont à considérer:

- 2 électrons 1s
- 8 électrons 2s2p
- 5 électrons 3s3p

- électrons 1s : *1 électron 1s est écranté par l'autre électron 1s*

$$\sigma_{1s} = 1 \times 0,31 = 0,31$$

- électrons 2s2p : *1 électron 2s2p est écranté par 7 électrons 2s2p et deux électrons 1s*

$$\sigma_{2s2p} = (7 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 4,15$$

- électrons 3s3p : *1 électron 3s3p est écranté par 4 électrons 3s3p, 8 électrons 2s2p et deux électrons 1s*

$$\sigma_{3s3p} = (4 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 10,2$$

Les charges effectives Z^* ressenties par les différents électrons sont donc:

$$Z^*_{1s} = 15 - 0,31 = 14,69$$

$$Z^*_{2s2p} = 15 - 4,15 = 10,85$$

$$Z^*_{3s3p} = 15 - 10,2 = 4,8$$

La charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence est beaucoup plus faible que celle ressentie par les électrons de cœur.

3.3.7. Energie des orbitales – Energie de l'atome

Dans l'approximation de Slater, l'énergie E d'un atome est égale à la somme des énergies E_i des électrons des différents groupes :

$$E = \sum_{i=1}^m n_i E_i$$

L'énergie E_i de l'électron d'un groupe d'électrons de nombre quantique principal n est égale à l'énergie de l'ion hydrogénoïde dans laquelle on remplace Z par Z^* :

$$E_i(eV) = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

(-13,6 eV représente l'énergie de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène)

Pour améliorer la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, Slater a introduit la notion de nombre quantique apparent n^* .

On utilise alors préférentiellement la relation suivante :

$$E_i(eV) = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

avec:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

3.3.8. Rayon des orbitales, rayon atomique

Valeur approchée du rayon d'une orbitale:

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0 \quad a_0 = \text{rayon de Bohr} = 52,9 \text{ pm}$$

ρ dépend: - de la charge effective Z^* ressentie par l'électron
- du nombre quantique principal n associé à l'orbitale

ρ correspond à la distance pour laquelle la densité de probabilité radiale associée aux électrons les plus externes est maximale.

- l'orbitale est d'autant plus contractée (ρ petit) que Z^* est grand et n est petit.
- dans un atome, le rayon des orbitales augmente lorsque l'on passe des orbitales internes aux orbitales externes

exemple: Phosphore (Z=15) $\rho_{1s} = 3,6 \text{ pm}$
 $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 19,6 \text{ pm}$
 $\rho_{3s} = \rho_{3p} = 99,5 \text{ pm}$

- les OA de valence sont beaucoup plus diffuses que les OA de cœur;
- les électrons de valence sont donc les plus éloignés du noyau.

Le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que celui des orbitales de cœur.

Le rayon des orbitales de valence donne une estimation de la « taille » d'un atome:

- il représente la distance la plus probable pour les électrons les plus externes;
- on l'appelle **rayon atomique**.

4. Relations avec les propriétés expérimentales

4.1. Energie d'ionisation

C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher l'électron de plus faible énergie à un atome ou à un ion.



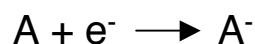
$$E_{\text{ionisation}} = E_{\text{totale}}(A^+) - E_{\text{totale}}(A)$$

- ♦ cette énergie est toujours positive;
- ♦ elle correspond au départ d'un électron de la dernière sous-couche occupée;
- ♦ pour les éléments de transition, il y a réorganisation électronique et tout se passe comme si un électron de la sous-couche $(n+1)s$ avait été arraché (et non pas un électron de la sous-couche nd):



4.2. Affinité électronique

L'affinité électronique mesure la capacité d'un atome à accepter un électron supplémentaire.



Dans la pratique, on quantifie cette propriété en écrivant la réaction en sens inverse:



$$\text{Affinité électronique} = E_{\text{totale}}(A) - E_{\text{totale}}(A^-)$$

Si l'affinité électronique est > 0 : l'anion est plus stable que l'atome neutre.

4.3. Echelles d'électronégativité

Échelle de Mulliken : proportionnelle à EI et AE

$$\chi_M(A) = k_M [E_{\text{ionisation}}(A) + E_{\text{affinité}}(A)]$$

Échelle de Allred-Rochow: basée sur la charge effective du noyau

$$\chi_{AR}(A) = k_{AR} \frac{Z^*}{r^2} + Cte \quad r = \text{rayon de covalence de l'atome A.}$$

Échelle de Pauling: reliée à l'excès d'énergie gagné lors de la formation d'une liaison covalente A-B

$$[\chi_P(A) - \chi_P(B)]^2 \propto (D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \times D_{BB}})$$

avec D_{AB} = énergie de dissociation d'une molécule A-B

$\chi_F = 4$ (état de référence)

➡ la plus couramment utilisée

Rayon de covalence

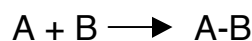
déterminé: - de manière expérimentale

- à partir des longueurs de liaison dans des molécules où l'atome est lié
(exemple: r_{Cl} à partir de la distance $d_{\text{Cl-Cl}}$)

$$d_{AB} = r_A + r_B - 9|\chi_A - \chi_B| \quad \text{avec les distances en pm}$$

longueur liaison covalente rayons covalents

Energie de liaison



L' **énergie de liaison** (ou **enthalpie de liaison**) est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison entre deux atomes.

Elle est définie comme la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir **des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atm.**

- ♦ elle s'exprime en J.mol^{-1}
(formation d'une mole de liaison à partir d'une mole de chacun des atomes qui se lie)
- ♦ elle est toujours négative car la formation d'une liaison est toujours exothermique
- ♦ il lui correspond l'énergie de dissociation ou rupture de liaison qui est de signe opposé.
(l'enthalpie de dissociation toujours positive)

Les énergies de liaison sont élevées (ex: $E_{\text{H}_2} = -434 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{\text{N}_2} = -940 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Exemple:

L'énergie de la liaison H-Cl est l'enthalpie de la réaction:



Cette énergie est différente de l'**enthalpie standard de formation** de HCl ($\Delta_f H^\circ_{\text{HCl}}$) qui est définie par rapport aux corps simples H_2 et Cl_2 ($\Delta_f H^\circ_{\text{HCl}} = -92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

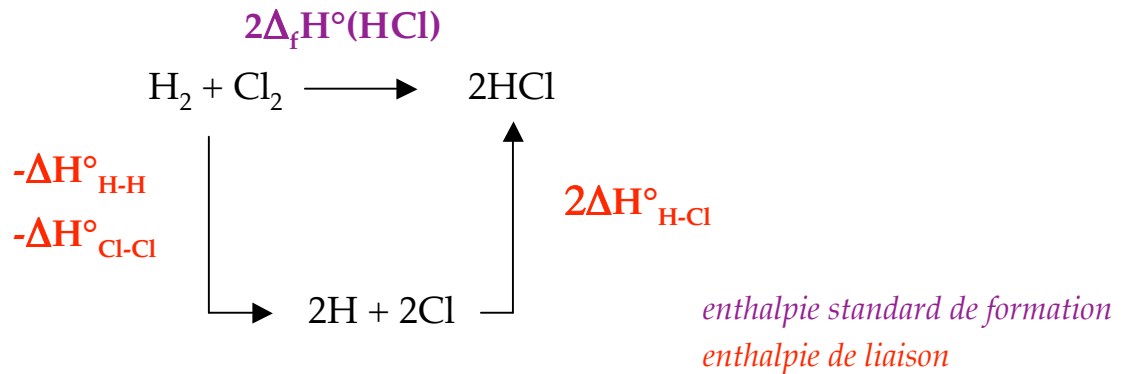
Rappels:

L'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) d'un corps composé est l'enthalpie de la réaction par laquelle il s'en forme une mole dans l'état standard à partir de corps simples exclusivement, pris dans l'état standard.

Corps simples: constitués d'un seul élément (atomes indépendants (Ne, Ar) ou molécules (O_2 , O_3 , S_8)).

Corps composés: constitués de l'association d'éléments différents (H_2O , NH_3 ,...)

Le diagramme suivant associe les deux façons de passer de ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$) à (2HCl) et situe l'une par rapport à l'autre ces deux enthalpies ainsi que les enthalpies de liaison H-H et Cl-Cl.



On peut donc écrire:

$$2\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = 2\Delta H^\circ_{\text{H-Cl}} - (\Delta H^\circ_{\text{H-H}} + \Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}})$$

soit

$$\Delta_f H^\circ(\text{AB}) = \Delta H^\circ_{\text{A-B}} - 0,5 \times (\Delta H^\circ_{\text{A}_2} + \Delta H^\circ_{\text{B}_2}) \quad (1)$$

application numérique: pour HCl: $(-92,3) = (-431) - 0,5 \times (-432 - 242)$

On peut relier l'équation (1) aux électronégativités des atomes A et B:

$$\Delta H^\circ_{\text{A-B}} = 0.5 \times (\Delta H^\circ_{\text{A}_2} + \Delta H^\circ_{\text{B}_2}) - k_p(\chi_B - \chi_A)^2 \quad (2)$$

= **énergie de la liaison AB** ou **enthalpie de liaison**

avec $k_p = 1$ si les énergies sont en eV

= 23,08 si les énergies sont en kcal.mol⁻¹

= 96,485 si les énergies sont en kJ.mol⁻¹