

Chapitre Q1

MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonctions d'onde électroniques Ψ de l'atome d'hydrogène. Nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ, m_s . Énergie et rayon associés à une fonction d'onde.	Interpréter $ \Psi ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et la relier à la densité de charge. Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une fonction d'onde en fonction du nombre quantique principal.
Orbitales des atomes polyélectroniques, représentation schématique. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Dessiner l'allure des orbitales atomiques s et p . Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
Notion qualitative de charge effective. Électronégativité. Rayon d'une orbitale atomique, polarisabilité.	Relier qualitativement le rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective. Relier qualitativement l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité de l'atome. Relier qualitativement le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

Pré-requis :

- ▷ Classification périodique (PCSI).

Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : extrêmement souvent.

- * 2024 : CCINP et e3a.
- * 2023 : CCINP, Centrale et X-ENS A.

* 2022 : Mines-Ponts, X-ENS A et e3a.

 À l'oral : souvent.

Apparu durant l'Antiquité, le concept d'atome (du grec *átomos*, « insécable ») comme plus petite unité de la matière, a été décrit jusqu'au XIX^{ème} siècle, avant de s'imposer au début du XX^{ème}.

En 1911, le physicien RUTHERFORD découvre que l'atome est principalement constitué de vide, avec en son centre un noyau, et propose un modèle dit « planétaire » : les électrons graviteraient autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Une adaptation de ce modèle par BOHR, restreignant les électrons à des orbites bien précises, permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, mais pas des atomes polyélectroniques. Il faudra attendre la naissance de la mécanique quantique (avec notamment l'équation de SCHRÖDINGER en 1925) pour obtenir une description de l'atome qui permette d'expliquer tous ces phénomènes, c'est le **modèle quantique de l'atome**.



Erwin SCHRÖDINGER
(1887-1961)

Plan du cours

I. Rappels sur l'atome	4
I.1 Composition de l'atome	4
I.2 Atome et élément	5
I.3 Interaction lumière-matière	5
I.3.a Absorption et émission de rayons lumineux	5
I.3.b Spectre d'émission de l'hydrogène et diagramme d'énergie	7
II. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes	9
II.1 Équation de SCHRÖDINGER et fonction d'onde électronique	9
II.2 Nombres quantiques	12
II.3 Spin de l'électron	13
II.4 Bilan	14
III. Atomes polyélectroniques	14
III.1 Approximation orbitale	14
III.2 Configuration électronique à l'état fondamental	15
III.2.a Établir la configuration électronique à l'état fondamental	15
III.2.b Électrons de cœur, électrons de valence	19
III.2.c États excités	20
III.3 Utilisation de la classification périodique des éléments	20
IV. Évolution de quelques propriétés	23
IV.1 Évolution de n	23
IV.2 Évolution de la charge effective	23
IV.3 Taille des atomes et des ions	23
IV.4 Électronégativité	25
Méthodes	27
Synthèse	28

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE		18	
1	2	13	14
1 1.0079 H HYDROGÈNE	2 4.0026 He HÉLIUM	5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE
3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM	7 5 10.811 B BORE	8 15.999 O OXYGÈNE
11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM	13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM
19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE
37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON
55 132.91 Cs CÉSIMUM	56 137.33 Ba BARYUM	19 63.546 Zn ZINC	20 78.96 Br BROME
87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	21 65.39 Ga GALLIUM	22 79.904 Kr KRYPTON
		23 69.723 Ge GERMANIUM	24 78.96 Se SÉLÉNIUM
		25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 79.904 Br BROME
		26 55.845 Fe FER	27 78.96 Se SÉLÉNIUM
		27 58.933 Co COBALT	28 78.96 Br BROME
		28 58.693 Ni NICKEL	29 78.96 Br BROME
		29 63.546 Cu CUIVRE	30 78.96 Br BROME
		30 65.39 Zn ZINC	31 78.96 Br BROME
		31 69.723 Ga GALLIUM	32 78.96 Br BROME
		32 72.64 Ge GERMANIUM	33 78.96 Br BROME
		33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Br BROME
		34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 78.96 Br BROME
		35 75.94 Mo MOLYBDÈNE	36 78.96 Br BROME
		36 78.96 Tc TECHNÉTIUM	37 78.96 Br BROME
		37 88.906 Ru RUTHÉNIUM	38 78.96 Br BROME
		38 87.62 Rh RHODIUM	39 78.96 Br BROME
		39 88.906 Pd PALLADIUM	40 78.96 Br BROME
		40 91.224 Ag ARGENT	41 78.96 Br BROME
		41 92.906 Cd CADMIUM	42 78.96 Br BROME
		42 95.94 In INDIUM	43 78.96 Br BROME
		43 98 Sb ANTIMOINE	44 78.96 Br BROME
		44 101.07 Te TELLURE	45 78.96 Br BROME
		45 102.91 I IODE	46 78.96 Br BROME
		46 106.42 Xe XÉNON	47 78.96 Br BROME
		47 107.87 Cs CÉSIMUM	48 78.96 Br BROME
		48 112.41 Ba BARYUM	49 78.96 Br BROME
		49 114.82 Pb PLOMB	50 78.96 Br BROME
		50 118.71 Bi BISMUTH	51 78.96 Br BROME
		51 121.76 Po POLONIUM	52 78.96 Br BROME
		52 207.2 At ASTATE	53 78.96 Br BROME
		53 208.98 Rn RADON	54 78.96 Br BROME
		54 200.59 Fr FRANCIUM	55 78.96 Br BROME
		55 204.38 Ac ACTINIDE	56 78.96 Br BROME
		56 207.2 Th THORIUM	57 78.96 Br BROME
		57 208.98 Pa PROTACTINIUM	58 78.96 Br BROME
		58 209 U URANIUM	59 78.96 Br BROME
		59 209 Np NEPTUNIUM	60 78.96 Br BROME
		60 209 Pu PLUTONIUM	61 78.96 Br BROME
		61 209 Am AMÉRICIUM	62 78.96 Br BROME
		62 209 Cm CURIUM	63 78.96 Br BROME
		63 209 Bk BERKÉLIUM	64 78.96 Br BROME
		64 209 Cf CALIFORNIUM	65 78.96 Br BROME
		65 209 Es EINSTEINIUM	66 78.96 Br BROME
		66 209 Fm FERMIUM	67 78.96 Br BROME
		67 209 Mn MANGANÈSE	68 78.96 Br BROME
		68 209 Ni NICKEL	69 78.96 Br BROME
		69 209 Cu CUIVRE	70 78.96 Br BROME
		70 209 Zn ZINC	71 78.96 Br BROME
		71 209 Ga GALLIUM	72 78.96 Br BROME
		72 209 Ge GERMANIUM	73 78.96 Br BROME
		73 209 As ARSENIC	74 78.96 Br BROME
		74 209 Se SÉLÉNIUM	75 78.96 Br BROME
		75 209 Br BROME	76 78.96 Br BROME
		76 209 Kr KRYPTON	77 78.96 Br BROME
		77 209 Rb RUBIDIUM	78 78.96 Br BROME
		78 209 Sr STRONTIUM	79 78.96 Br BROME
		79 209 Y YTRIUM	80 78.96 Br BROME
		80 209 Zr ZIRCONIUM	81 78.96 Br BROME
		81 209 Nb NIOBIUM	82 78.96 Br BROME
		82 209 Mo MOLYBDÈNE	83 78.96 Br BROME
		83 209 Tc TECHNÉTIUM	84 78.96 Br BROME
		84 209 Ru RUTHÉNIUM	85 78.96 Br BROME
		85 209 Rh RHODIUM	86 78.96 Br BROME
		86 209 Pd PALLADIUM	87 78.96 Br BROME
		87 209 Ag ARGENT	88 78.96 Br BROME
		88 209 Cd CADMIUM	89-103 Actinides
		89 209 In INDIUM	
		90 209 Sn ÉTAIN	
		91 209 Sb ANTIMOINE	
		92 209 Te TELLURE	
		93 209 I IODE	
		94 209 Xe XÉNON	
		95 209 Cs CÉSIMUM	
		96 209 Ba BARYUM	
		97 209 Pb PLOMB	
		98 209 Bi BISMUTH	
		99 209 Po POLONIUM	
		100 209 At ASTATE	
		101 209 Rn RADON	

Lanthanides

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASEODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTÉRIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Actinides

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------

I. Rappels sur l'atome

I.1 Composition de l'atome

Un **atome** est composé de deux sous-ensembles aux propriétés radicalement différentes :

- le **noyau**;
- le cortège d'**électrons**.

Définition : noyau

Le **noyau** d'un atome contient un nombre A de **nucléons** :

- Z **protons** chargés positivement
- N **neutrons** neutres.

Un noyau est noté A_ZX . A est le **nombre de masse**, Z le **nombre de charges** et ils sont reliés par la relation :

$$A = Z + N$$

☞ **Remarque** : la notation A_ZX peut être prolongée aux neutrons (1_0n), protons (1_1p) et électrons (${}^0_{-1}e$).

Application 1

🔗 Préciser la composition de l'atome d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$.

La majeure partie (> 99 %) de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau.

particule	masse / kg	charge / C
neutron	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
proton	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$
électron	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$

L'extension spatiale de l'atome est radicalement différente de celle de son noyau.

taille caractéristique d'un atome	taille caractéristique d'un noyau
10^{-10} m	10^{-15} m

☞ **Remarque** : si le noyau était un grain de sable au milieu d'un terrain de football, l'atome correspondant aurait la dimension du terrain en entier...

I.2 Atome et élément

Un atome est défini par son **nombre de protons** (Z) et son **nombre de neutrons** ($N = A - Z$). Cependant, l'expérience montre que seul le nombre de protons influe significativement sur les propriétés chimiques des atomes, d'où la définition d'un **élément**.

Définition : élément

Un **élément** est l'ensemble des atomes qui possèdent le même nombre de protons (même Z), le nombre de neutrons pouvant varier. C'est donc la **donnée de Z** .

Définition : isotope

Des **isotopes** sont des atomes qui possèdent le **même nombre de protons** (même Z) mais des **nombre de neutrons différents** (A différents).

Application 2

➤ Donner la composition des atomes d'uranium ${}_{92}^{238}\text{U}$ et ${}_{92}^{235}\text{U}$.

.....
.....
| **Remarque** : deux isotopes ont approximativement la même réactivité chimique.

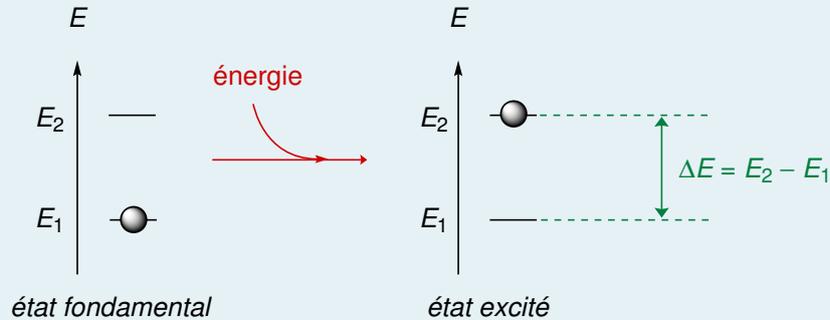
I.3 Interaction lumière-matière

I.3.a Absorption et émission de rayons lumineux

La vision ondulatoire de la lumière ne permet pas de comprendre certains résultats (effet photoélectrique par exemple). En 1905, Albert EINSTEIN propose de considérer la lumière comme un ensemble de « **paquets d'énergie** » appelés **photons**. Ce photon, de masse nulle, transporte de l'énergie. Grâce à son transport, il peut permettre le phénomène d'absorption lumineuse.

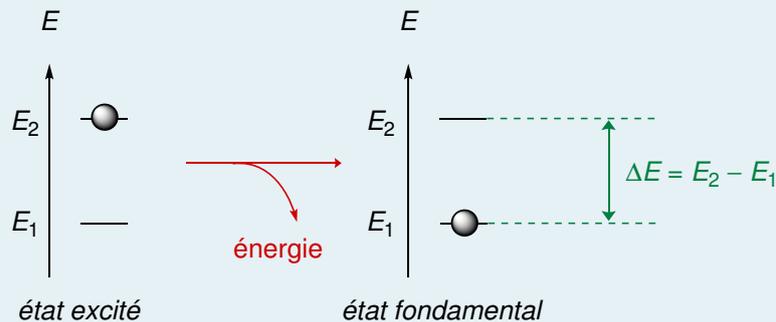
Définition : absorption lumineuse

Un atome peut passer de son état de plus basse énergie (appelé **état fondamental**) à un état de plus haute énergie (appelé **état excité**) en **recevant un photon**. C'est le phénomène d'**absorption lumineuse**.



Définition : émission lumineuse

Un atome peut passer d'un état de haute énergie (appelé **état excité**) à son état de plus basse énergie (appelé **état fondamental**) en **émittant un photon**. C'est le phénomène d'**émission lumineuse**.



Propriété : relation de Planck-Einstein (rappel)

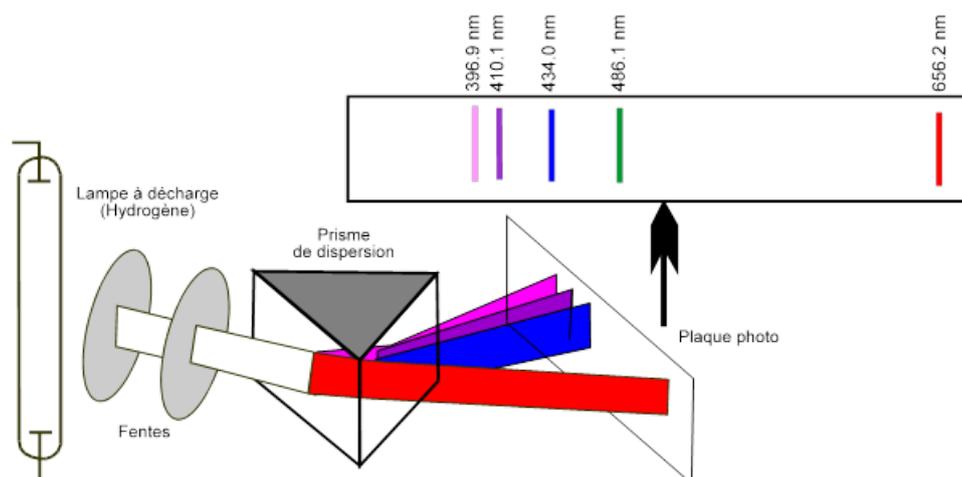
La **dualité onde-corpuscule** se traduit par la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\Delta \mathcal{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- $\Delta \mathcal{E}$ l'écart énergétique entre les deux niveaux de la transition (en J) ;
- $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de PLANCK ;
- ν la fréquence de l'onde électromagnétique absorbée ou émise (en Hz ou s^{-1}) ;
- $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ la célérité de la lumière dans le vide ;
- λ la longueur d'onde de l'onde électromagnétique absorbée ou émise (en m).

I.3.b Spectre d'émission de l'hydrogène et diagramme d'énergie

Expérience : du dihydrogène gazeux est enfermé dans un tube soumis à une décharge électrique. Les radiations lumineuses émises par le tube sont enregistrées et on trace le spectre d'émission de l'hydrogène. On observe que le spectre d'émission de l'hydrogène n'est pas continu, c'est un **spectre de raies**.



Seuls certains niveaux d'énergie sont accessibles aux électrons de l'atome. On parle de **niveaux d'énergie quantifiés**.

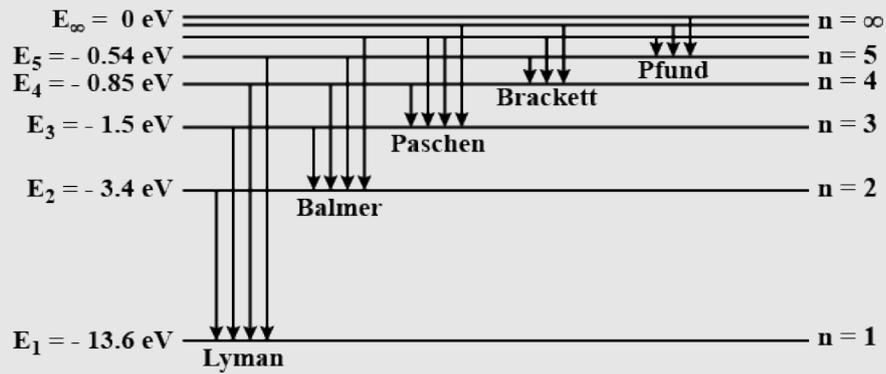
Les longueurs d'onde associées aux raies d'émission ou d'absorption de l'hydrogène peuvent se retrouver par la relation de RYDBERG :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } p > n > 0$$

$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ la constante de RYDBERG.

Au sein du spectre de l'hydrogène, on définit différentes **séries de raies spectrales**, en fonction du **niveau d'arrivée** n de l'émission.

- $p > 1 \rightarrow n = 1$: série de LYMAN
- $p > 2 \rightarrow n = 2$: série de BALMER
- $p > 3 \rightarrow n = 3$: série de PASCHEN
- $p > 4 \rightarrow n = 4$: série de BRACKETT



Energy level diagram for hydrogen atom

Il est possible de représenter de façon plus simple le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène :

Conséquence : quantification de l'énergie

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est **quantifiée**. Elle ne peut prendre **que certaines valeurs** qui sont données par la relation suivantes :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV}$$

avec $n \in \mathbb{N}$ le niveau d'énergie considéré.

✍ Application 3 : transitions pour l'atome d'hydrogène

1. Calculer la longueur d'onde λ du rayonnement émis lors de la désexcitation d'un atome d'hydrogène du niveau $n = 7$ vers le niveau $n = 2$. À quel domaine du spectre électromagnétique ce rayonnement appartient-il? Quelle est la fréquence du photon correspondant?
2. Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène à l'état fondamental pour s'ioniser.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

II. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes

La mécanique quantique s'applique aux particules de masses très faibles. À l'échelle submicroscopique, il existe des grandeurs dont la détermination simultanée n'est pas possible, par exemple la vitesse et la position.

II.1 Équation de Schrödinger et fonction d'onde électronique

La fonction d'onde, notée $\Psi(x, y, z)$ est une fonction qui décrit le comportement d'un électron situé au point $M(x, y, z)$. Elle n'a **pas de sens physique** (elle n'est pas observable). En revanche, son carré est une **grandeur observable** et représente la **probabilité de présence** d'une particule en un point donné de l'espace.

Définition : fonction d'onde

La **fonction d'onde** $\Psi(r, \theta, \varphi)$ est une fonction complexe des coordonnées de l'espace telle que :

$$dP = \Psi^2 dV$$

où dV est le volume élémentaire, dP la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV .

Ψ^2 est donc la densité de probabilité de présence de l'électron (en m^{-3}).

La probabilité de trouver l'électron dans un volume fini V est donnée par l'intégrale de la probabilité de présence élémentaire :

.....

On en déduit une condition dite « de normalisation » qui traduit la certitude de trouver l'électron quelque part dans tout l'espace.

Conséquence : condition de normalisation

La fonction d'onde respecte la **condition de normalisation** :

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

Application 4 : normalisation d'une fonction d'onde

Soit la fonction d'onde $\Psi = Ne^{-\frac{r}{a_0}}$ (a_0 est une constante et N un coefficient de normalisation) décrivant un électron dans un système mono-électronique.

➤ Calculer N .

Donnée : $\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax) dx = \frac{2}{a^3}$

.....
.....
.....
.....
.....

.....

.....

Les couples $(\Psi_i(r, \theta, \varphi), \mathcal{E}_i)$ que présente un système donnée vérifient l'équation de SCHRÖDINGER. Cette équation sera vue en détail dans le cours de physique de PC. Cette équation permet d'accéder à l'énergie qui est associée à une fonction d'onde. Sa résolution pose des problèmes souvent insolubles...

Équation de SCHRÖDINGER simplifiée :

.....

Avec H l'opérateur hamiltonien, il décrit la somme des énergies cinétiques et potentielles du système.

La résolution analytique de cette équation est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène ainsi que des ions hydrogénoïdes (ions ne possédant qu'un seul électron). Ses solutions sont appelés **orbitales atomiques** (OA). Ces orbitales atomiques décrivent les régions de l'espace où l'électron a la plus forte probabilité de se trouver. Chacune d'elle est décrite par :

- une **couche** (K, L, M, ...);
- une **sous-couche** (s, p, d, f, \dots).

Définition : représentation des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques s et p ont respectivement la forme d'une sphère et d'un double lobe.

OA de type s :

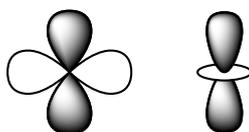


OA de type p :



🗨 **Remarque** : les OA de type p présentent un plan sur lequel la valeur de la fonction d'onde est nulle. Ce plan est appelé **plan nodal** (cf. chapitre Q2).

Les orbitales de type d ont les formes suivantes :



II.2 Nombres quantiques

En fonction de l'orbitale atomique qui le décrit, l'électron est décrit par un **quadruplet** de nombres quantiques.

Définition : nombre quantique principal

Le **nombre quantique principal**, noté $n \in \mathbb{N}$, définit la **couche électronique** dans laquelle se trouve l'électron.

n	1	2	3	4	...
couche	K	L	M	N	...

Plus le nombre quantique principal n est grand, plus l'électron a une forte probabilité de se trouver loin du noyau. La couche est dite d'autant plus **diffuse**.

Définition : nombre quantique secondaire

Le **nombre quantique secondaire**, noté ℓ et tel que $0 \leq \ell \leq n - 1$, définit la **sous-couche** électronique dans laquelle se trouve l'électron.

ℓ	0	1	2	3	...
sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	...

Pour la sous-couche électronique (n, ℓ) , il existe donc $2\ell + 1$ orbitales atomiques d'orientations différentes, de même énergie. On dit qu'il y a **dégénérescence** du niveau électronique (n, ℓ) .

Définition : nombre quantique magnétique

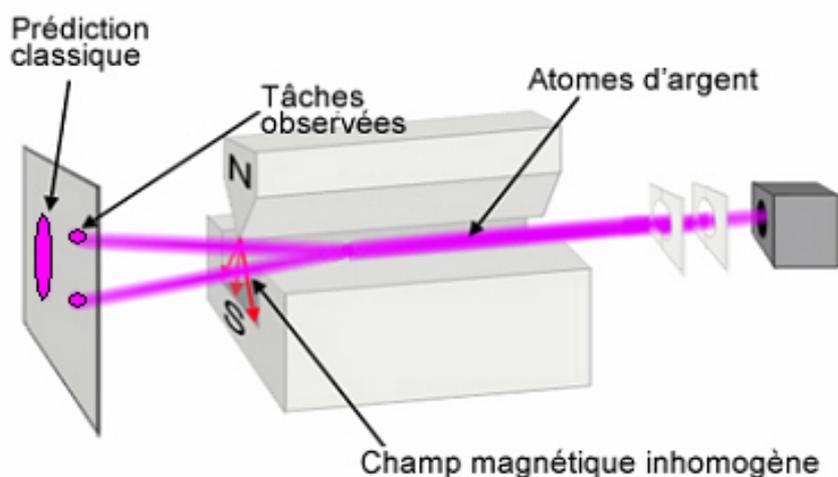
Le **nombre quantique magnétique**, noté m_ℓ et tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, précise l'**orbitale atomique** dans laquelle se trouve l'électron.

II.3 Spin de l'électron

En 1922, STERN et GERLACH réalisent une expérience¹ dans laquelle des atomes d'argent sont projetés sur une plaque tout en étant soumis à un champ magnétique. Selon la théorie quantique, tous les atomes d'argent devraient avoir le même comportement mais l'expérience met en évidence deux groupes d'atomes, certains déviés **vers le haut** et d'autres **vers le bas**.



Otto STERN (1888-1969, à gauche) et Walter GERLACH (1889-1979, à droite)



Ainsi, les trois nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ ne sont pas suffisants pour avoir une description complète de l'électron. Il faut donc introduire une nouvelle grandeur physique, appelée **spin** et ajouter un quatrième nombre quantique appelé **nombre magnétique de spin** de l'électron.

Définition : nombre quantique magnétique de spin

Le **nombre quantique magnétique de spin**, noté m_s , est lié au **spin** S de la particule étudiée. Pour l'électron, $S = +\frac{1}{2}$ et $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

1. https://www.youtube.com/watch?v=8wS4IOzAhFA&ab_channel=LaPhysiqueAutrement

II.4 Bilan

nombre quan- tique	nom	valeurs possibles	interprétation
n	nombre quantique principal	$n \in \mathbb{N}, n = \{1, 2, 3, \dots\}$	désigne la couche électronique
ℓ	nombre quantique secondaire (ou azimutal)	$n \leq \ell \leq n - 1$	désigne la sous-couche électronique de l'OA .
m_ℓ	nombre quantique magnétique	$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$	caractérise l' orientation de l'OA
m_s	nombre quantique magnétique de spin	$m_s = \pm \frac{1}{2}$	caractérise le spin de l'électron dans l'OA

III. Atomes polyélectroniques

Les atomes ou ions possédant plusieurs électrons sont dits **polyélectroniques**. Dans un tel système, composé d'un noyau autour duquel gravitent plusieurs électrons, l'équation de SCHRÖDINGER ne possède pas de solution exacte. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations pour pouvoir la résoudre. Dans le cadre du programme, nous étudions l'**approximation orbitale** (ou **approximation monoélectronique**).

III.1 Approximation orbitale

Propriété : approximation monoélectronique

Dans le cas d'un atome polyélectronique, il est possible de considérer que les électrons ne ressentent pas la charge des autres électrons, mais seulement la **charge du noyau** Z diminuée par un **effet d'écran** de la part des autres électrons. C'est l'**approximation monoélectronique**.

La charge réellement ressentie par les électrons est appelée la **charge effective**.

Définition : charge effective

La **charge effective** est la charge positive du noyau ressentie par l'électron. Elle correspond à la charge positive du noyau diminuée par la charge négative due à l'**écranage** des autres électrons.

Pour chaque électron i , l'expression de la charge effective ressentie Z_i^* est donnée par :

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$

où σ_i est l'**écranage** (ou **constante d'écran**) de tous les autres électrons sur la charge vue par l'électron i . Cet écranage dépend beaucoup de la position relative des autres électrons par rapport à l'électron i et des **formes des orbitales atomiques** qui les décrivent. Ainsi, Z_i^* dépend nécessairement de n et de ℓ .

- les électrons dans des sous-couches **plus internes** que i écrantent beaucoup;
- les électrons dans des **mêmes sous-couches** que i écrantent peu;
- les électrons dans des sous-couches **plus externes** que i n'écrantent quasiment pas.

Suite à cette approximation, les différents électrons sont décrits par les **mêmes fonctions d'ondes** que celles de l'atome d'hydrogène qui sont donc les orbitales atomiques.

III.2 Configuration électronique à l'état fondamental

La configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique correspond à la répartition des électrons au sein des différentes orbitales atomiques. Elle indique pour chaque électron, la zone de l'espace où il y a une forte probabilité de se trouver et l'énergie qu'il possède.

III.2.a Établir la configuration électronique à l'état fondamental

La détermination de la configuration électronique fondamentale (la plus basse en énergie) est basée sur trois **règles de remplissage** (ou règle de l'AUFBAU).

Propriété : principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les **quatre mêmes nombres quantiques** n, ℓ, m_ℓ, m_s .

Conséquence

Si deux électrons sont décrits par la **même orbitale atomique** (mêmes n , ℓ et m_ℓ), ils ont nécessairement **leurs nombres magnétiques de spin différents** : l'un est *spin up*, l'autre *spin down*.

Important

Il ne peut pas y avoir **plus de deux électrons** décrits par une même orbitale atomique.

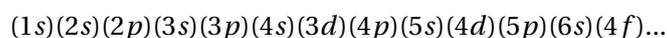
type de sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
nombre d'OA par sous-couche	1	3	5	7
nombre maximum d'e ⁻ par sous-couche	2	6	10	14

La configuration électronique fondamentale d'un atome est sa configuration électronique de plus basse énergie. Elle est obtenue en suivant la règle de KLECHKOWSKI.

Propriété : règle de Klechkowski

Les sous-couches sont remplies par valeur de $n + \ell$ **croissantes**. Pour deux valeurs de $n + \ell$ identiques, on commence par remplir les **sous-couches de n le plus petit**.

L'ordre de remplissage est donc le suivant :



Pour se souvenir de cet ordre et éviter de l'apprendre par cœur au risque de se tromper, il est possible de retenir plutôt cette méthode :

Application 5 : configurations électroniques

🚩 Donner la configuration électronique à l'état fondamental des atomes suivants :

1. B ($Z = 5$)

3. O ($Z = 8$)

5. Ti ($Z = 22$)

2. C ($Z = 6$)

4. Al ($Z = 13$)

6. Fe ($Z = 26$)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

🎯 Il existe quelques exceptions à la règle de KLECHKOWSKI. L'ordre de remplissage des dernières sous-couches peut parfois être perturbé, notamment lorsqu'une autre configuration, très proche, permet de **remplir à moitié des sous-couches** s , p , d ou f . Cela procure une **stabilité supplémentaire** à l'édifice.

Cette propriété est rappelée dans l'énoncé si elle doit être appliquée : OUF!

✍ Application 6 : exceptions à la règle de Klechkowski

➤ Dans les deux cas suivants, écrire la configuration attendue par la règle de KLECHKOWSKI à l'état fondamental, puis la configuration réelle qui transgresse la règle mais permet d'obtenir une stabilité supplémentaire.

1. Cr ($Z = 24$)

2. Rh ($Z = 45$)

.....

.....

.....

.....

La règle de KLECHKOWSKI permet également de déterminer la configuration électronique des ions.

Propriété : configuration électronique des ions

La configuration électronique d'un ion monoatomique est obtenu en :

- **ôtant** le nombre adéquat d'électrons des sous-couches de n le plus grand puis ℓ le plus grand au sein de la configuration électronique de l'atome dans le cas des **cations**;
- **ajoutant** le nombre adéquat d'électrons dans les sous-couches suivantes selon la règle de KLECHKOWSKI dans le cas des **anions**.

✍ Application 7 : configuration électronique des ions

➤ Établir la configuration électronique à l'état fondamental des ions suivants en s'aidant de l'application 5.

1. O^{2-}

2. Al^{3+}

3. Fe^{2+}

4. Fe^{3+}

1.

2.

3.

4.

Propriété : règle de Hund

Au sein d'une même sous-couche, la configuration fondamentale est obtenue en **maximisant** le nombre d'électrons de même nombre magnétique de spin m_s , les spins étant **parallèles**.

Remarques :

- On se moque du sens des spins. Ce qui importe est qu'ils soient de même sens.
- Quand deux électrons ne sont pas dans la même orbitale atomique, on dit qu'ils sont **désappariés** ou **célibataires**. Sinon, ils sont dits **appariés**.

III.2.b Électrons de cœur, électrons de valence

Tous les électrons ne sont pas mis en jeu dans la **réactivité chimique** d'un atome. Seuls sont impliqués les électrons les plus **loins du noyau** c'est-à-dire ceux qui sont les moins retenus par le noyau (car loin de la charge positive) et donc les plus hauts en énergie. Ils sont appelés **électrons de valence**.

Définition : électrons de valence et de cœur

Les **électrons de valence** sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé et les électrons qui appartiennent à des **sous-couches incomplètes de n inférieur**.
Tous les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**.

Application 8 : électrons de valence

↗ Reprendre la configuration électronique du carbone et du fer (application 5) et indiquer quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence.

.....

.....

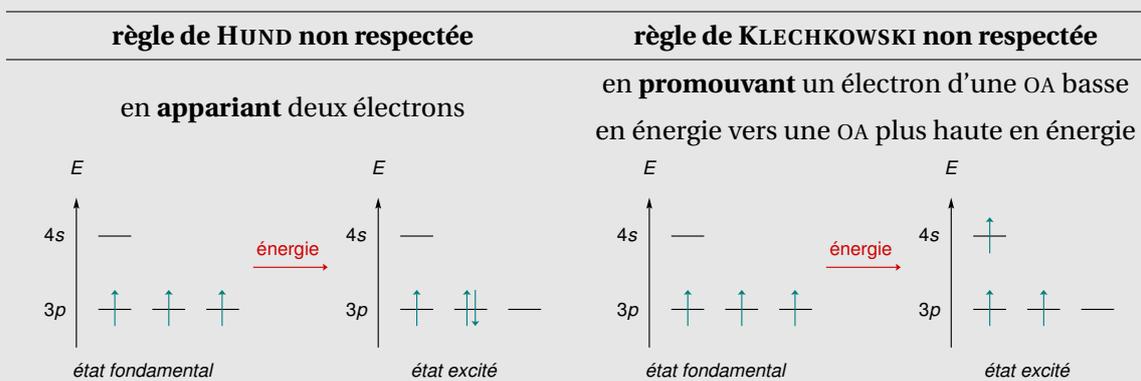
.....

.....

III.2.c États excités

Un apport d'énergie (thermique, électrique, lumineuse, ...) peut faire passer l'atome de son état fondamental vers un état excité. Le retour à l'état fondamental pouvant ensuite se faire principalement par désexcitation **radiative** ou **non-radiative** (transfert thermique à l'environnement).

Les configurations électroniques des états excités (donc de plus haute énergie) sont obtenus en **transgressant la règle de HUND ou celle de KLECHKOWSKI** (ou les deux!). En revanche, **le principe de PAULI ne peut être transgressé**.



La réorganisation des électrons des OA lors du passage de l'état fondamental à un état excité est appelé **transition électronique**.

III.3 Utilisation de la classification périodique des éléments

La classification périodique des éléments classe les éléments chimiques par Z croissant en mettant les uns au dessus des autres, les éléments qui ont la même configuration électronique de valence donc des propriétés chimiques proches (éléments isoélectroniques de valence).

colonnes (ou « familles »)	lignes (ou « périodes »)
Regroupent des éléments qui ont la même configuration électronique de valence (même nombre d'électrons et même type de sous-couches remplies) et donc la même réactivité chimique .	Tous les éléments de la ligne n ont (au moins) la couche numéro n peuplée par des électrons de valence.

✍ Application 9 : position dans la CPE

➤ Reprendre la configuration électronique du carbone et celle du fer (application 5). Indiquer en justifiant précisément où les éléments carbone et fer sont placés dans la classification périodique des éléments.

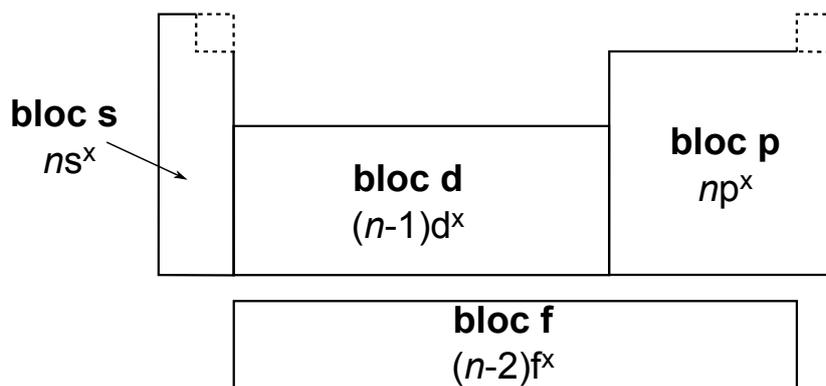
.....

.....

.....

.....

Le **bloc** dans lequel se trouve un élément indique quelle est la **sous-couche en cours de remplissage** (la plus haute en énergie donc).



Certaines familles du tableau périodique ont des propriétés très caractéristiques et ont historiquement été nommées suivant ces propriétés :

colonne I	colonne II	colonne XVII	colonne XVIII
alcalins	alcalino-terreux	halogènes	gaz rares/nobles
$[GR]ns^1$	$[GR]ns^2$	$[GR]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^5$	$[GR]$
tendance à perdre un électron pour donner le mono-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à perdre deux électrons pour donner le di-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à gagner un électron pour donner le mono-anion qui a la structure du GR qui suit	toutes les sous-couches de valence remplies
métaux très réducteurs	métaux réducteurs	X et X ₂ oxydants puissants	pas ou peu de réactivité chimique

IV. Évolution de quelques propriétés

La connaissance de la position d'un élément dans la CPE permet d'estimer certaines de ses **propriétés physico-chimiques** (taille, électronégativité...).

Ces propriétés sont liées aux **électrons de valence** caractérisés par :

- la **couche** qu'ils occupent (et donc la valeur de leur nombre quantique principal n);
- la **charge effective** positive qu'ils ressentent.

IV.1 Évolution de n

Propriété

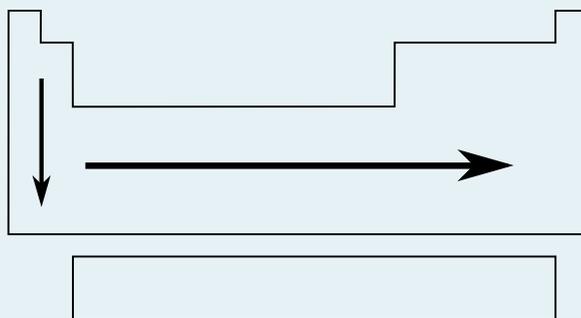
Le **nombre quantique principal** n est :

- d'autant plus **grand** que l'**extension spatiale des orbitales** les plus externes est **importante**;
- **constant** dans une **ligne** et **augmente** en descendant dans une **colonne**.

IV.2 Évolution de la charge effective

Propriété : évolution de la charge effective dans la CPE

La **charge effective** augmente de **gauche à droite** dans une période et augmente faiblement de **haut en bas** dans une colonne.



IV.3 Taille des atomes et des ions

Définition

Le **rayon atomique** est la distance la plus probable entre les électrons de valence de l'atome et son noyau. Il est d'autant plus grand que la couche de valence est diffuse (*ie.* que n est grand).

Une formule approximative du **rayon** d'une orbitale est obtenue à partir de celle du rayon d'une fonction d'onde en remplaçant Z par Z^* .

Propriété : rayon d'une orbitale atomique

Le **rayon d'une orbitale atomique** est donné par la relation suivante :

$$\rho_{n,\ell} = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$$

avec $a_0 = 53 \text{ pm}$, appelé le rayon de BOHR.

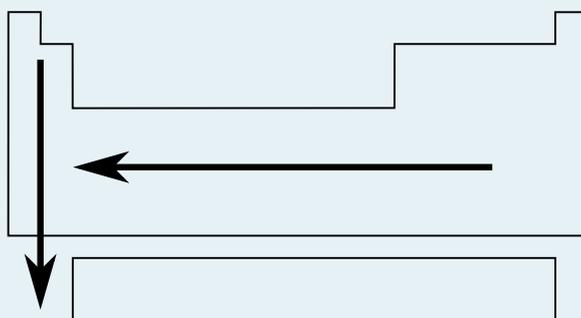
On voit alors bien que les OA de valence sont nettement plus diffuses que les OA de cœur.

De **gauche à droite** dans une période : Z^* augmente et n est constant. Les électrons sont de plus en plus attirés par le noyau, le nuage électronique se contracte : le **rayon atomique diminue**.

De **haut en bas** dans une famille, Z^* augmente certes, mais pas autant que n : le **rayon atomique augmente**.

Propriété : évolution du rayon atomique dans la CPE

Le **rayon atomique** augmente de **droite à gauche** dans une période et augmente faiblement de **haut en bas** dans une colonne.



Un cation possède un ou plusieurs électrons de moins que l'atome. L'écrantage est diminué, $Z_{\text{cation}}^* > Z_{\text{atome}}^*$. Le **rayon d'un cation** est donc **plus petit** que celui de l'atome.

Un anion possède un ou plusieurs électrons de plus que l'atome. L'écrantage est augmenté, $Z_{\text{anion}}^* < Z_{\text{atome}}^*$. Le **rayon d'un anion** est donc **plus important** que celui de l'atome.

cation

anion

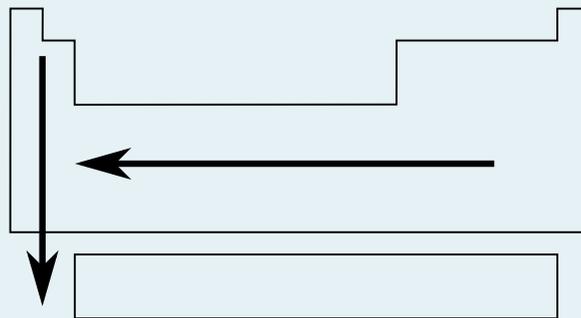
Définition : polarisabilité

La **polarisabilité** d'un atome est la capacité du nuage électronique de cet atome à se **déformer** sous l'effet d'un **champ électrique extérieur** \vec{E}_{ext} .

Plus le nuage électronique est diffus, plus il se déforme facilement, et donc plus l'atome est polarisable. La polarisabilité augmente donc avec le rayon atomique.

Propriété : évolution de la polarisabilité dans la CPE

La **polarisabilité** augmente de **droite à gauche** dans une période et de **haut en bas** dans une colonne.



IV.4 Électronégativité

Définition : électronégativité

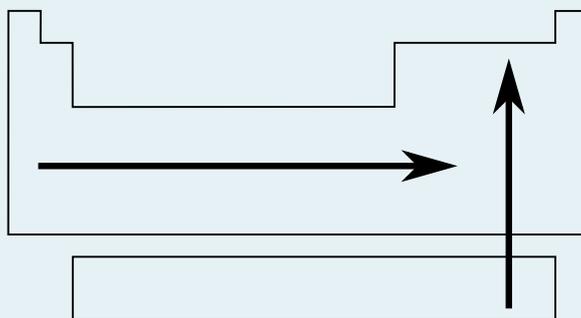
L'**électronégativité** est la capacité d'un atome à **attirer à lui les électrons** d'un doublet qui le lie à un autre atome.

Il existe plusieurs échelle d'électronégativité. La plus utilisée est l'échelle de PAULING. Elle fixe la valeur de 4 à l'atome le plus électronégatif, le fluor.

Plus le nuage électronique est diffus, moins l'atome peut attirer à lui les électrons d'un doublet qui le lie à un autre atome : l'électronégativité varie donc à l'inverse du rayon atomique.

Propriété : évolution de l'électronégativité dans la CPE

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



- Les **halogènes** sont **très électronégatifs** donc plutôt **oxydants**.
- Les **métaux** sont **peu électronégatifs**, donc plutôt **réducteurs**.
- Les éléments les **moins électronégatifs** sont les **alcalins (extrêmement réducteurs)**.

Il existe une corrélation entre l'électronégativité et l'énergie des orbitales atomiques :

élément	Li	Be	B	C	N	O	F
$\mathcal{E}_{2s} / \text{eV}$	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1
$\mathcal{E}_{2p} / \text{eV}$	-3,7	-6,0	-5,7	-10,7	-12,9	15,9	-18,6
χ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,0

Conséquence : lien entre χ et l'énergie des OA

Plus un atome est **électronégatif**, plus l'énergie de ses orbitales atomiques est **basse**.

Cette tendance est tout à fait logique car un atome dont les OA sont de basse énergie a **peu tendance à céder des électrons**. En effet, céder un électron nécessite de fournir approximativement une énergie égale à l'**opposée de l'énergie de l'OA la plus haute**. Dans le cas du fluor, il faut fournir environ 18,6 eV alors que dans le cas du lithium environ 3,7 suffisent.

MÉTHODES

Méthode 1 : établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion

1. Déterminer le **nombre d'électrons à placer** dans les sous-couches :
 - Z électrons pour un **atome** (car il est neutre) ;
 - $Z+q$ pour un **anion** de charge $-qe$;
 - $Z-q$ pour un **cation** de charge $+qe$.
2. Établir l'**ordre de remplissage** des sous-couches à l'aide de la **règle de Klechkowski** (triangle à connaître par cœur pour plus de rapidité).
3. Remplir les sous couches :
 - **2** électrons par **sous-couche s** ;
 - **6** électrons par **sous-couche p** ;
 - **10** électrons par **sous-couche d** ;
 - **14** électrons par **sous-couche f** ;
4. ⚠ Pour les cations, commencer par établir la configuration électronique de l'atome, puis **retirer** les q électrons des sous-couches de **n le plus grand**, puis **ℓ le plus grand**.

→ exercices **Q1.2, Q1.3**

Méthode 2 : déterminer la position d'un élément dans le tableau périodique

1. Établir la **configuration électronique** de l'atome à l'état fondamental (cf. méthode 1) ;
2. Repérer n_{\max} , le **nombre quantique principal le plus élevé** de la configuration. **Il correspond à la ligne (période) de l'élément.**
3. La **dernière sous-couche** de la configuration électronique permet de déterminer **dans quel bloc se situe l'atome** étudié.
4. Le **nombre d'électrons que contient cette dernière sous-couche** correspond à la **colonne du bloc** dans lequel se situe d'atome.
5. En connaissant par cœur le nombre de colonne contenue dans chaque bloc, on remonte à la **position exacte** de l'élément dans le tableau périodique.

→ exercice **Q1.3**

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Indiquer la composition du noyau, relation entre A , Z et N .
- ☞ Préciser la différence entre un élément et un atome.
- ☞ Définir le nombre quantique principal. Comment évolue-t-il dans la CPE ?
- ☞ Définir le nombre quantique secondaire.
- ☞ Définir le nombre quantique magnétique.
- ☞ Définir le nombre quantique magnétique de spin.
- ☞ Définir l'effet d'écran des électrons.
- ☞ Définir la charge effective. Comment évolue-t-elle dans la CPE ?
- ☞ Énoncer le principe d'exclusion de PAULI ainsi que sa conséquence sur deux électrons décrits par la même orbitale atomique.
- ☞ Énoncer (avec des mots!) la règle de KLECHKOWSKI.
- ☞ Énoncer la règle de HUND.
- ☞ Définir un électron de valence et un électron de cœur.
- ☞ Définir le rayon atomique d'un atome ou d'un ion. Comment évolue-t-il dans la CPE ?
- ☞ Définir la polarisabilité. Comment évolue-t-elle dans la CPE ?
- ☞ Définir l'électronégativité. Comment évolue-t-elle la CPE ?
- ☞ Soient deux atomes A et B. Si $\chi_A < \chi_B$, que dire de la position relative des OA de A et B ?

Les « savoir-faire »

- ⚡ Description complète de la composition d'un atome. Notion d'élément, d'atome, d'isotope.
- ⚡ Nombres quantiques, quantification de l'énergie, dégénérescence des niveaux d'énergie.
- ⚡ Configuration électroniques des atomes et ions : règles de remplissage, exemples.
- ⚡ Tableau périodique : construction, description, lien avec les configurations électroniques.
- ⚡ Évolution de quelques propriétés atomiques dans la CPE : rayon atomique, électronégativité, énergie.