

# LA DESCRIPTION DES ELECTRONS D'UN ATOME ..... 3

## I – LA MODELISATION DE SCHRÖDINGER ET BORN : H ET HYDROGENOÏDES ..... 3

### 1-D'où vient l'idée de Schrödinger?..... 3

Einstein (1904) : Photon a une masse :  $E = hv = mc^2 \Rightarrow$  De Broglie : particule de masse  $m$  décrite par une onde  $\Rightarrow$  fonction mathématique  $\psi$

### 2-Équation de Schrödinger : les fonctions d'onde de l'hydrogène et des hydrogénéoïdes..... 4

$H\psi = E\psi$  avec  $\psi$  fonction d'onde dépendant des coordonnées sphériques de l'électron

### 3-Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène et les hydrogénéoïdes..... 5

#### 3-A- LES NIVEAUX D'ENERGIE ACCESSIBLES DE L'ELECTRON DE L'ATOME D'HYDROGENE ..... 5

L'équation n'admet des solutions que pour des valeurs particulières de  $E_n \Leftrightarrow$  quantification de l'énergie :  **$n = n_b$  quantique principal**

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

#### 3-B- LES FONCTIONS D'ONDE DE L'ELECTRON DE L'ATOME D'HYDROGENE ET HYDROGENOÏDES ..... 6

Pour  $E_n$ ,  $n^2$  fonctions solution (niveau dégénéré), caractérisées par les **nbres quantiques secondaires  $l$ , de 0 à  $n-1$  et  $m_l$ , entre  $-l$  et  $+l$**

Notations des fonctions : **ns, np, nd, nf** selon les valeurs de  $n$  et  $l$  ( s pour  $l=0$  , p pour  $l=1$  , d pour  $l=2$  , f pour  $l=3$  )

Les fonctions = produit d'une fonction angulaire  $R$  et radiale  $Y$  .

### 4-Probabilité de présence de l'électron des atomes hydrogénéoïdes ..... 7

L'intégrale de  $\psi^2$  sur un volume  $V$  de l'espace représente la **probabilité de présence** de l'électron dans ce volume

#### 4-A- LA FONCTION ANGULAIRE DONNE LA FORME DU NUAGE ELECTRONIQUE ..... 8

La probabilité de présence d'un  $e^-$  dans une direction donnée se calcule par l'intégrale de  $Y^2$  sur le volume  $V$  :

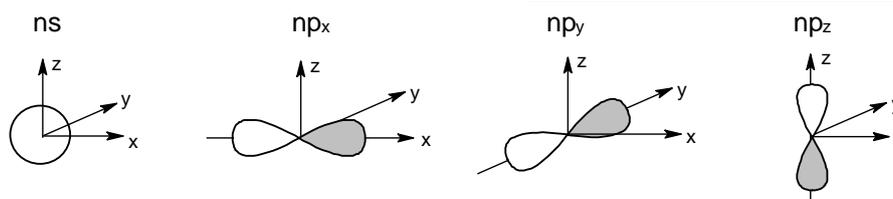
#### 4-B- LA FONCTION RADIALE DONNE LA "TAILLE" DU NUAGE ELECTRONIQUE ..... 9

Les rayons moyens croissent fortement avec  $n$  et dépendent peu du nombre quantique  $l$

#### 4-C- ETUDES DE PROBABILITE RADIALE + ANGULAIRE : DES GRAPHIQUES REALISTES ..... 10

Il existe des plans nodaux de probabilité nulle de présence des électrons. Les OA changent de signe à la traversée d'un plan nodal.

### 5-Bilan et schématisations usuelles (LE § QU'IL FAUT RETENIR !!!)..... 11



**II- LES ATOMES POLYELECTRONIQUES.....12****1- Exemple d'un modèle simplificateur, le modèle de Slater : charge effective.....12**

Idée :se ramener à un atome hydrogénoïde.

Noyau + électrons de n inférieur + partie des électrons de même n = noyau fictif de charge  $Z_{\text{efficace}} < Z$  . Effet des électrons de n supérieurs inexistant dans ce modèle.

Valeurs numériques inexactes mais justifications qualitatives très cohérentes dans ce modèle.

**2- Les résultats dans le cadre du « meilleur modèle » .....12**

Nécessaire introduction du nombre quantique de spin, valant +1/2 ou -1/2

L'énergie des électrons dépend de n ET de l <=> levée partielle de dégénérescence des OA .

Forme des OA identique à celles obtenues pour les hydrogénoïdes

**3- Règles de remplissage des orbitales atomiques.....14**

Règles Hundt, Pauli et Klechkowski.

**4-Configuration électronique d'un atome et de ses ions .....15****4-A- CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ATOME .....15**

On appelle **couche de valence** ou **électrons de valence** l'ensemble des électrons de la **couche** de plus grand n + les électrons de la dernière **sous-couche** non pleine.

Justification de l'hypervalence à partir de la 3<sup>e</sup> période de la classification car niveaux supérieurs à la valence très proches et accessibles.

Configurations particulières stables : sous-couches pleines ou 1/2 pleines

**4-B- CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ION .....16**

Pour un ion positif : 1) donner la config de l'atome 2) enlever les e<sup>-</sup> dans couche de plus grand n

**III- LA CLASSIFICATION PERIODIQUE ET LES CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES .....17****1- Architecture de la classification périodique .....17**

Bloc s (2 col) : colonnes 1&2 Bloc d (10 col) : colonnes 3 à 12 Bloc p (6 col) : colonnes 13 à 18 Bloc f (14 col) externalisé ( 15 cases )

Période = couche de plus grand n. Colonne : même configuration de valence

**2- Les groupes d'éléments de la classification périodique.....18**

Gaz rares ( colonne 18 )  
inertes

Alcalins ( colonne 1 )  
réducteurs => A<sup>+</sup>

Alcalino-terreux ( colonne 2 )  
réducteurs => T<sup>2+</sup>

Halogènes ( colonne 17 )  
oxydants => X<sup>-</sup>

**IV- EVOLUTION DES PROP. DES ATOMES DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE .....20****1-Rayon des orbitales atomiques et des atomes.....20**

Zeff augmente dans une période => r diminue en avançant dans une période,

Zeff diminue fortement par changement de période => r augmente dans une colonne

**2- Énergie des orbitales et électronégativité.....21**

Plus un rayon d'une OA est faible, plus l'énergie offerte à l'électron est basse => stabilité

=> L'électronégativité d'un atome évolue de façon inversement proportionnelle aux rayons.

**3-Propriétés périodiques dans la classification .....23**

Les variations de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation sont directement liés à celles de l'électronégativité et donc à celle des rayons

**4- Réactivités fonction de la polarisabilité et donc des rayons .....24**

Définitions : polarisabilité = capacité de déformation

Bon groupe partant : neutre >> chargé ; charge délocalisée par résonance >> charge localisé ; effets de solvation parfois

majoritaires ( hors programme ... en principe... )

Réactivité électrophile <=> conjonction de polarisabilité ET de bon groupe partant.

Réactivité nucléophile <=> conjonction de polarisabilité ET de stabilité de liaison formée.

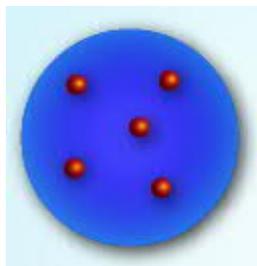
Espèce chargée souvent + réactive que espèce neutre.

**CONCLUSION.....24****EXERCICES DESCRIPTION ELECTRONS .....29**

## LA DESCRIPTION DES ELECTRONS D'UN ATOME

Le XX<sup>e</sup> siècle est le siècle de la confirmation de la théorie philosophique de l'atomisme de Démocrite, 24 siècles plus tard... L'enjeu du XX<sup>e</sup> siècle a été de trouver un modèle compatible avec les résultats expérimentaux, dont, en particulier, la **QUANTIFICATION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS** c'est-à-dire que **l'énergie des électrons ne peut prendre que des valeurs particulières**, et pas du tout un continuum de valeurs.

Le « Plum Pudding »



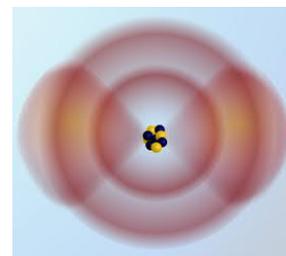
1897 : JJ Thomson  
Modèle en mécanique classique  
Incompatible avec le résultat de la quantification de l'énergie

Le système « planétaire »



1911 : Rutherford et Bohr  
 $e^-$  = planète , noyau = soleil  
faux, mais compatible avec la quantification de l'énergie

Un outil : la fonction d'onde



1926 : Schrödinger  
Modèle actuellement utilisé  
énergie des  $e^-$  **quantifiée**  
modèle **probabiliste**

**C'est une version simplifiée du modèle de Schrödinger pour décrire les électrons d'un atome que ce cours vous propose.**

### I – LA MODELISATION DE SCHRÖDINGER ET BORN : H ET HYDROGENOÏDES

#### 1-D'où vient l'idée de Schrödinger?

• En 1905, Albert Einstein établit la dualité onde lumineuse / corpuscule, par la quantification de l'énergie des photons selon  $E = h\nu = mc^2$ , attribuant ainsi une masse aux photons. La lumière peut donc être décrite à la fois par des fonctions d'ondes électromagnétiques et comme des « particules » d'énergie  $h\nu$ , et de masse  $m$ .

lumière EINSTEIN → « objet » de masse  $m$

décrite par une fonction type  $y = y_0 \cos(kx - \omega t + \varphi)$  d'énergie  $E = h\nu = mc^2$

appelée fonction d'onde  $\Leftrightarrow$  Onde lumineuse

Rappel

$$E = h \cdot \nu$$

avec

$$\nu = c/\lambda$$

où

$c$  est la vitesse de la lumière :  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$\lambda$  est la longueur d'onde électromagnétique en  $\text{m}$

$\nu$  la fréquence en  $\text{Hz}$  ou  $\text{s}^{-1}$

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

$E$  l'énergie du photon associé en  $\text{J}$ . (  $1 \text{ J} = 1/e \text{ eV} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV}$  )

• En 1924, Louis de Broglie prolonge l'idée d'Albert Einstein et généralise le concept de dualité onde/particule: à toute particule de masse  $m$  en mouvement, on peut associer une longueur d'onde définie par le relation de De Broglie :  $\lambda = h / p$  où  $h$  est la constante de Planck et  $p$  la quantité de mouvement  $mv$  de la particule.

objet de masse  $m$  **en mouvement** DE BROGLIE → description par une fonction

Exemple : un electron du type  $y = y_0 \cos(kx - \omega t + \varphi)$   
appelée fonction d'onde

Pour les objets ordinaires, lourds,  $\lambda$  est si faible malgré  $\nu$  faible, que le rayonnement est indécélable, mais pour des particules très TRES légères, même très rapides,  $\lambda$  est mesurable, ce qui fut confirmé ensuite, par l'obtention de figures d'interférence propres aux ondes lors de la diffraction d'électrons sur un cristal : l'aspect ondulatoire des électrons était démontré.

Exemples :

La longueur d'onde associée à un neutron dont l'énergie cinétique de translation vaut  $kT$ , à 300K, vaut 178 pm (domaine des rayons X)

La longueur d'onde associée à une balle de tennis de 57g lancée à 80 km.h<sup>-1</sup> vaut  $5,2 \cdot 10^{-34}$  m ou  $5,2 \cdot 10^{-22}$  pm...

Restait à trouver les fameuses fonctions d'onde capables de décrire les électrons : C'est ce que fit Schrödinger.

### 2-Équation de Schrödinger : les fonctions d'onde de l'hydrogène et des hydrogénoïdes

En 1925, Schrödinger a donc appliqué la théorie de la dualité onde / particule à l'électron, en définissant une fonction d'onde d'abord pour un électron libre, en omettant la phase  $\varphi$ , et en transformant  $kx$  en  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde et  $\mathbf{r}$  est **le vecteur position de la particule**, et en choisissant de travailler avec des fonctions complexes, soit :

$$f = f_0 \cdot \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$$

Il s'est limité au système le plus simple : un noyau et un seul électron.

**Définition :** On appelle hydrogénoïde toute espèce différente de l'hydrogène, qui possède un seul électron.

#### ⇒ Exercice 1

Le résultat de son travail est ce que l'on appelle l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

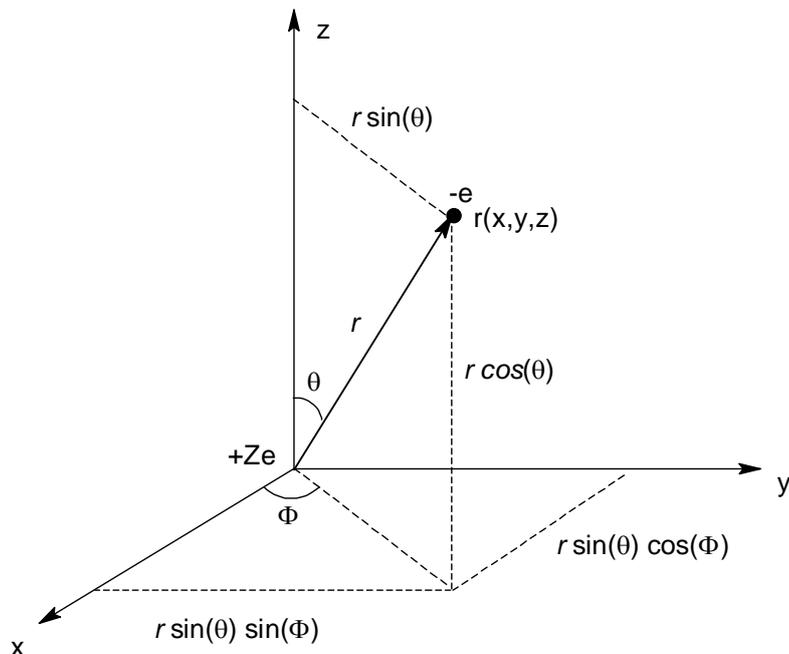
Où  $\mathbf{H}$  est ce que l'on appelle un hamiltonien : c'est un opérateur qui agit sur une fonction. Cet opérateur traduit la réalité cinétique et potentielle (attraction par le noyau) de la particule (ici l'électron en mouvement).

$E$  est l'énergie de la particule (de l'électron)

$\psi(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde associée à l'électron, selon le principe de la dualité onde / particule, dépendant du vecteur position  $\mathbf{r}$  de cette particule.

Résoudre l'équation de Schrödinger, c'est trouver dans un premier temps les valeurs de  $E$  pour lesquelles l'équation admet des solutions, puis dans un deuxième temps, trouver, pour chacune des valeurs de  $E$  ainsi définies, les solutions  $\psi(\mathbf{r})$ .

Pour un électron, le repère de coordonnées sphériques est le plus efficace pour exprimer le vecteur position  $\mathbf{r}$  de l'électron : (+Ze désigne le noyau)



Par ailleurs, on appelle  $\mu$  la masse réduite du système [noyau de masse  $m_N$  + l'électron  $m_e$ ]

$$\text{avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

Pour tous les atomes hydrogénoïdes,  $m_N \gg m_e$ , on peut en première approximation assimiler  $\mu \approx m_e$ . Par contre pour des études précises, il faut tenir compte de la différence entre  $\mu$  et  $m_e$ .

Finalement l'expression de l'équation de Schrödinger pour un hydrogénoïde devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \psi = E \psi \quad \text{affreux !}$$

### 3-Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes

La résolution de cette équation n'est possible que sous conditions, exprimées via des paramètres qui sont des nombres entiers : c'est la quantification.

Ces paramètres sont notés  $n$ ,  $l$ , et  $m_l$ .

**$n$  est le nombre quantique principal** qui fixe les valeurs de  $E$  pour lesquelles l'équation admet des solutions.

On indice alors ces valeurs de  $E$  à l'aide de ce nombre quantique principal :

$$\boxed{n \in \mathbb{N}^*} \quad \text{et} \quad \boxed{E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} = -Z^2 \frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}}$$

**$l$  est le nombre quantique secondaire ou orbital**  $\boxed{l \in [0 ; n-1]}$

**$m_l$  est le nombre quantique magnétique**  $\boxed{m_l \in [-l ; +l]}$

#### 3-A- LES NIVEAUX D'ENERGIE ACCESSIBLES DE L'ELECTRON DE L'ATOME D'HYDROGENE

Analysons l'expression de  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV) ( $Z = 1$ )

$E_n$ (eV)	$n$	
$E_\infty = 0$	$\infty$	=====
$E_7 = -0,28$	7	=====
$E_6 = -0,37$	6	=====
$E_5 = -0,54$	5	=====
$E_4 = -0,85$	4	=====
$E_3 = -1,51$	3	=====
$E_2 = -3,39$	2	=====
$E_1 = -13,6$	1	=====

Le niveau d'énergie minimal de l'électron de l'atome d'hydrogène est donc  $-13,6$  eV. Lorsque l'électron est à ce niveau, H est dans son état FONDAMENTAL.

Un électron "libre" est au niveau d'énergie = 0 eV

Il faut donc fournir 13,6 eV pour arracher l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (état fondamental = état de niveau d'énergie minimum)

Cela correspond effectivement au potentiel d'ionisation de l'hydrogène mesuré expérimentalement.

On remarque aussi qu'il n'y a pas de variation régulière de  $\Delta E$  entre 2 niveaux d'énergie successifs.

Par absorption d'un photon d'énergie =  $(-3,39 + 13,6)$  soit 10,21 eV, l'électron monte d'un niveau. On dit que H est dans son PREMIER ETAT EXCITE.

D'autres états excités sont possibles par montée au-delà du premier niveau. Lors de la désexcitation, l'e<sup>-</sup> revient dans des niveaux inférieurs, jusqu'au niveau fondamental, par EMISSION de photons.

L'étude des longueurs d'onde d'émission, ou absorbées, montrent que le modèle de Schrödinger est valide : les écarts entre les valeurs calculées correspondent parfaitement aux raies émises, mesurées.

Les **ions** hydrogénoïdes présenteront un niveau d'énergie fondamental plus bas :  $-54,4$  eV pour He<sup>+</sup>, par exemple, en raison du  $Z^2 = 4$ .

Chaque ion hydrogénoïde a donc sa propre échelle d'énergies, quantifiées.

⇒ [Exercices 2 à 4](#)

## 3-B- LES FONCTIONS D'ONDE DE L'ELECTRON DE L'ATOME D'HYDROGENE ET HYDROGENOÏDES

Pour chaque valeur de  $E_n$ , on résout l'équation de Schrödinger et on trouve donc comme solutions des fonctions d'onde  $\psi$ , paramétrées elles aussi, par les valeurs autorisées de  $l$  et  $m_l$  notées  $\psi_{n,l,m_l}$ .

Rappel :  **$l$  est le nombre quantique secondaire ou orbital**  $l \in [0 ; n-1]$

**$m_l$  est le nombre quantique magnétique**  $m_l \in [-l ; +l]$

Compte tenu des particularités des paramètres, il est facile de constater que :

Pour $n = 1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{1,0,0}$	la résolution donne une seule fonction d'onde associée à $E_1$
Pour $n = 2, \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{2,0,0}$	la résolution donne $4 = 2^2$ fonctions d'onde associées à $E_2$
$l = 1 \Rightarrow m_l = -1$	$\psi_{2,1,-1}$	
$m_l = 0$	$\psi_{2,1,0}$	
$m_l = +1$	$\psi_{2,1,1}$	
Pour $n = 3, \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{3,0,0}$	la résolution donne $9 = 3^2$ fonctions d'onde associées à $E_3$
$l = 1 \Rightarrow m_l = -1$	$\psi_{3,1,-1}$	
$m_l = 0$	$\psi_{3,1,0}$	
$m_l = +1$	$\psi_{3,1,1}$	
$l = 2 \Rightarrow m_l = -2$	$\psi_{3,2,-2}$	
$m_l = -1$	$\psi_{3,1,-1}$	
$m_l = 0$	$\psi_{3,1,0}$	
$m_l = +1$	$\psi_{3,1,1}$	
$m_l = +2$	$\psi_{3,1,2}$	

### ⇒ Exercice 5

#### Généralisation :

La résolution donne systématiquement  **$n^2$  fonctions d'onde associées au niveau d'énergie  $E_n$** .

**Nomenclature** : On appelle ces **fonctions d'onde** des **ORBITALES ATOMIQUES**, ou aussi, **cases quantiques**.

La notation  $\psi_{n,l,m_l}$  étant un peu lourde, on préfère donner à ces orbitales atomiques les noms suivants, qui ne dépendent que de  $n$  et  $l$  :

Pour un niveau  $E_n$   $l = 0 : ns$   $l = 1 : np$   $l = 2 : nd$   $l = 3 : nf$

Pour $n = 1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{1,0,0}$ -----	1s	
Pour $n = 2, \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{2,0,0}$ -----	2s	
$l = 1 \Rightarrow m_l = -1$	$\psi_{2,1,-1}$	}-----2p	(différentiables en $2p_x ; 2p_y ; 2p_z$ )
$m_l = 0$	$\psi_{2,1,0}$		
$m_l = +1$	$\psi_{2,1,1}$		
Pour $n = 3, \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m_l = 0$	$\psi_{3,0,0}$ -----	3s	
$l = 1 \Rightarrow m_l = -1$	$\psi_{3,1,-1}$	}-----3p	(différentiables en $3p_x ; 3p_y ; 3p_z$ )
$m_l = 0$	$\psi_{3,1,0}$		
$m_l = +1$	$\psi_{3,1,1}$		
$l = 2 \Rightarrow m_l = -2$	$\psi_{3,2,-2}$	}-----3d	(différentiables en $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}; 3d_{z^2}$ )
$m_l = -1$	$\psi_{3,2,-1}$		
$m_l = 0$	$\psi_{3,2,0}$		
$m_l = +1$	$\psi_{3,2,1}$		
$m_l = +2$	$\psi_{3,2,2}$		

En première intention, les noms des fonctions d'onde, ou orbitales atomiques, ne sont pas différenciés en fonction de  $m_l$ . C'est ainsi qu'au niveau  $E_4$ , pour un nombre quantique secondaire  $l = 3$ , comme il existe 7 options pour le nombre quantique magnétique  $m_l$ , alors 7 fonctions d'onde différentes portent le même nom 4f

- On devrait dire que l'électron d'énergie  $E_n$  est associé à la fonction d'onde  $\psi_{n,l,m_l}$ , ou que la fonction d'onde  $\psi_{n,l,m_l}$  caractérise/décrit l'électron au niveau d'énergie  $E_n$ .
- On dit communément que l'électron est **dans l'orbitale atomique** np, ou nd... etc... d'énergie  $E_n$ .
- On peut dire aussi que l'électron est **dans la case quantique** de niveau d'énergie  $E_n$ .

Ces trois expressions signifient exactement la même chose.

On dit aussi que l'énergie  $E_3$  est associée aux orbitales 3s, 3p et 3d, ou que l'énergie  $E_2$  est associée aux orbitales 2s et 2p, ou que  $E_1$  est associée à l'orbitale 1s.

Lorsque plusieurs orbitales (fonctions d'onde) sont associées au même niveau d'énergie, on parle de la **dégénérescence du niveau d'énergie**. Par abus de langage, on dit aussi que **les orbitales sont dégénérées** (elles sont différentes, mais représentent des électrons qui sont au même niveau d'énergie).

Ainsi, dans l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, seul le niveau d'énergie  $E_1$  n'est pas dégénéré. Tous les autres sont des niveaux d'énergie dégénérés, car associés à plusieurs OA.

Les expressions des fonctions d'onde prennent la forme suivante :

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\Phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{fonction RADIALE}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta,\Phi)}_{\text{fonction ANGULAIRE ou harmonique sphérique}}$$

Les expressions des fonctions  $R_{n,l}(r)$  et  $Y_{l,m_l}(\theta,\Phi)$  sont données en annexe 2 (**uniquement dans un but culturel**, pour pouvoir dire : je les ai vues !)

### Que faire des expressions de ces fonctions d'onde ???

En réalité, **la fonction d'onde n'a pas de signification physique en elle-même**, mais Max Born vint au secours de Schrödinger, pour proposer une vision probabiliste de cette fonction d'onde. Schrödinger lui-même combattit cette vision à laquelle il ne croyait pas, et qui s'avéra néanmoins tout à fait riche de sens.

### 4-Probabilité de présence de l'électron des atomes hydrogénoïdes

Max Born **pose** que l'intégrale de  $\psi^2$  sur un volume V de l'espace représente la **probabilité de présence** de l'électron dans ce volume :

$$P(\mathbf{v}) = \iiint_V \psi_{n,l,m_l}^2(r, \theta, \Phi) \cdot dV$$

Ce qui suppose donc que

$$\iiint_{\infty} \psi_{n,l,m_l}^2(r, \theta, \Phi) \cdot dV = 1$$

Cela revient à dire que **la fonction  $\psi$  est normée**, ou qu'on a 100% de chance de trouver l'électron dans l'espace entier. Cela revient aussi à dire qu'où que l'on se place dans l'espace, la probabilité d'y trouver un électron n'est pas nulle...

Nous avons une fonction  $\psi$  qui est sous la forme d'un produit d'une fonction radiale R et d'une fonction angulaire Y. On peut donc étudier séparément les carrés de ces fonctions.

#### 4-A- LA FONCTION ANGULAIRE DONNE LA FORME DU NUAGE ELECTRONIQUE

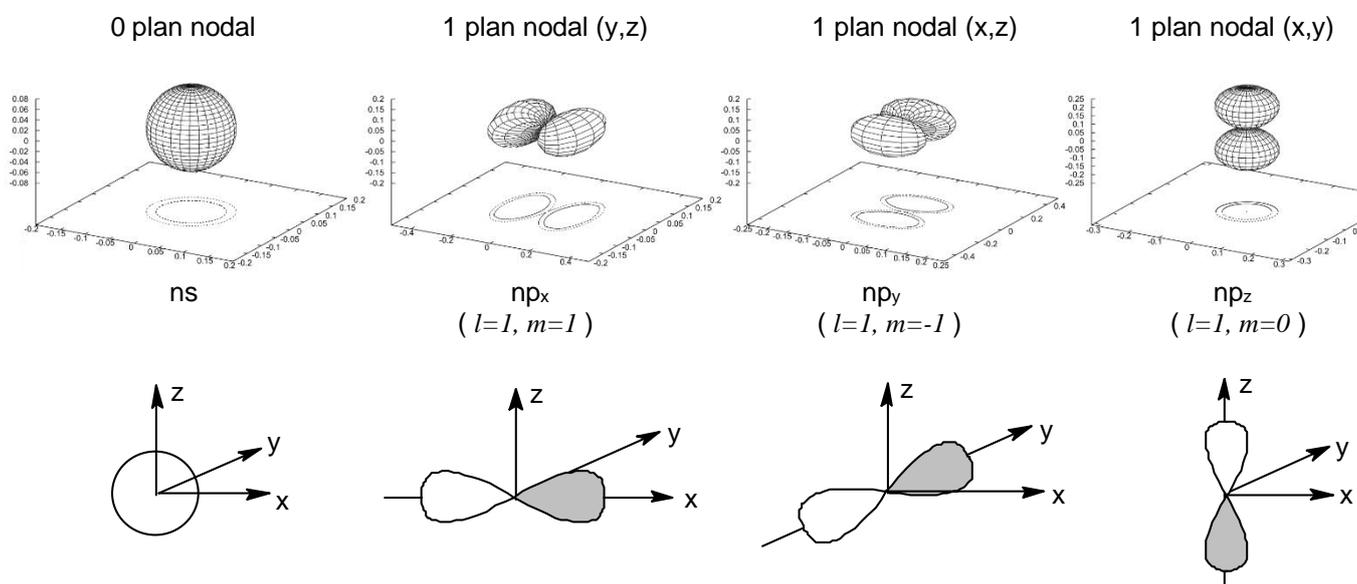
Une direction dans l'espace est donnée par le couple  $(\theta, \Phi)$ . Si on porte en coordonnées sphériques, dans l'espace  $(O, x, y, z)$ , dans la direction  $(\theta, \Phi)$ , la valeur de  $Y^2$ , alors, le schéma obtenu donne la FORME du nuage électronique, puisque, dans une direction donnée, la longueur du segment est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron dans cette direction.

Voici les tracés obtenus, caractéristiques, et à connaître, pour les orbitales s et p.

Ces formes ne dépendent donc que de  $l$  et  $m_l$ , et donc les formes de ces orbitales atomiques seront identiques quel que soit n.

On appelle **plan/surface nodal(e)** un(e) plan/surface de probabilité de présence NULLE

#### FONCTIONS s ET p



Les colorations blanches ou grisées traduisent le changement de signe de la fonction d'onde  $\psi$ . Aucune précision supplémentaire sur la valeur exacte de ce signe ne sera nécessaire. Les schémas inversés sont tout aussi valides, de façon totalement arbitraire.

On verra dans le chapitre suivant pourquoi il est nécessaire de garder l'empreinte du signe différent de la fonction d'onde selon le demi-espace.

On pourra voir en annexe 4, les formes des 5 orbitales nd ( $l=2$ )

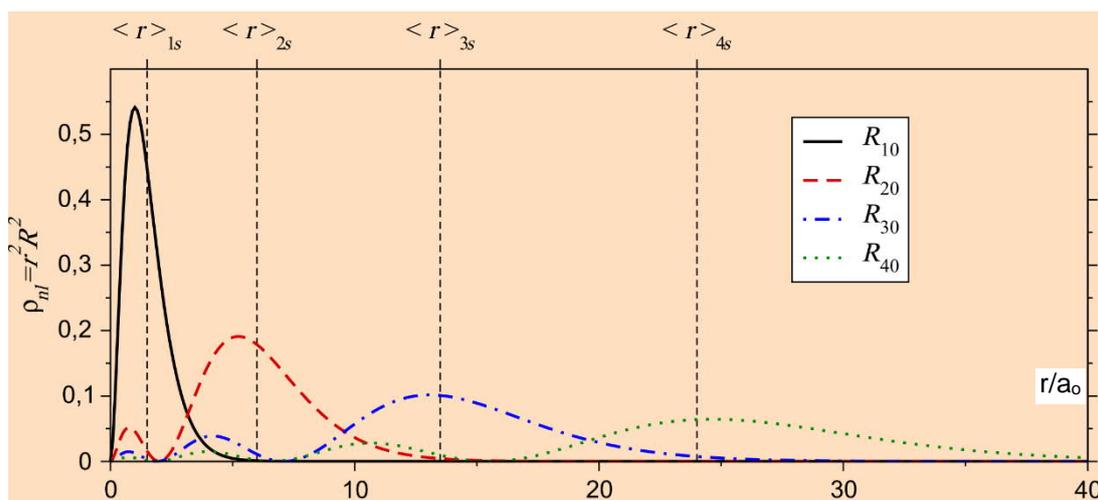
#### 4-B- LA FONCTION RADIALE DONNE LA "TAILLE" DU NUAGE ELECTRONIQUE

Pour calculer la probabilité  $dP(r)$  de trouver l'électron, indifféremment de la direction, donc dans une sphère, d'épaisseur  $dr$ , à la distance  $r$ , il suffit de calculer  $dP(r) = (\iint_{\theta, \phi} \psi_{n,l,m_l}^2(r, \theta, \phi)) \cdot dr$  dans ce volume sphérique. On montre qu'il vaut :

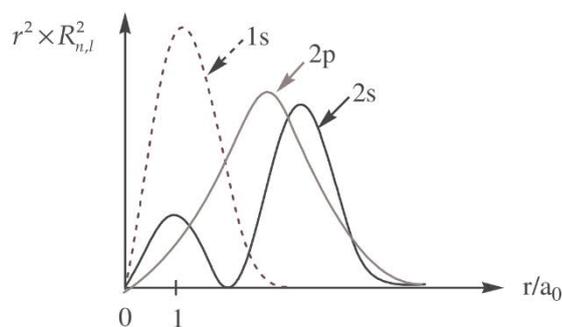
$$dP(r) = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2 \cdot dr \quad \text{où } R_{n,l} \text{ est la fonction radiale}$$

La **densité de probabilité radiale**  $\frac{dP(r)}{dr}$  notée  **$P(r) = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2$**  est intéressante à tracer. Voici

le résultat pour toutes les fonctions de type s, avec les valeurs des rayons moyens  $\langle r \rangle$  calculés, et rapportés :



où l'on constate que **le rayon moyen des orbitales augmente nettement avec n.**



La comparaison des résultats pour 2s et 2p montre par contre une **faible influence de l sur le rayon moyen.**

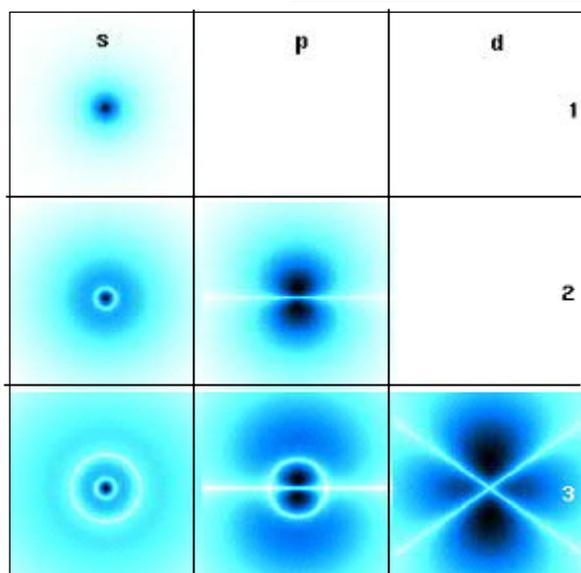
On pourrait aussi montrer que **lorsque Z croît** (pour les ions hydrogénoïdes), **le rayon moyen est inversement proportionnel à Z.**

Par exemple, si l'on calcule de rayon d'une orbitale par la plus grande valeur du rayon pour laquelle la densité de probabilité est maximale (noté  $r^*$ ), on obtient les valeurs suivantes pour les différents hydrogénoïdes :

	H	He <sup>+</sup>	Li <sup>2+</sup>	Be <sup>3+</sup>	B <sup>4+</sup>	C <sup>5+</sup>	N <sup>6+</sup>	O <sup>7+</sup>	F <sup>8+</sup>	Ne <sup>9+</sup>
$r^*$ (pm)	52.9	26.5	17.6	13.2	10.6	8.82	7.56	6.61	5.88	5.29

Ce résultat est logique : plus le pouvoir attracteur ( électrostatique ) du noyau augmente, plus l'électron est proche du noyau, plus faible est le rayon de l'orbitale atomique.

## 4-C- ETUDES DE PROBABILITE RADIALE + ANGULAIRE : DES GRAPHIQUES REALISTES



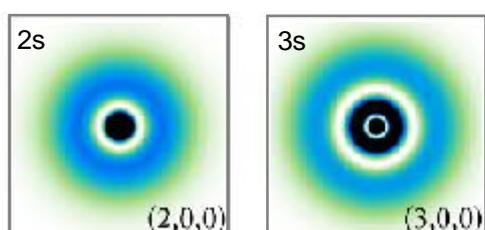
Le regroupement des résultats de probabilité obtenus en radial et en angulaire permet le tracé des zones de densité de probabilité réelles.

Le graphe ci-contre respecte les échelles en  $r$  de façon à montrer le volume plus important occupé lorsque  $n$  augmente.

Les formes présentées en 3-A restent valides.

On peut tracer, par calcul, les figures de probabilité de présence de 90%, par exemple. On assimile ces volumes à l'orbitale, par abus de langage, ce qui justifie le vocabulaire : l'électron est DANS l'orbitale.

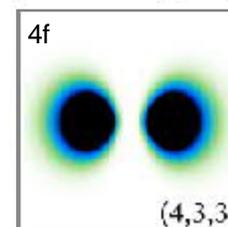
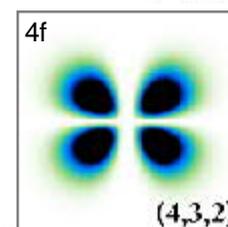
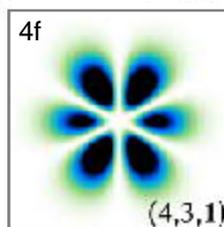
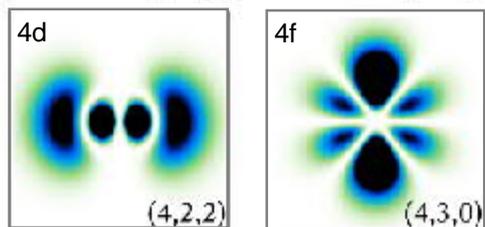
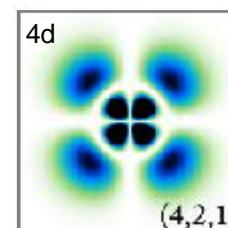
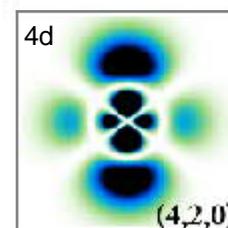
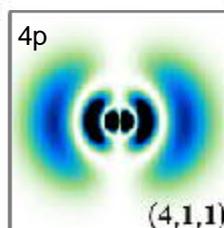
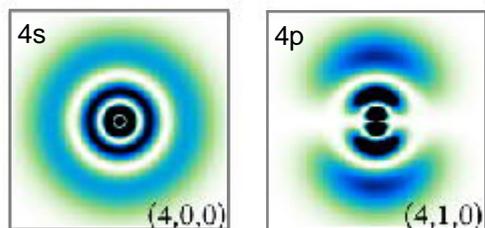
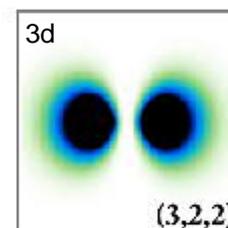
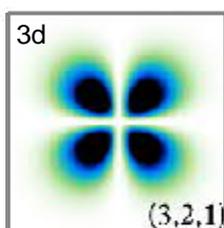
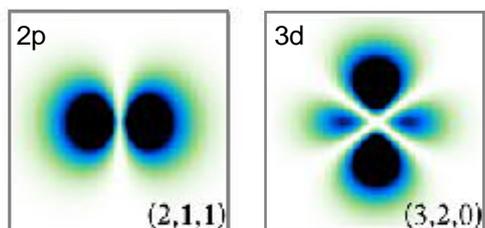
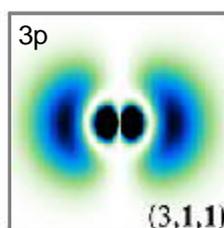
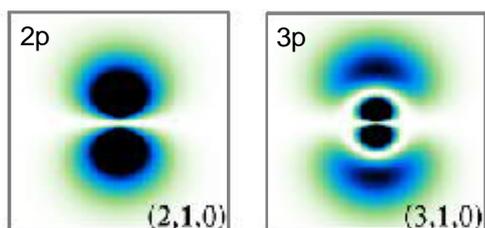
Dorénavant, nous utiliserons systématiquement le terme orbitale atomique ( OA ) pour désigner aussi bien la fonction d'onde, que le volume de probabilité de présence à 90%, ou que la case quantique.



## Orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène

Graphiques de densité de probabilité

Échelles en  $r$  non respectées



On notera l'existence de plans nodaux. La fonction  $\psi(r)$  change de signe à chaque traversée d'un plan nodal .

### 5-Bilan et schématisations usuelles

**(LE § QU'IL FAUT RETENIR !!!)**

• L'équation de Schrödinger  $\mathbf{H} \psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E} \cdot \psi(\mathbf{r})$  permet de trouver les énergies accessibles et les fonctions d'onde associées à la particule électron.

• L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes est quantifiée :

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

(1 J =  $6,24 \cdot 10^{18}$  eV)

•  $n$  est le nombre quantique principal.  **$n$  définit une couche (d'énergie) électronique.**

• Les niveaux d'énergie sont **dégénérés**. A chaque niveau  $E_n$  correspond  $n^2$  fonctions d'ondes ou orbitales atomiques. Les niveaux d'énergie ne sont pas régulièrement espacés.  $\Delta E_{n,n+1}$  décroît pour  $n$  croissant.

• Ces orbitales atomiques dépendent de 2 autres nombres quantiques :

-  $l$  nombre quantique secondaire ou orbital :  $l \in [0 ; n-1]$

-  $m_l$  nombre quantique magnétique :  $m_l \in [-l ; +l]$

• Les orbitales atomiques portent des noms ne dépendant que de  $n$  et  $l$  :

ns pour  $l = 0$ , 1 seule orbitale portant ce nom

np pour  $l = 1$ , 3 orbitales portant ce nom (car 3 valeurs de  $m_l$  possibles)

nd pour  $l = 2$ , 5 orbitales portant ce nom (car 5 valeurs de  $m_l$  possibles)

nf pour  $l = 3$ , 7 orbitales portant ce nom (car 7 valeurs de  $m_l$  possibles)

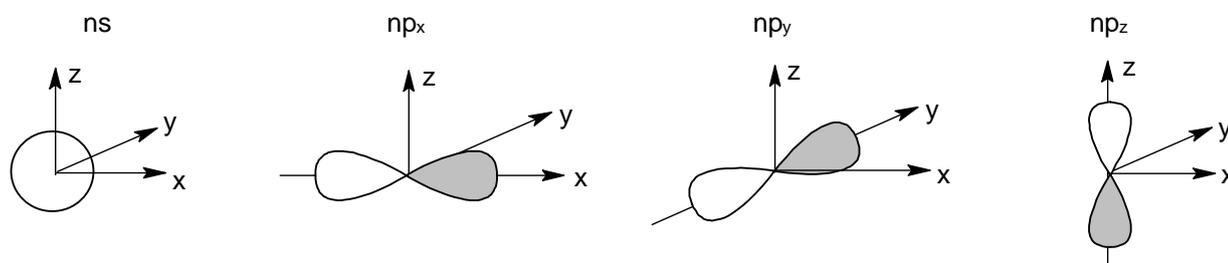
• On accède aux probabilité de présence des électrons dans un volume  $V$ ,  $P(V)$ , grâce au calcul de :

$$P(V) = \iiint_V \psi_{n,l,m_l}^2(r, \theta, \phi) \cdot dV$$

• Les fonctions d'onde sont le produit d'une fonction angulaire, qui donne la forme de l'orbitale, et d'une fonction radiale qui donne le rayon moyen de l'orbitale.

• Le rayon moyen des orbitales croît avec  $n$ , et dépend peu de  $l$ . Il est inversement proportionnel à  $Z$  pour les ions hydrogénoïdes.

• La forme des orbitales ne dépend pas de  $n$ . On retient les formes simplifiées des différentes orbitales, s et p représentées dans un repère cartésien (O,x,y,z), dans lesquelles on reconnaît les plans nodaux :



• Les parties grisées par opposition aux parties blanches signifient des signes opposés pour la fonction d'onde  $\psi$  à l'origine du calcul de probabilité de présence, par le calcul de  $\psi^2$ .

• Sur les graphiques en énergie, les orbitales atomiques sont représentées par un simple trait horizontal, ou plus rarement, par une case carrée (vocabulaire case quantique).

• Le vocabulaire courant finit par assimiler la fonction d'onde  $\psi$  au volume de probabilité de présence = 90%, calculé à partir de  $\psi^2$ , d'où l'expression d'un électron **dans** une OA.

## II- LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

Pour les atomes poly-électroniques, l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger est fortement compliqué par les interactions entre des électrons  $i$  et  $j$ , distants de  $r_{ij}$ , s'ajoutant à l'interaction noyau électron, distants de  $r_i$  ou  $r_j$ . La résolution analytique devient alors impossible sans approximations : on ne calcule donc que des fonctions d'onde approchées du système.

### 1- Exemple d'un modèle simplificateur, le modèle de Slater : charge effective

Dans ce modèle :

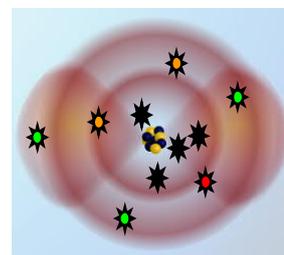
- Les électrons sont supposés distribués, comme dans l'atome d'hydrogène, en couches, liées à  $n$ , de rayon moyen croissant.
- L'idée est d'étudier chaque électron comme celui d'un hydrogénoïde. Chaque électron ne subit pas la même force d'attraction de la part du noyau, car pour un électrons donné  $i$ , le noyau est masqué (on dit **écranté**) :
  - Totalement, par les électrons des couches inférieures,
  - Partiellement, par les électrons de la même couche que lui .
  - Les électrons des couches supérieures ne masquent pas du tout le noyau, et sont considérés comme invisibles pour l'électron étudié.

★ Électron  $i$  étudié ( couche à  $n=3$  par exemple )

★ Électrons des couches inférieures : 100 % d'écrantage ( couches 1 et 2)

★ Électrons de la même couche que  $i$  :  $\approx 30\%$  d'écrantage ( couche 3 )

★ Électrons des couches supérieures à  $i$  : 0% d'écrantage ( couches 4 et + )



C'est ainsi qu'on peut définir un potentiel moyen ressenti par cet électron  $i$ , unique, créé par un noyau de charge efficace  $Z_i^* < Z$ , appelée **charge effective nucléaire**  $Z_i^* = Z - \sigma_i$  où  $\sigma_i$  s'appelle la constante d'écran pour l'e  $i$ .

Cette modélisation permet de se ramener à l'étude d'un atome monoélectronique  $e_i$  de noyau de charge  $Z_i^*$ .

Remarque : ce modèle très séduisant par sa simplicité, engendre néanmoins des erreurs importantes sur les niveaux

d'énergie des électrons dans les orbitales atomiques (calculées dans ce modèle par  $\varepsilon_i = -Z_i^{*2} \frac{13,6}{n_i^{*2}} (\text{eV})$ ) mais

**permet d'avoir une bonne modélisation qualitative de l'évolution des rayons atomiques par augmentation de  $Z$** , comme nous le verrons plus loin (§ IV )

### 2- Les résultats dans le cadre du « meilleur modèle »

- On est amené à parler du nombre quantique de spin électronique  $m_s$ , qui ne peut prendre que 2 valeurs :

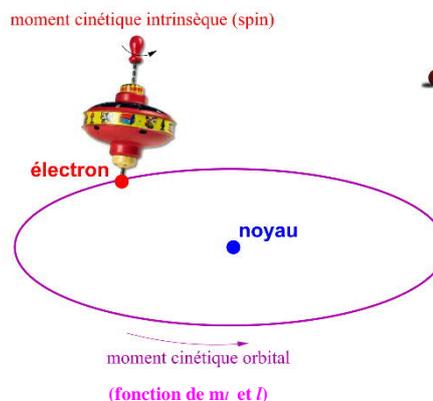
$$+ \frac{1}{2} \text{ et } - \frac{1}{2}$$

Le spin électronique ne provient pas de l'équation de Schrödinger. Il existe pour toute particule. On peut le considérer comme une image du moment cinétique intrinsèque (sur son propre axe de rotation ) de chaque particule. Par opposition,  $l$  et  $m_l$  donnent une image du moment cinétique de l'électron ( quantifié ) autour du noyau.

Représentation d'un électron de spin  $+ \frac{1}{2}$  :

Représentation d'un électron de spin  $- \frac{1}{2}$  :

On montre que statistiquement, le spin  $+ \frac{1}{2}$  est plus probable : ce sera la « valeur » donnée en 1° intention.



**Moment culturel** : les électrons sont des fermions car spin  $\frac{1}{2}$  entier. Par contre les bosons sont des particules de spin entier. Les fermions sont soumis au principe d'exclusion de Pauli, contrairement aux bosons. Les photons sont des bosons.

Compte tenu de la prise en compte de ce 4<sup>o</sup> nombre quantique  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , les résultats sont alors les suivants :

- Les nombres quantiques  $n, l, m_l$  existent toujours.
- Comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, chaque orbitale atomique  $\psi_i$  peut s'écrire comme le produit d'une partie angulaire et d'une partie radiale :

$$\psi_{n,l,m_l}(\theta, \Phi, r) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \Phi)$$

Donc les noms des orbitales sont conservés : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s etc... avec les mêmes correspondances.

La partie angulaire **est identique à celles obtenues pour les hydrogénoïdes.** =>

**Les formes des orbitales atomiques sont les mêmes.**

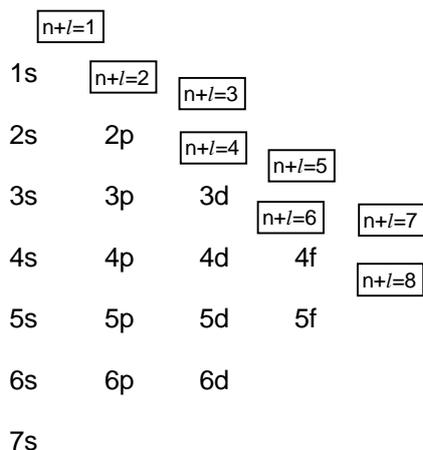
La partie radiale s'ajuste de façon à tenir compte de la **charge efficace** du noyau .

• Grosse différence par rapport aux hydrogénoïdes : **les niveaux d'énergie accessibles dépendent de n et de l,** ( et non plus seulement de n ) ce qui conduit donc à une **levée partielle de la dégénérescence** des niveaux d'énergie. **Seules les orbitales de même nom sont dégénérées,** c'est-à-dire au même niveau d'énergie

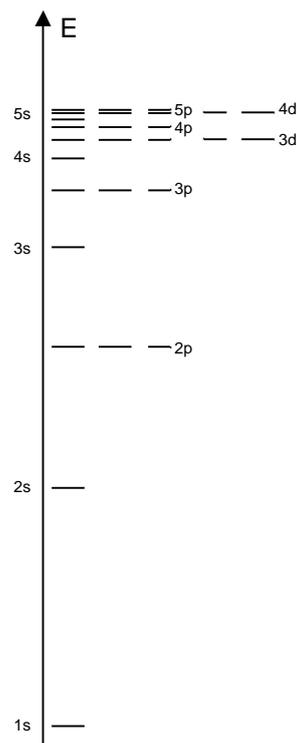
- Les niveaux d'énergie se classent de la façon suivante :
  - Pour une même valeur de  $l$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus grande que  $n$  est grand  
Exemple :  $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$
  - Pour une même valeur de  $n$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus grande que  $l$  est grand  
Exemple :  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$
  - Pour 2 valeurs  $n+l$  égales, c'est  $n$  qui a une influence prédominante, l'orbitale de  $n$  le plus faible a l'énergie la plus basse.  
Exemple :  $5s : n+l = 5$  ,  $4p : n+l = 5$  ,  $3d : n+l = 5$       $E_{3d} < E_{4p} < E_{5s}$

**On classe donc les OA en NRJ selon (n+l) croissant, et pour 2 valeurs de (n+l) identiques, par n croissant.**

Schématiquement :



**ATTENTION** : Chaque atome a sa propre échelle d'énergie . Il n'existe pas de valeur unique associée à 2s, ou 3p ou 4s etc... . Même lorsque l'on passe d'un atome à un ion par exemple, le niveau d'énergie de la sous-couche imputée est modifié.



Ce qui permet l'échelle ci-contre de classement des OA en énergie :

**Chaque n définit une couche d'électrons.**

**Chaque niveau d'énergie définit une sous-couche**

Comment les électrons s'attribuent-il une énergie et une fonction d'onde ???

L'attribution des fonctions d'onde ( orbitales ) aux électrons d'un atome obéit à l'idée générale que, pour un atome dans son **état FONDAMENTAL** ( ie le plus stable ) , les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possibles.

On aurait ainsi pu imaginer que tous les électrons se placeraient dans l'orbitale 1s, systématiquement la plus basse en énergie !

**MAIS...** il y a des règles supplémentaires à respecter, fournies par la résolution des équations de Schrödinger :

### 3- Règles de remplissage des orbitales atomiques

L'attribution des nombres quantiques, et donc des fonctions d'onde, obéit aux règles suivantes :

•**Règle de Pauli** : 2 e<sup>-</sup> ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques égaux

=> pas plus de 2 e<sup>-</sup> par orbitale, qui seront de nombres quantiques de spin opposés.



Ainsi le remplissage maximum sera :



•**Règle de Hundt** : Toutes les orbitales de même énergie doivent être remplies par un électron, avant d'envisager la formation de **doublets**, car **appairer** des électrons est légèrement coûteux en énergie.

=> soient 4 électrons à placer dans les orbitales 2p :



•**Règle de Klechkowsky** : Les niveaux d'énergie se remplissent par ordre croissant d'énergie, soit à (n+l) croissant, et pour une valeur de (n+l) donnée, à n croissant.

=>



On peut ainsi attribuer à chaque atome la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques, ou cases quantiques :

#### Exemples :

<sup>1</sup>H :

<sup>3</sup>Li :

<sup>6</sup>C :

<sup>11</sup>Na :

<sup>15</sup>P :

<sup>24</sup>Cr :

<sup>78</sup>Pt :

## 4-Configuration électronique d'un atome et de ses ions

### 4-A- CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ATOME

On a vu avec le platine la limite de la schématisation en cases quantiques, qui devient trop lourde pour les atomes de Z élevé. On a alors choisi la notation suivante :

Chaque orbitale, ou sous-couches d'orbitales dégénérées, est notée par son nom ( 1s , 2p, 4d, ... ) , et **on place en exposant le nombre d'électrons qui sont dans l'orbitale.**

On perd ainsi la notion d'électrons célibataires ou appariés, mais comme seules les sous-couches incomplètes en contiennent, il sera facile de revenir à la schématisation en case quantique uniquement pour la sous-couche incomplète.

**Configurations électroniques** des atomes :

$^1\text{H}$  :

$^3\text{Li}$  :

$^6\text{C}$  :

$^{11}\text{Na}$  :

$^{15}\text{P}$  :

$^{24}\text{Cr}$  :

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

On appelle **couche de valence** ou **électrons de valence** l'ensemble des électrons de la **couche de plus grand n** + les électrons de la **dernière sous-couche non pleine**.  
Tous les autres électrons sont des **électrons de cœur**.

☞ Préciser le nombre d'électrons de valence des atomes précédents, et leurs orbitales.

On vient de déterminer ici une nouvelle méthode pour trouver le nombre d'électrons de valence, et le nombre d'électrons célibataires d'un atome. On rappelle que les liaisons se construisent avec les électrons de valence, et que plus généralement, toutes les propriétés chimiques des éléments sont liées à leur structure de valence. Sans classification périodique, la seule connaissance du nombre d'électrons d'une espèce, permet de connaître sa configuration, son nombre d'électrons de valence et les possibilités de liaisons.

**Hypervalence** : On a remarqué que les niveaux d'énergie des OA se rapprochent lorsque n croit. L'hypervalence des atomes à partir de la 3<sup>e</sup> ligne de la classification en est une conséquence. L'hypervalence est due à l'occupation à volonté des OA vides, supérieures en énergie aux OA de valence, mais très proches en énergie, pour permettre la création de liaisons supplémentaires. La limite du « très proche en énergie » correspond à l'écart entre 3p et 4s .

**Exemple** :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : OA de valence du soufre:  $3s^2$  et  $3p^4$  : 6 électrons de valence, mais seulement 2 e<sup>-</sup> célibataires.

Le soufre a 6 liaisons car les OA 4s et 3d proches et vides participent aussi à la création des liaisons supplémentaires => plus de 8 électrons possibles autour de l'atome.

Tout se passe comme si le soufre prenait comme configuration :  $3s^1 3p^3 4s^1 3d^1$  soient 6 électrons célibataires à appairer par les liaisons.

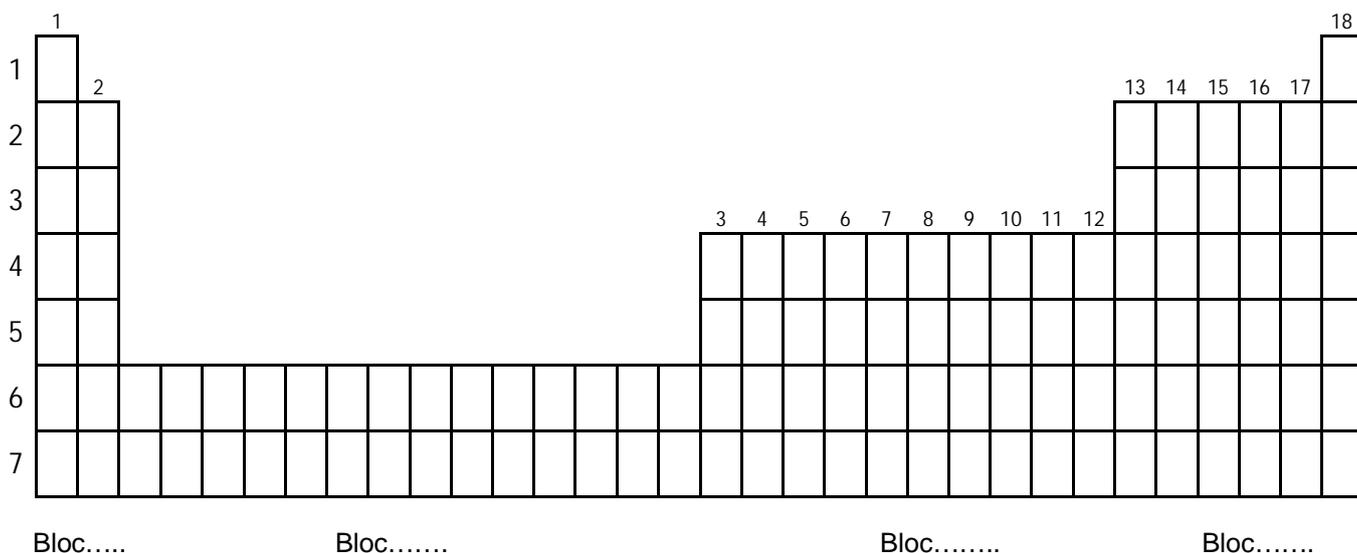


### III- LA CLASSIFICATION PERIODIQUE ET LES CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

#### 1- Architecture de la classification périodique

Ces résultats issus du modèle théorique de Schrödinger est parfaitement compatible avec la structure du tableau périodique, dite « en blocs ». Connaissant la configuration électronique d'un atome, on connaît sa place dans la classification périodique. Inversement, à la lecture du tableau périodique, on peut retrouver la configuration électronique d'un atome, et ses électrons de valence.

Chaque ligne de la classification correspond à la valeur de n pour les dernières OA s / p remplies .  
 On se souvient qu'on ne peut placer que 2 électrons dans les OA ns, et 6 électrons dans les OA p, 10 électrons dans les OA d et 14 dans les OA f



A detailed periodic table with element symbols, atomic numbers, and names. The table is color-coded by groups and periods. The groups are numbered 1 to 18 at the top. The periods are numbered 1 to 7 on the left side. The elements are arranged in their standard periodic order.

Ainsi, pour chaque atome dans sa position, on peut retrouver très vite sa configuration de valence, en particulier :

Vanadium V :

Période 4, colonne 5 dans le bloc .... => configuration : ..... , ..... électrons de valence

Antimoine Sb :

Période 5 , colonne 15 dans le bloc ..... => configuration : ..... , ..... électrons de valence

Osmium Os :

Période 6 , colonne 8 dans le bloc..... => configuration : ..... , ..... électrons de valence

Gadolinium Gd :

Période 7, 8<sup>ième</sup> colonne du bloc f => configuration : ..... , ..... électrons de valence

On remarque que la classification ainsi écrite donne des cases un peu petites, donc on lui préfère une version où le bloc f, non numéroté en colonnes, est externalisé :

GROUPE																																			
1																																			
1																	2																		
1	1.008																	4.0026																	
	H																	He																	
	HYDROGÈNE																	HÉLIUM																	
2																																			
3	6.94	4	9.0122															5	10.81	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180						
	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne													
	LITHIUM	BÉRYLLIUM															BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGÈNE	FLUOR	NÉON													
3																																			
11	22.990	12	24.305															13	26.982	14	28.085	15	30.974	16	32.06	17	35.45	18	39.948						
	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar													
	SODIUM	MAGNÉSIMUM															ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON													
4																																			
19	39.098	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.38	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.971	35	79.904	36	83.798
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
	POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANÈSE	FER	COBALT	NICKEL	CUIVRE	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME	KRYPTON																	
5																																			
37	85.468	38	87.62	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.95	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60	53	126.90	54	131.29
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
	RUBIDIUM	STRONTIUM	YTRIUM	ZIRCONIUM	NIOBIUM	MOLYBDÈNE	TECHNÉTIUM	RUTHÉNIUM	RHODIUM	PALLADIUM	ARGENT	CADMIUM	INDIUM	ÉTAIN	ANTIMOÏNE	TELLEURE	IODE	XÉNON																	
6																																			
55	132.91	56	137.33	57-71		72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	188.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)	85	(210)	86	(222)
	Cs	Ba	La-Lu		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
	CÉSIIUM	BARYUM	Lanthanides		HAFNIUM	TANTALE	TUNGSTÈNE	RHÉNIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINE	OR	MERCURE	THALLIUM	PLOMB	BISMUTH	POLONIUM	ASTATE	RADON																
7																																			
87	(223)	88	(226)	89-103		104	(267)	105	(268)	106	(271)	107	(272)	108	(277)	109	(278)	110	(281)	111	(280)	112	(285)	113	(285)	114	(287)	115	(289)	116	(291)	117	(294)	118	(294)
	Fr	Ra	Ac-Lr		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																
	FRANCIUM	RADIUM	Actinides		RUTHÉRFORDIUM	DUBNIUM	SEABORGIUM	BOHRMIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	DARMSTADIUM	ROENTGENIUM	COPERNICIUM	NIHONIUM	FLÉROVIUM	MOSCOVIUM	LIVERMORIUM	TENNESSE	OGANESSON																

LANTHANIDES																													
57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.05	71	174.97
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
	LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM														

ACTINIDES																													
89	(227)	90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	(237)	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(262)
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr														
	ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM														

**2- Les groupes d'éléments de la classification périodique**

L'intérêt de la classification périodique, est que tous les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence, et donc a priori, des propriétés chimiques identiques, ou proches.

Ainsi on nomme les éléments en fonction de leur groupe d'appartenance, que vous connaissez :

**Groupe ( ou colonne ) 18 , LES GAZ RARES :**

Propriété commune : couche de valence PLEINE ns<sup>2</sup> np<sup>8</sup> : le nirvana atomique, **énergie minimale**... inertes, ne créent pas de liaisons.

Pour raccourcir les écritures des configurations des éléments, on peut se rapporter au gaz rare le plus proche, et continuer le remplissage :

- Exemples : <sup>16</sup>S : .....  
<sup>27</sup>Co : .....  
<sup>55</sup>Cs : .....

**Groupe ( ou colonne ) 1 , LES ALCALINS :**

Propriété commune : 1 seul électron dans leur couche de valence : ns<sup>1</sup>.

But dans la vie : perdre leur électron de valence pour acquérir la structure électronique d'un gaz rare (n-1)s<sup>2</sup> (n-1)p<sup>6</sup>

Conclusion : •ce sont des REDUCTEURS :

- Exemples : [He]2s<sup>1</sup> Li → Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> et Li<sup>+</sup> isoélectronique de l'Hélium  
 [Ne]3s<sup>1</sup> Na → Na<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> isoélectronique du Néon  
 [Ar]4s<sup>1</sup> K → K<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> et K<sup>+</sup> isoélectronique de l'Argon

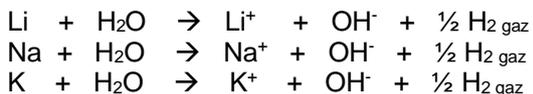
• Lorsqu'ils sont « liés » à un autre atome, ils leur cèdent leur e<sup>-</sup> ns<sup>1</sup> NaX <=> Na<sup>+</sup> , X<sup>-</sup> TOUJOURS !

D'où vient leur nom ?

Histoire : les anciens, en mettant du lithium, sodium, potassium, dans de l'eau, observaient la « dissolution » de l'espèce et la solution obtenue avait la même propriété que les solutions obtenues à partir de « cendre de salicorne » nommée **al-quâly** par les arabes, soient des solutions alcalines . On a donc nommé ces espèces les alcalins.

Les solutions en question sont en fait des solutions BASIQUES , contenant OH<sup>-</sup>.

En effet , ils réduisent l'eau selon les réactions :



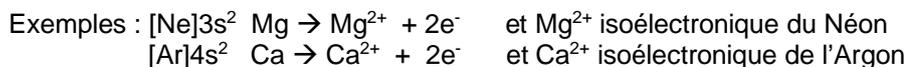
Les ions Li<sup>+</sup> , Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> isoélectroniques des GR sont inertes

Groupe (ou colonne) 2 , LES ALCALINO-TERREUX :
--

Propriété commune : 2 électrons dans leur couche de valence :  $ns^2$

But dans la vie : perdre ces deux électrons pour acquérir la structure électronique d'un gaz rare  $(n-1)s^2 (n-1)p^6$

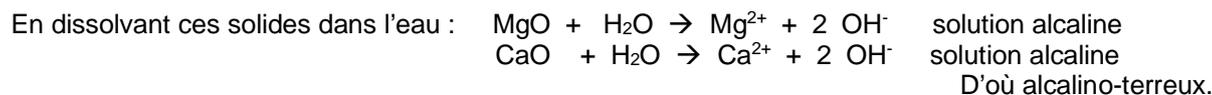
Conclusion : ce sont des REDUCTEURS, mais plus faibles que les alcalins, car c'est plus dur de perdre 2 électrons d'un coup que un seul, surtout quand l'atome est petit ( cas du béryllium ).



Ils réagissent sur l'eau comme les alcalins, mais il faut chauffer ( calcium ) voire en présence de vapeur d'eau ( Magnésium )

D'où vient leur nom ?

Histoire : On les trouve dans la terre , et en brûlant cette terre, on les isole sous forme d'oxydes solides  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ .



Remarque : O appartient au groupe 16 :  $[\text{He}]2s^2 2p^4$  donc , but dans la vie, gagner 2 électrons pour devenir isoélectronique du GR suivant : Ne.

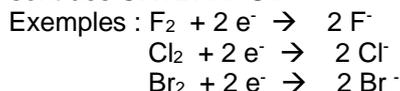


Groupe (ou colonne 17) , LES HALOGENES :
--

Propriété commune : 7 électrons dans leur couche de valence :  $ns^2 np^5$

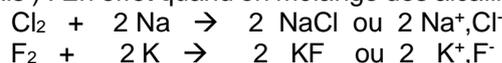
But dans la vie : gagner un électron supplémentaire pour acquérir la structure du gaz rare qui suit  $ns^2 np^6$ .

Conclusion : ce sont des OXYDANTS :



D'où vient leur nom ?

Du grec : qui génère (genos) des sels ( hals ) . En effet quand on mélange des alcalins avec ces éléments, on obtient une réaction redox violente :



On rappelle qu'un sel est une association de 2 ions de signes opposés.

⇒ [Exercice 7,8](#)

#### IV- EVOLUTION DES PROPRIETES DES ATOMES DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

Les propriétés et leurs évolutions peuvent être justifiées par une réflexion sur la notion de charge efficace introduite par Slater.

##### 1-Rayon des orbitales atomiques et des atomes

- **Les orbitales atomiques de cœur sont beaucoup plus contractées que les orbitales atomiques de valence.**

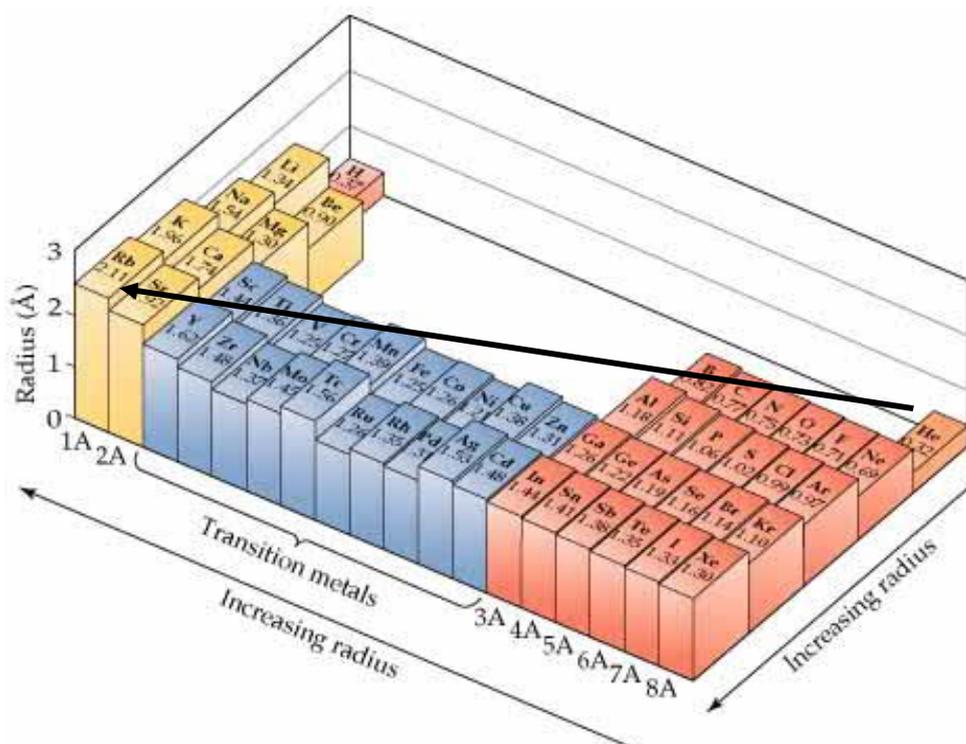
En effet, la charge efficace ressentie par les électrons de cœur est plus grande, puisque tous les électrons de valence, situés sur des couches de plus grand  $n$ , n'apportent aucun écrantage. Ils perçoivent donc une charge efficace très élevée qui les attire vers le noyau.

- **Le rayon d'un atome est donné par le rayon moyen des orbitales de valence.**

• Quand on parcourt la classification de gauche à droite dans une ligne ( ou période ), les orbitales de valence sont de plus en plus contractées . En effet lorsque l'on passe d'un atome ( exemple N ) à son voisin ( exemple O ),  $Z$  augmente d'une unité ( de 7 à 8 ) alors que la constante d'écran n'augmente que de  $0.30 \times$  la charge électronique, par apport d'un électron dans la même couche de valence. La charge efficace a donc augmenté de  $+0,7$  : l'orbitale se contracte. **Les rayons diminuent donc dans une ligne.**

• Au changement de ligne dans la classification, par exemple lors du passage de Ne ( $n=2$ ) à Na ( $n=3$ ), tous les électrons de la couche précédente écrantent dorénavant à 100% : le noyau exerce subitement un potentiel attracteur beaucoup plus faible : l'orbitale de  $n$  supérieur (3) gonfle brusquement et fortement.

**Les rayons augmentent donc en descendant dans une colonne.**



- **On appelle polarisabilité d'un atome, d'un ion ou d'une liaison, la capacité du nuage électronique correspondant ( de valence pour atome ou ion ), à se déformer sous l'effet d'un champ électrostatique extérieur.**

Le nuage électronique subit alors les effets en compétition de 2 pôles : le noyau, et le champ extérieur. Plus le rayon de l'atome est élevé, moins la contribution de la charge effective nucléaire sera élevée, et donc plus le champ extérieur sera actif sur le nuage électronique.

**Ainsi les atomes, ions ou liaisons les plus polarisables seront les espèces de plus grand rayon atomique, ou liaison entre atomes de plus grand rayon, ou liaisons les plus éloignées des noyaux.**

## 2- Énergie des orbitales et électronégativité

L'énergie des orbitales est directement lié à la **proximité** du noyau et à sa charge efficace.

Les orbitales de cœur très proches du noyau sont très basses en énergie.

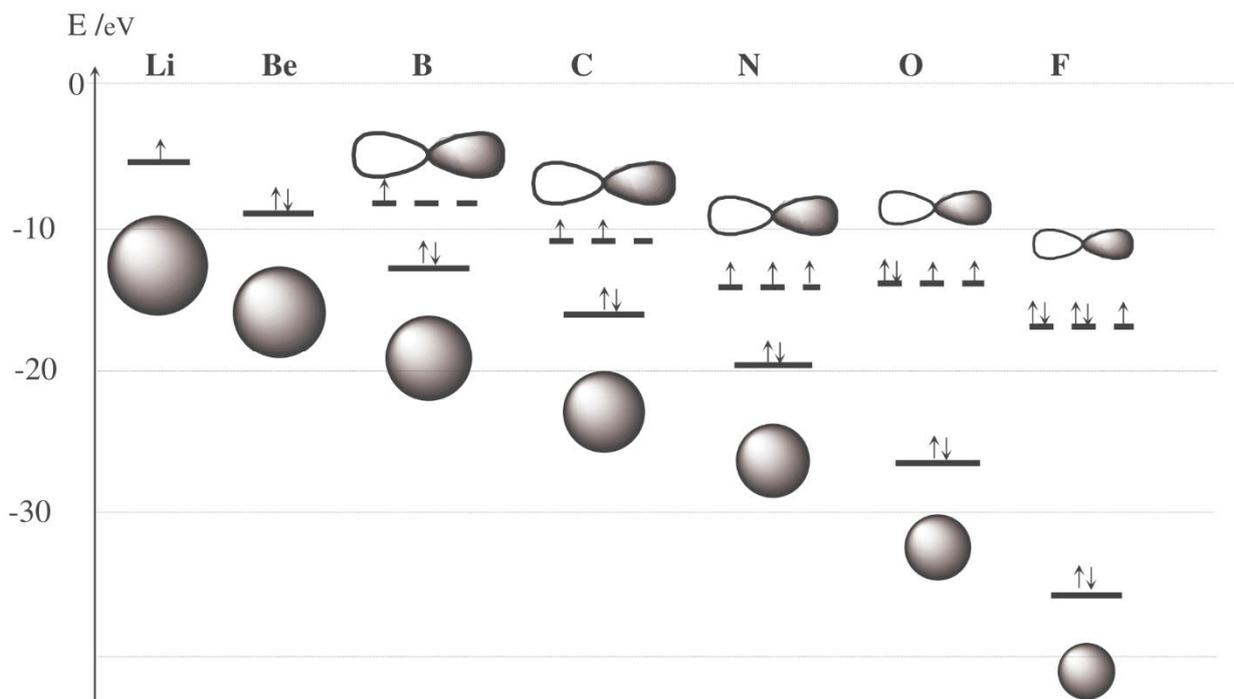
Exemple : Ne :  $1s^2 2s^2 2p^6$  énergie d'un électron 1s : - 870 eV  
 énergie d'un électron 2p : - 94 eV

En conséquence, comme la charge effective nucléaire augmente lorsqu'on se déplace vers la droite dans la classification périodique, l'énergie des orbitales de valence associées diminue.

Pour preuve le tableau ci-dessous donne les énergies de Slater (en eV)

1s	H -13,6							He -24,6
2s	Li -5,4	Be -9,4	B -14,7	C -19,4	N -25,6	O -32,4	F -40,1	Ne -48,4
2p	-3,5	-	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6
3s	Na -5,2	Mg -7,6	Al -11,3	Si -15	P -18,4	S -20,9	Cl -25,3	Ar -29,2
3p	-	-	-6	-7,8	-9,8	-11,7	-13,7	-15,8
4s	K -4,4	Ca -6,1	Ga -12,6	Ge -15,6	As -17,7	Se -20,9	Br -24,5	Kr -27,2
4p	-	-	-6	-7,5	-9,2	-10,9	-12,6	-14

L'évolution des rayons et énergies des OA de valence pour la deuxième période du tableau périodique sont représentés dans le schéma suivant :



où l'on observe que l'écart entre orbitales 2s et 2p augmente fortement sur une période

**L'électronégativité est la capacité d'un atome lié à attirer à lui les électrons d'une liaison supposée covalente.**

Dans la mesure où dans une liaison covalente chaque atome met en commun un ou plusieurs électrons de valence, on conçoit aisément que les électrons mis en commun se rapprochent de l'atome qui offre l'orbitale d'énergie la plus basse : c'est l'essence même de l'électronégativité d'un atome. Plus il présente une orbitale atomique de valence d'énergie basse, plus il sera électronégatif.

Ainsi, comme  $Z^*$ , **les électronégativités augmentent dans une période et diminuent dans une colonne.**

Les électronégativités  $\chi$  se calculent de multiples façons ;

- **Exemple 1** : Échelle *d'Allred-Rochow*, liée au modèle de Slater :

$\chi_{\text{Allred-Rochow}} = 3590 Z^*_{\text{eff}}/r^2 + 0,744$  en liaison directe avec ce qui vient d'être dit.

- **Exemple 2** : de façon la plus simple possible, selon *Mulliken*, par la formule :

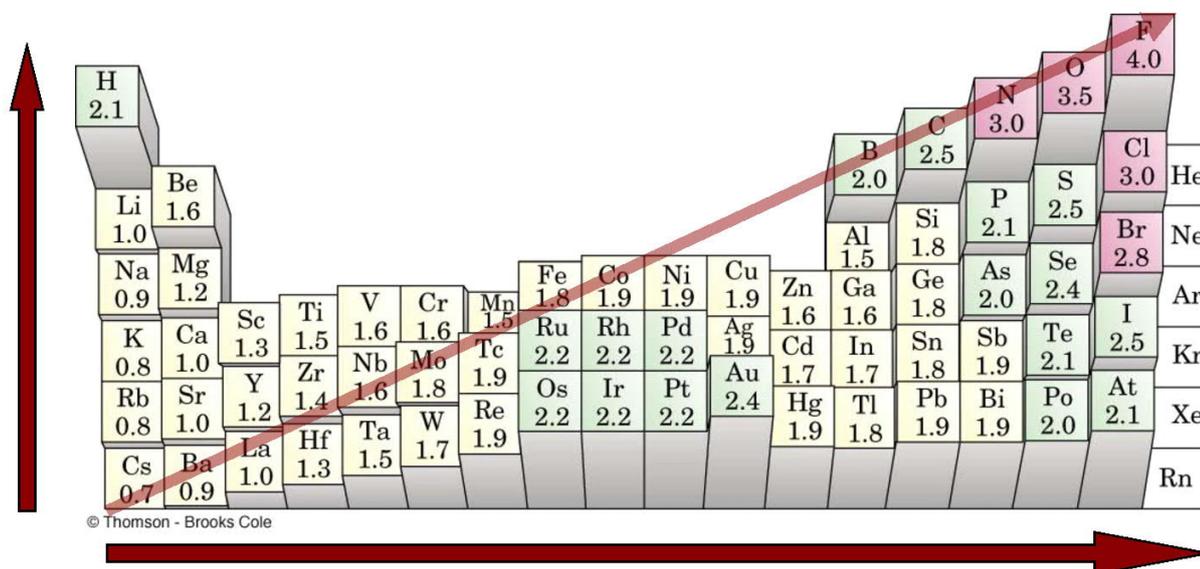
$\chi_{\text{Mulliken}} = 0.317 \times \frac{I+A}{2}$  où I=énergie de 1<sup>ière</sup> ionisation et A=affinité électronique.

Cette méthode utilise 2 notions relatives aux atomes libres gazeux, ce qui est éloigné de la définition de l'EN...

- **Exemple 3** : échelle de *Pauling*, la plus utilisée par les chimistes :

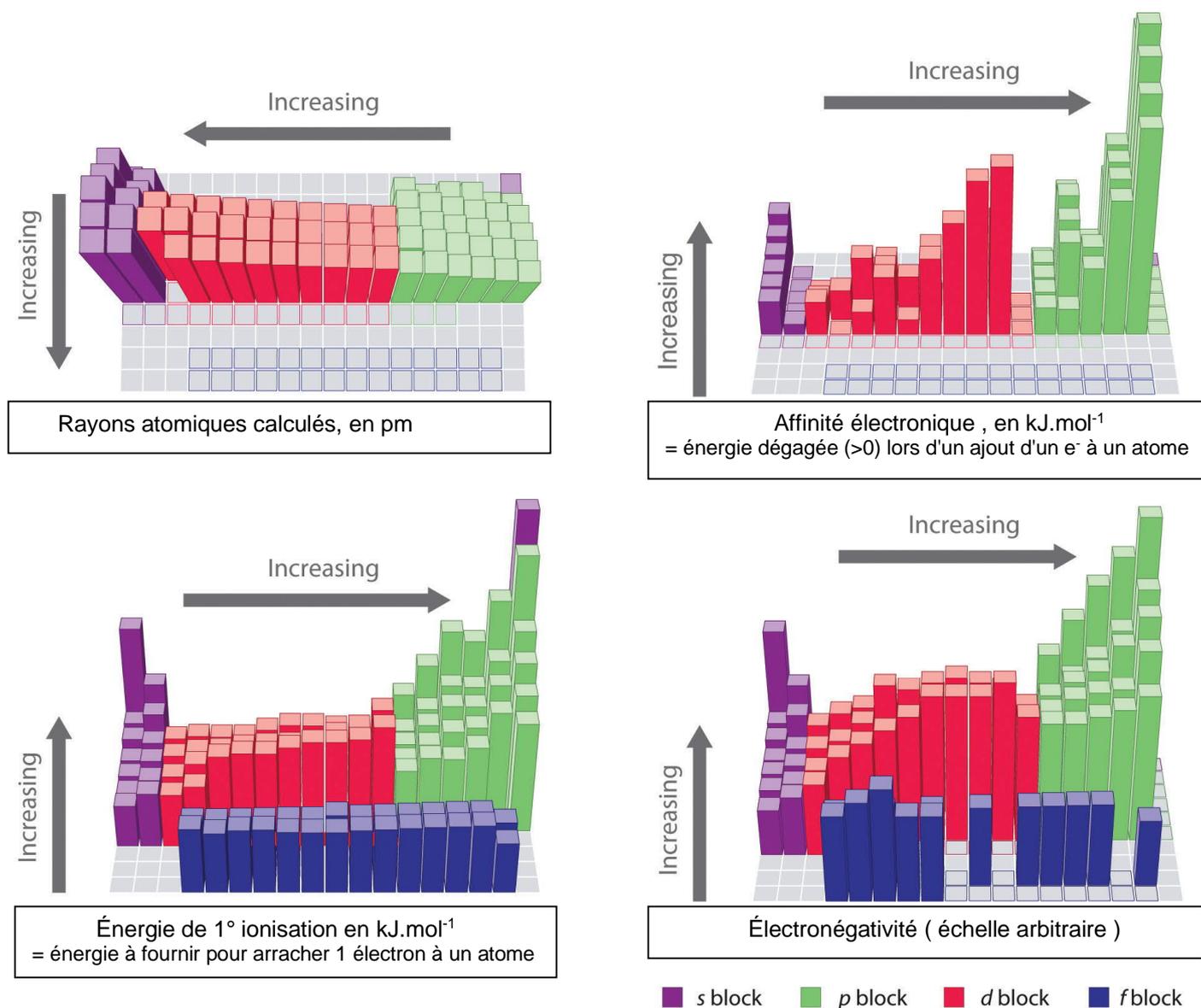
De sorte que :  $|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{D_{AB} - \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2}}$

où  $D_{AB}$ ,  $D_{AA}$  et  $D_{BB}$  sont les énergies des liaisons AB, AA et BB. Pauling associe la valeur maximale 4 au Fluor =>



Électronégativités selon Pauling

### 3-Propriétés périodiques dans la classification, et anomalies



( *increasing = augmentation* )

On remarque des irrégularités dans les croissances ou décroissances des affinités électroniques et énergies de 1<sup>o</sup> ionisation, à "mi bloc", p ou d, et "en fin de bloc" p ou d.

**Interprétation :** les configurations électroniques correspondant à  $nd^5$  ou  $np^3$  ( sous-couches  $\frac{1}{2}$  pleines), et  $nd^{10}$  ou  $np^6$  (sous-couches pleines), présentent une stabilisation particulière: ainsi détruire de telles configurations est plus coûteux en énergie, alors qu'inversement obtenir une telle configuration est moins coûteux. Le modèle de Schrödinger permet de trouver ce résultat qui est validé par les résultats expérimentaux ci-dessous.

Certaines exceptions aux règles de remplissage de Klechkowski peuvent s'interpréter par cet argument de la stabilisation particulière des sous-couches pleines ou demi-pleines.

#### 4- Réactivités fonction de la polarisabilité et donc des rayons

Un nucléophile doit sa propriété nucléophile à un **doublet non liant** porté par un atome excédentaire en électrons (c'est-à-dire chargé  $\delta^-$ ).

Plus que l'excédent d'électrons (déterminé par la comparaison d'électronégativité dans le cas d'un atome porteur lié), c'est la capacité du doublet non liant à se déformer vers le site électrophile, c'est-à-dire sa **POLARISABILITE**, et à se transformer en doublet liant qui décide de sa plus ou moins grande réactivité.

Ainsi,  $r$  croissant  $\Rightarrow$  **polarisabilité** croissante  $\Rightarrow$  réactivité nucléophile croissante

Exemples :  $I^- > Br^- > Cl^- > RN^- > RO^-$   
 $H_2S > NH_3 > H_2O$                        $R-NH_2 > R-OH$

Un électrophile doit sa propriété électrophile à un déficit électronique complet (carbocation) ou à un déficit électronique partiel  $\delta^+$  **couplé à un bon groupement partant** (ou une liaison  $\pi$  fragile).

Dans le cas du déficit électronique partiel, plus que l'intensité  $\delta^+$  de ce déficit (déterminée par comparaison d'électronégativité), c'est la capacité de liaison à rompre, entraînant le départ du groupe partant, et donc sa POLARISABILITE, qui décide de la plus ou moins grande réactivité.

Ainsi  $r$  lié croissant  $\Rightarrow$  **polarisabilité liaison** croissante  $\Rightarrow$  réactivité électrophile croissante. Il ne faut pas négliger non plus la **stabilité du groupe partant** tout aussi déterminante

Exemples  $C-I > C-Br > C-Cl \gg C-OH$  et  $C-NH_2$

Pour les deux derniers une activation est **indispensable**. Si on peut exceptionnellement observer le départ de  $OH^-$ , celui de  $NH_2^-$  n'est JAMAIS observé, car malgré une liaison légèrement plus longue,  $NH_2^-$  est moins stable que  $OH^-$ , ce qui en fait un groupe partant encore plus mauvais que  $OH^-$ .

On distinguera bien la propriété de polarité et de polarisabilité :

$C-F$  est beaucoup plus polarisée que  $C-I$  car  $F$  plus électronégatif que  $I$ ,      MAIS

$C-I$  est beaucoup plus polarisable que  $C-F$  car  $I$  est plus gros que  $F$  .      CONSEQUENCE :

$C-I$  est plus réactive que  $C-F$ , car c'est la capacité de rupture de la liaison qui est prépondérante, et donc sa polarisabilité. En réalité  $C-F$  est quasi inerte.

Une charge sur une espèce est source d'instabilité a priori. En phase gaz, il est très difficile d'obtenir des ions alors qu'ils sont obtenus en solution **grâce à la solvatation**.

Une charge est d'autant plus stable qu'elle est délocalisée : la résonance est donc le critère prioritaire pour juger de la stabilité d'une espèce chargée.

En cas d'absence de délocalisation sur plusieurs centres, la délocalisation dans un nuage de valence plus gros, et la stabilisation liée à une électronégativité élevée deviennent les effets majoritaires à considérer :

Exemple : $CH_3-NH_2 / CH_3-NH^-$	$pK_A \approx 34$	différence de taille minime, mais $\chi(O) \gg \chi(N)$ a l'effet majoritaire. par effet de délocalisation ( car $R(S) \gg R(O)$ )
$CH_3-OH / CH_3-O^-$	$pK_A \approx 18$	
$CH_3-SH / CH_3-S^-$	$pK_A \approx 10$	

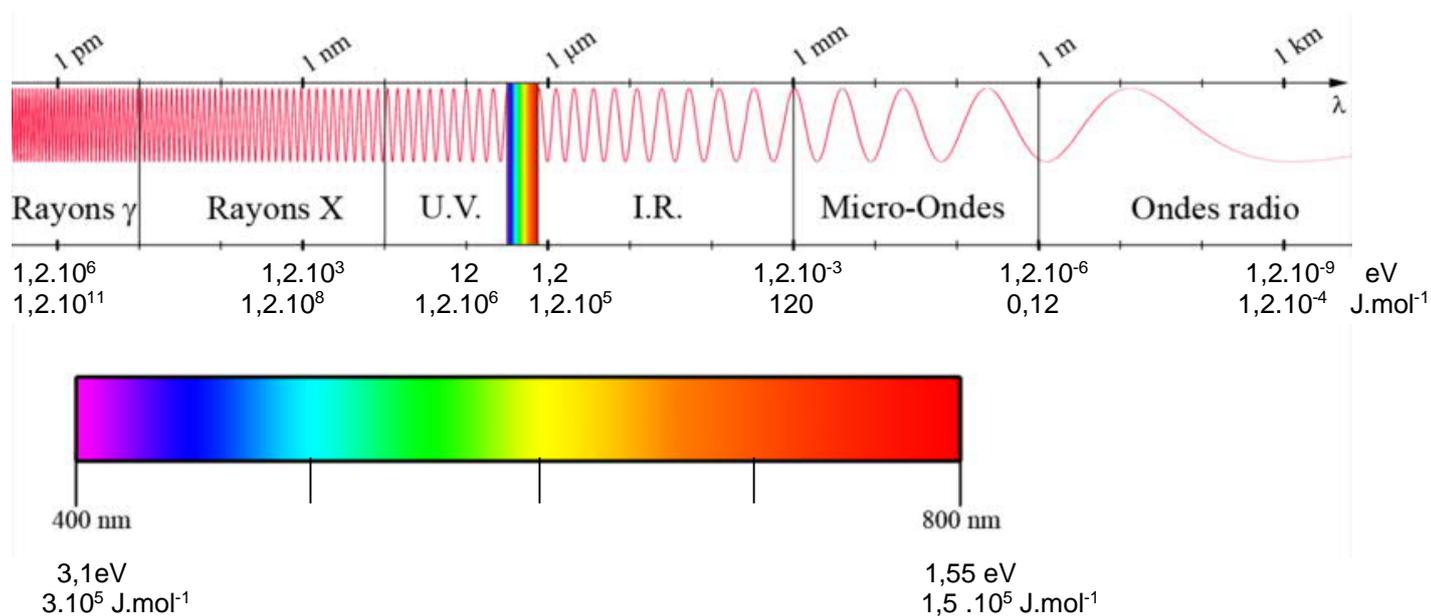
$\Rightarrow$  [Exercice 8 à 10](#)

#### CONCLUSION

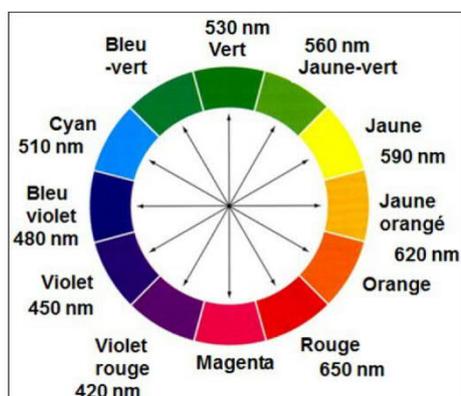
Les orbitales atomiques sont le premier maillon de toute la chimie moderne. A l'aide des orbitales atomiques, on construit des orbitales de fragments, puis/et des orbitales moléculaires, que l'on met en relation pour interpréter ou prévoir les réactions chimiques. L'efficacité des catalyseurs complexes métalliques fait aussi appel à ces constructions pour justifier de leur efficacité, toutes choses que nous étudierons dans la suite du cours cette année, **sans calcul, à l'aide de schémas**.

## ANNEXE 1

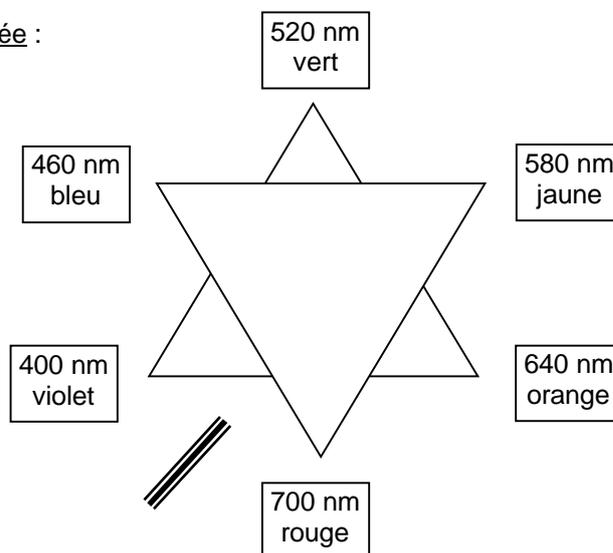
### Données générales de spectroscopie



à connaître :



Version simplifiée :



## ANNEXE 2

Fonctions angulaires et radiales des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas des hydrogéoïdes.

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\theta, \Phi)$	$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	1	0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (2 - \rho) \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
	$\pm 1$	$\mu \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$		1	$\frac{1}{24^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \rho \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (6 - 6\rho + \rho^2) \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
	$\pm 1$	$\mu \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$		1	$\frac{1}{486^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (4 - \rho) \cdot \rho \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$		2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \rho^2 \cdot e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$			
	$\pm 1$	$\mu \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (5 \cos^2 \theta - 1) \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$			Avec $\rho = \left(\frac{2Z}{na}\right)r$ pm
	$\pm 2$	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$			Avec $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ .
	$\pm 3$	$\mu \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^3 \theta \cdot e^{\pm 3i\phi}$			Où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_e}$

Remarque : si  $\mu \approx m_N$  alors  $a = a_0 = 52,9$  pm

$a_0$  est le rayon de Bohr.

[retour § cours](#)

## ANNEXE 3

Expressions de la partie réelle des fonctions angulaires des fonctions d'ondes des hydrogéoïdes, et leurs correspondances en coordonnées cartésiennes.

$l$	$m_l$	$S_{l,m_l}(\theta, \Phi)$	correspondance / cartésiennes
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$(x^2+y^2+z^2) / r^2$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta$	$z/r$
	+1	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cdot \cos\Phi$	$x/r$
	-1	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cdot \sin\Phi$	$y/r$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3\cos^2\theta - 1)$	$(2z^2 - x^2 - y^2) / r^2$
	+1	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \cos\Phi$	$xz / r^2$
	-1	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \sin\Phi$	$yz / r^2$
	+2	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \cos 2\Phi$	$(x^2 - y^2) / r^2$
	-2	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \sin 2\Phi$	$xy / r^2$

Relation entre coordonnées sphériques et cartésiennes

$x = r \sin\theta \cos\Phi$

$y = r \sin\theta \sin\Phi$

$z = r \cos\theta$

**DONC**

$\sin\theta \cos\theta = x/r$

$\sin\theta \sin\Phi = y/r$

$\cos\theta = z/r$

$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

---

Normalisation de  $S_{l,m_l}$

$a = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} \approx a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 52,9$

(cela revient à étudier la partie angulaire sur une sphère de rayon 1)

↑

Coeff de normalisation

↑

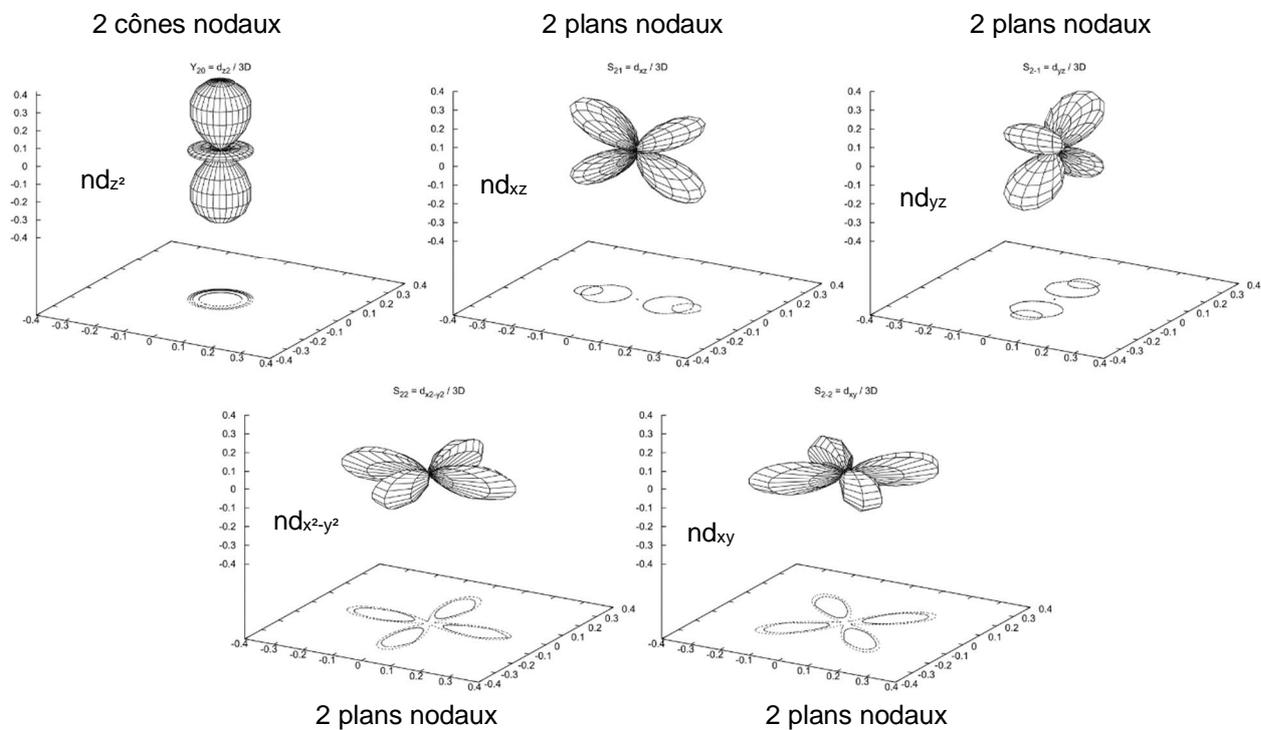
dépendance aux coordonnées sphériques

↑

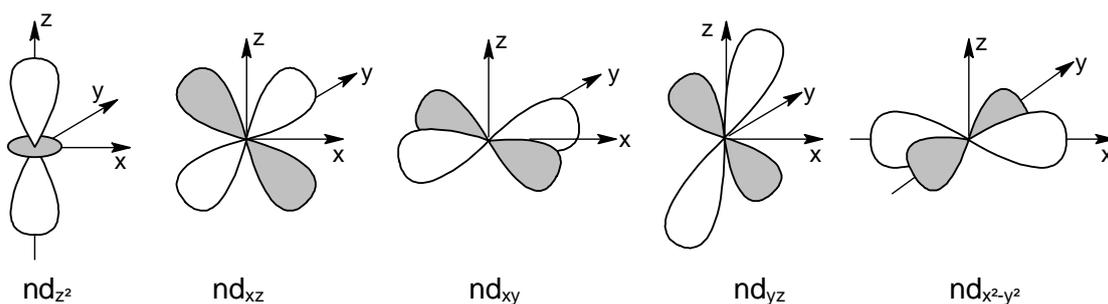
dépendance aux coordonnées cartésiennes

## ANNEXE 4

**Formes des FONCTIONS nd**  
(pas au programme, elles seront fournies ).



### Représentations conventionnelles



Les colorations blanches et grisées ont la même signification que précédemment : le souvenir du signe de la fonction  $\psi$  dans le domaine.

[retour § cours](#)