

## Ch. Q1

# Description quantique de l'atome : orbitales Atomiques (OA)

## INTRODUCTION

### I. QUELQUES NOTIONS DE BASE EN MECANIQUE QUANTIQUE. VERS LA DESCRIPTION QUANTIQUE DES ELECTRONS D'UN ATOME

- I.1. PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG
- I.2. DESCRIPTION PROBABILISTE : LA FONCTION D'ONDE
- I.3. EQUATION DE SCHRÖDINGER. ETATS STATIONNAIRES. QUANTIFICATION DU SYSTEME (CULTUREL)

### II. L'ATOME D'HYDROGENE ET LES IONS HYDROGENOÏDES : EDIFICES MONOELECTRONIQUES

- II.1. SOLUTIONS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER STATIONNAIRE
- II.2. ETATS ELECTRONIQUES
- II.3. ETUDE DES ORBITALES ATOMIQUES

### III. LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

- III.1. POSITION DU PROBLEME. APPROXIMATION ORBITALAIRE
- III.2. NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ATOME ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE
- III.3. RAYON ATOMIQUE, POLARISABILITE

## CONCEPTS-CLES

**Fonction d'onde, densité de probabilité de présence, orbitale atomique, énergie orbitale, densités de probabilité de présence radiale et angulaire, courbes d'isodensité, configuration électronique, rayons orbitaire et atomique, charge effective, électronégativité, polarisabilité.**

## CAPACITES EXIGIBLES

- Q11 : Interpréter  $|\Psi|^2$  comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point, et le relier à la densité de charge [I]
- Q12 : Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique, en fonction du nombre quantique principal  $n$  [II]
- Q13 : Dessiner la représentation conventionnelle ou reconnaître l'allure des OA de type s, p, d [II]
- Q14 : Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental [III]
- Q15 : Relier l'évolution du rayon associé à une OA à la charge effective ressentie par un électron l'occupant [III]
- Q16 : Relier l'évolution de l'énergie associée à une OA de valence à l'électronégativité de l'élément [III]
- Q17 : Relier le rayon associé aux OA de valence d'un atome à sa polarisabilité [III]

## INTRODUCTION

En PCSI, le modèle quantique de l'atome a été introduit en attribuant, à chaque électron d'un atome, quatre **nombres quantiques** ( $n, l, m, m_s$ ), uniques pour un électron donné : c'est le **principe de Pauli**. Ces quadruplets de nombres quantiques ont été associés à ce qu'on a appelé une **Orbitale Atomique (OA)**. La structure électronique des atomes était ensuite obtenue par remplissage des OA par niveaux d'énergie croissants (c'est la **règle de Klechkowski**).

Cette structure était à l'origine de l'existence d'une certaine périodicité des propriétés des éléments chimiques, dont était issue la **classification périodique des éléments** : à chaque période était associée le remplissage d'une nouvelle couche électronique, alors qu'à chaque colonne était associée une famille d'éléments aux propriétés chimiques plus ou moins analogues, ayant en commun une même configuration électronique des sous-couches de valence.

En PC, nous allons, grâce aux rudiments de mécanique quantique (MQ) acquis en PCSI, explorer plus précisément l'origine de ce **modèle quantique**, en mettant en exergue une **description probabiliste de la densité électronique** autour du noyau. De cette idée découle le concept d'orbitale atomique (OA), qu'on introduit ici plus précisément, sans mathématisation excessive.

Cette étude est un prélude nécessaire à la construction de la structure électronique des molécules (ch. Q2) et des complexes de coordination (ch. Q4), qui nous permettra d'explorer la **réactivité des entités chimiques** sous un autre angle que celui du modèle de Lewis, en mettant en œuvre la **chimie quantique** (ch. Q3 et O7).

Il est essentiel d'introduire ces concepts suffisamment tôt dans votre formation, tant ils sont utilisés dans la recherche fondamentale et appliquée de nos jours, en particulier avec l'accroissement des capacités de calcul numérique. La modélisation et en particulier la chimie quantique a, depuis une trentaine d'années désormais, accompagné les plus grands progrès dans des domaines aussi divers que la compréhension de la réactivité de nouvelles molécules organiques, l'étude des propriétés magnétiques, optiques, électriques et catalytiques des composés à base de métaux ou des macromolécules, la biochimie, la chimie des matériaux... ainsi que la prédiction de comportements structuraux, thermodynamiques, cinétiques (exemple : recherche de principes actifs pharmaceutiques par screening moléculaire) !

Le **dialogue incessant entre chimie théorique et chimie expérimentale** a autant fait progresser l'un et l'autre de ces domaines ; nous percevons l'importance de ce dialogue sur l'exemple de cas très simples en chimie organique et inorganique. Mais tout d'abord, commençons par quelques rappels de base...

## I. QUELQUES NOTIONS DE BASE EN MECANIQUE QUANTIQUE (MQ). VERS LA DESCRIPTION QUANTIQUE DES ELECTRONS D'UN ATOME

### I.1. « PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG »

+ Une des conséquences très importantes des postulats de la MQ est le « principe d'incertitude de HEISENBERG », qui tient à la nature quantique de la matière. Quelle que soit la précision des méthodes et des instruments de mesure dont l'expérimentateur dispose, il ne peut accéder à la détermination d'un état bien défini d'une particule au sens classique du terme. En effet, l'état quantique d'une particule n'est pas défini comme en mécanique classique. La forme du principe d'incertitude de Heisenberg qui nous intéresse est énoncée ci-dessous :

#### Relation d'indétermination de HEISENBERG (version spatiale) :

**Il est impossible de déterminer (ou de mesurer) simultanément, avec une précision infinie, la position et la quantité de mouvement d'une particule à un instant donné.**

Ainsi, dans une direction donnée de l'espace ( $x$ ) : 
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}$$

où  $\Delta x$  et  $\Delta p_x$  sont les incertitudes-type correspondant à la position et la quantité de mouvement selon l'axe des  $x$ .

#### Conséquences :

1) Si l'on cherchait à connaître avec une précision infinie la position d'une particule par exemple, on imposerait au système  $\Delta x = 0$  ; lors de cette mesure, l'incertitude sur la quantité de mouvement deviendrait alors infinie ; on ne peut donc évaluer *précisément* la position ou la quantité de mouvement d'une particule.

2) Plus généralement, une particule a une certaine extension dans l'espace des phases ( $x, p_x$ ) ou ( $x, \dot{x}$ ) : elle ne peut être à la fois parfaitement localisée et avoir une quantité de mouvement (et par conséquent une énergie cinétique) bien définie.

**NB** : Pour comprendre la relation entre la dualité onde-corpuscule et le principe d'incertitude de Heisenberg, et plus généralement la nature quantique de la matière, je recommande chaudement la lecture du premier chapitre du tome 5 des cours de Physique du grand R. FEYNMAN (empruntable dans toute bonne bibliothèque). On y parle de lancer de boulet de canon à travers un dispositif de trous d'Young !

+ **Conséquence sur la description quantique d'un électron dans un atome :**

**Application 1** : Dans le modèle classique de l'atome d'hydrogène, l'électron en trajectoire circulaire de rayon  $d$  a une vitesse  $v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m_e d}}$ . Calculer l'ordre de grandeur de l'incertitude minimale sur sa distance au noyau  $d$ . Commenter ce résultat. On donne le rayon moyen de l'atome d'hydrogène :  $d_0 \approx 52,9$  pm et la vitesse correspondante  $v_0 \approx 2,2 \times 10^6$  m s<sup>-1</sup>.

Données :  $m_e \approx 9,1 \times 10^{-31}$  kg  $\hbar \approx 1,05 \times 10^{-34}$  J s

On ne peut pas décrire l'électron comme une particule classique caractérisé par sa position  $\vec{r}$  et sa quantité de mouvement  $\vec{p}$ , déterminées à chaque instant.

**A la notion d'orbite électronique (trajectoire de l'électron) va se substituer la notion de nuage électronique délocalisé, associant à chaque portion de l'espace une certaine probabilité de présence de l'électron.**

On développe cette vision probabiliste dans la suite de l'exposé.

## **I.2. DESCRIPTION PROBABILISTE : LA FONCTION D'ONDE**

Afin de caractériser la probabilité de présence d'une particule comme l'électron dans un domaine de l'espace, on définit une amplitude de probabilité de présence, appelée fonction d'onde :

### **Fonction d'onde et densité de probabilité de présence :**

+ Pour décrire une particule, on associe à cette particule une **fonction d'onde** qui dépend des coordonnées d'espace et du temps<sup>1</sup>.  $\Psi(x, y, z, t) \in \mathbb{C}$  et contient toute l'information sur le système.

+ Seul  $D(x, y, z, t) = |\Psi|^2 = \Psi^* \times \Psi$  a un sens physique : il s'agit de la **densité de probabilité de présence** de la particule.

Autrement dit, si on considère un volume élémentaire de l'espace,  $d\tau = dx dy dz$ , la **probabilité élémentaire** d'y trouver la particule sera :

$$\boxed{dP = D(x, y, z, t) \cdot d\tau = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \cdot d\tau}$$

On remarque en particulier que les fonctions d'onde  $(+\Psi)$  et  $(-\Psi)$  représentent une même réalité physique !

+ **Condition de normalisation de la fonction d'onde :**

Etant sûr de trouver la particule dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  à un instant donné, la fonction d'onde vérifie la contrainte suivante :

$$\mathbb{P}(\text{particule} \in \text{espace entier}) = \iiint_{\mathbb{R}^3} dP = 1 \Leftrightarrow \iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi(x, y, z, t)|^2 \cdot d\tau = 1$$

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

<sup>1</sup> Elle peut éventuellement, en plus, dépendre d'une variable dite « interne », comme le spin de la particule.

### I.3. EQUATION DE SCHRÖDINGER. ÉTATS STATIONNAIRES. QUANTIFICATION DU SYSTEME

+ Un des postulats de la mécanique quantique non relativiste est l'équation d'évolution du système dans le temps, énoncée par E. SCHÖDINGER en 1925 : la fonction d'onde évolue sous l'effet de l'opérateur relié à l'énergie du système ( $E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$ ), appelé Hamiltonien  $\hat{H}$  (un opérateur est une application qui transforme une fonction, ici la fonction d'onde, en une autre).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

+ Si on recherche les **états stationnaires**, pour lesquels la densité de probabilité de présence  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = D(\vec{r})$  ne dépend pas du temps, on montre qu'ils doivent avoir une **énergie déterminée**  $E$  (dite énergie propre), et que les fonctions d'onde correspondantes  $\Psi(\vec{r})$  vérifient l'**équation de Schrödinger indépendante du temps** :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Pour trouver les états stationnaires d'un système, on recherche les états d'énergie fixée  $E$ . Les contraintes du système impliquent que seules certaines valeurs de l'énergie sont possibles : c'est la **quantification de l'énergie du système**.

+ L'exemple du puits de potentiel 1D examiné en Physique PCSI a montré que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps conduisait effectivement à une quantification de l'énergie  $E = E(n)$ , où  $n$  est un nombre quantique, prenant des valeurs discrètes, entières dans ce cas.

Plus généralement, l'équation de Schrödinger implique l'intervention d'autant de nombres quantiques de variables de description. Pour l'électron d'un atome d'hydrogène par exemple, elles sont au nombre de quatre (trois variables spatiales + une variable de spin, qui peut prendre deux valeurs :  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). On retrouve le résultat vu en PCSI :

**La description d'un électron fait appel à quatre nombres quantiques à valeurs discrètes :**

- le nombre quantique principal :  $n$
- le nombre quantique azimutal (ou secondaire) :  $l$
- le nombre quantique magnétique :  $m_l$
- le nombre quantique de spin :  $m_s$

## II. L'ATOME D'HYDROGENE ET LES IONS HYDROGENOÏDES : DES EDIFICES MONOELECTRONIQUES

### II.1. SOLUTIONS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER STATIONNAIRE

#### a- POSITION DU PROBLEME

Un atome d'hydrogène ou un ion hydrogénoïde ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ...) est constitué noyau de charge  $(+Ze)$  couplé à un *unique* électron. Ce sont donc des **édifices monoélectroniques**.

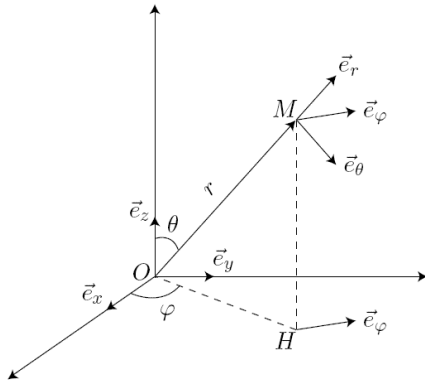
**NB** : Dans ce paragraphe, on ne prend pas en compte le spin de l'électron unique, qui peut être  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Il n'a pas d'influence sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Si on laisse de côté le spin de l'électron, les fonctions d'onde décrivant potentiellement un électron d'un atome ou d'un ion monoatomique s'appellent des **ORBITALES ATOMIQUES**, couramment abrégées en « OA » et notées  $\chi$ .

- A chaque OA correspondent deux spin-orbitales atomiques associées aux deux spins possibles ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) de l'électron.

#### b- SYSTEME DE COORDONNEES SPHERIQUES (RAPPEL)

+ Le système étant à symétrie sphérique, il est plus judicieux de choisir les coordonnées sphériques, d'origine le noyau :

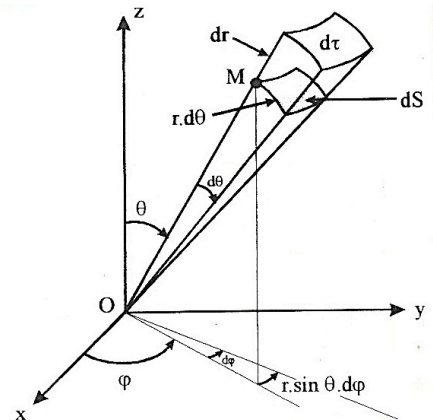


On prend :

$$\begin{cases} r \geq 0 \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$$

Ainsi :

$$\begin{cases} z = r \cos \theta \\ x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$$



+ Elément de volume en coordonnées sphériques

$$d\tau = dS \times dr \quad \text{avec :} \quad dS = (r \, d\theta) \times (r \sin \theta \, d\varphi) = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$\Rightarrow \boxed{d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi}$$

### c- ORBITALES ATOMIQUES

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger conduit à des fonctions d'ondes, les orbitales atomiques, mettant en jeu les trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ . On peut les mettre sous la forme suivante :

#### Forme des OA de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes :

$$\boxed{\chi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n,l}(r) \times \mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)}$$

-  $\mathcal{R}_{n,l}(r)$  : **partie radiale**, qui ne dépend que des nombres quantiques principal et secondaire (azimutal)

-  $\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  : **partie angulaire** (ou harmonique sphérique), qui ne dépend que des nombres quantiques secondaire et magnétique

Chaque **OA** ( $n, l, m_l$ ) est associée à un niveau d'énergie :

$\mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$	pour un atome d'hydrogène
$\mathcal{E}_n = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} \text{ eV}$	pour un ion hydrogénoïde

→ **Les OA de même nombre quantique principal  $n$  sont dégénérées pour les édifices mono-électroniques**, c'est-à-dire qu'elles ont même énergie.

NB : Normalisation

Les parties radiale et angulaire sont choisies de telle sorte à ce qu'elles soient normalisées, afin d'assurer que la fonction d'onde le soit :

$$\int_{r=0}^{+\infty} |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1 \Rightarrow \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi = 1$$

## II.2. ETATS ELECTRONIQUES

### a- LES TROIS NOMBRES QUANTIQUES ORBITAUX (♥♥♥)

+ **Nombre quantique principal  $n$**  :

$$- n \in \mathbb{N}^* = \{1, 2, 3, \dots\}$$

-  $n$  quantifie les niveaux d'énergie électronique : plus  $n$  est grand, plus les OA sont hautes en énergie.

-  $n$  intervient seulement dans la partie radiale des OA : il est relié à l'**extension spatiale de l'OA**.

- Les OA qui ont même nombre quantique principal  $n$  appartiennent à une même **couche électronique (K, L, M, N, ...)**.

+ **Nombre quantique secondaire (ou azimutal)  $l$**  :

- $l \in \llbracket 0; n - 1 \rrbracket$  : pour une couche donnée de nombre quantique principal  $n$ ,  $l$  peut prendre  $n$  valeurs distinctes.
- $l$  intervenant dans les parties radiale et angulaire de l'OA, il est relié à la **forme générale des OA**.
- Les OA qui ont mêmes  $n$  et  $l$  appartiennent à une même **sous-couche électronique**.

+ **Nombre quantique magnétique  $m_l$**  :

- $m_l \in \llbracket -l; +l \rrbracket$  : pour une sous-couche donnée,  $m_l$  peut prendre  $(2l + 1)$  valeurs distinctes.
- $m_l$  n'intervient que dans la partie angulaire de l'OA : il est relié à la **forme et l'orientation de l'OA** dans l'espace.

**Application 2** : Quel est le nombre d'OA de la couche électronique N ?

b- **ÉTATS ÉLECTRONIQUES D'UN ATOME D'HYDROGÈNE OU D'UN ION HYDROGÉNOÏDE**

+ Selon l'OA occupée par l'unique électron de l'atome d'hydrogène ou de l'ion hydrogénoïde, on aura un **état électronique** différent pour cet édifice. Le tableau suivant, à compléter, expose la nomenclature associée à ces états, déjà vue en PCSI.+ **NB** : Un triplet  $(n, l, m_l)$  définit une OA complexe. En combinant les OA d'une même sous-couche  $(n, l)$  entre elles, on arrive à obtenir le même nombre d'OA, mais réelles cette fois-ci ; on les privilégie aux OA complexes car elles sont plus faciles à manipuler. C'est pourquoi, par exemple, chacune des OA  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  ne correspond pas à un triplet  $(n, l, m_l)$  unique...

$n$	$l$	$m_l$	Couche	Sous-couche	OA	Energie (eV)	Dégénérescence
3	0	0					
		-1					
	1	0					
		1					
		2					
	2	0					
-1							
1		0					
		1					
		2					
2	0	0					
		-1					
	1	0					
	1						
1	0	0					

↑ E

Q12

On en déduit le résultat suivant :

**Dégénérescence d'un niveau énergétique :**  
**A une couche électronique  $n$  est associée ..... états électroniques dégénérés.**

Exercice maison : Retrouver la formule de Ritz-Rydberg pour les spectres atomiques de l'atome d'hydrogène (cf. PCSI).

### II.3. ETUDE DES ORBITALES ATOMIQUES

En annexe sont répertoriées les expressions des parties radiale  $\mathcal{R}_{n,l}(r)$  et angulaire  $\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  des différentes OA. Elles ne sont bien évidemment pas à connaître. On va ici étudier les expressions, les caractéristiques et surtout les représentations graphiques des OA des trois premières périodes, qui nous seront grandement utiles dans les chapitres suivants.

#### a- DESCRIPTION DU NUAGE ELECTRONIQUE

+ Problématique : Les parties radiale  $\mathcal{R}_{n,l}(r)$  et angulaire  $\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  des OA n'ont pas, en elles-mêmes, de signification précise. Pour décrire le nuage électronique associé à chaque OA, il faut se poser deux questions :

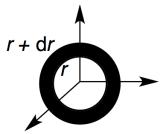
i/ **quelle est la probabilité de trouver l'électron au voisinage d'une distance  $r$  au noyau** : quelle est l'extension spatiale d'une OA donnée ? l'électron est-il statistiquement proche ou loin du noyau ?

ii/ **quelle est la probabilité de trouver l'électron au voisinage d'une direction donnée de l'espace** : y a-t-il des directions privilégiées où le nuage électronique est plus dense ?

Bien entendu, les réponses diffèrent selon l'OA occupée par l'électron...

#### i- DENSITE DE PROBABILITE DE PRESENCE RADIALE $D_r(r)$

Soit  $dP_r$  la probabilité de trouver l'électron entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$ , quels que soient les angles  $\theta$  et  $\varphi$  :



$$dP_r = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 d\tau = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = \underbrace{\left( \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right)}_{=1 \text{ (normalisation)}} \times |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$

$$dP_r = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$

#### Densité de probabilité de présence radiale :

On appelle densité de probabilité de présence radiale à la distance  $r$  du noyau,  $D_r(r)$ , la quantité définie par :

$$D_r(r) = \frac{dP_r}{dr} = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2$$

Plus  $D_r(r)$  est grande, plus la probabilité de trouver l'électron autour de la distance  $r$  au noyau est grande.

#### ii- DENSITE DE PROBABILITE DE PRESENCE ANGULAIRE $D_a(r)$

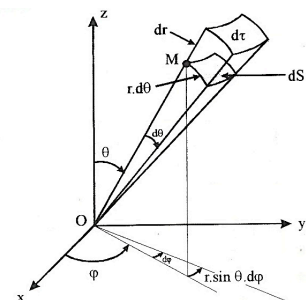
#### Densité de probabilité de présence angulaire :

On appelle densité de probabilité de présence angulaire dans une direction définie par les angles  $\theta$  et  $\varphi$ ,  $D_a(\theta, \varphi)$ , la quantité définie par :

$$D_a(\theta, \varphi) = \frac{dP_a}{d\Omega} = |\mathcal{Y}_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2$$

où  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  quantifie la portion d'espace délimitée par le cône élémentaire au voisinage de cette direction (« angle solide élémentaire »).

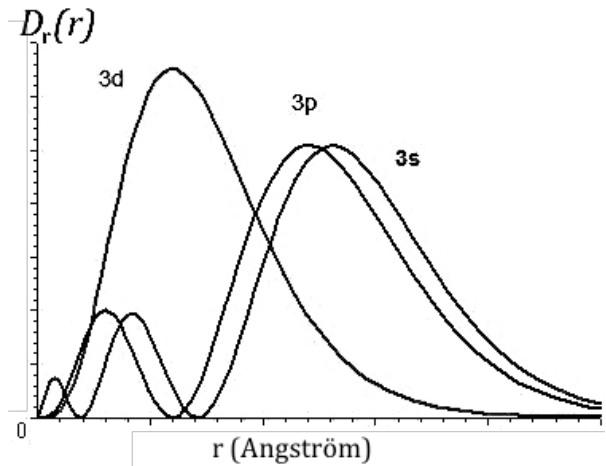
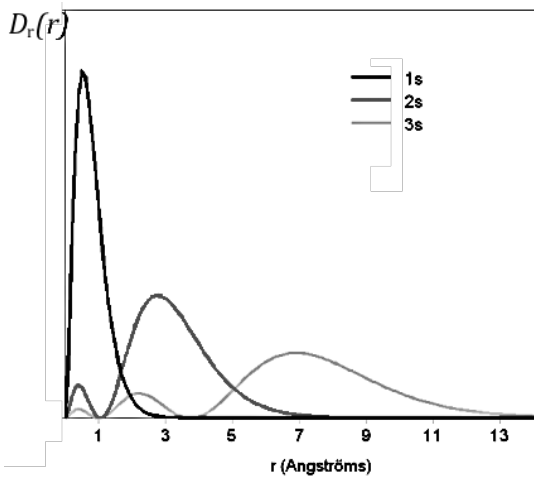
Plus  $D_a(\theta, \varphi)$  est grande, plus la probabilité de trouver l'électron autour de cette direction de l'espace est grande.



On étudie donc ces deux densités de probabilité pour répondre aux deux questions précédentes, de manière qualitative.

**b- EXTENSION RADIALE DU NUAGE ELECTRONIQUE**

Les graphes suivants présentent la densité de probabilité radiale de différentes OA en fonction de la distance  $r$  au noyau :



Le maximum correspond au **rayon le plus probable**, qu'on appelle par convention **rayon de l'orbitale  $R_{OA}$** , pour lequel :

$$\frac{dD_r}{dr}(R_{OA}) = 0$$

**Q12** + Evolution avec le nombre quantique principal (exemple des OA 1s → 2s → 3s)

**Influence de  $n$  sur le rayon des OA :**

**Q12** + Evolution avec le nombre quantique azimutal (exemple des sous-couches 3s → 3p → 3d)

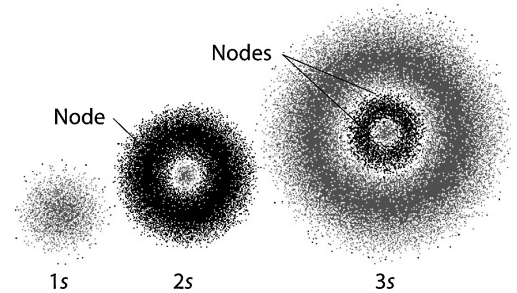
**Influence de  $l$  sur le rayon des OA :**

+ Surfaces nodales :

Les valeurs  $r > 0$  pour lesquelles la densité de probabilité de présence radiale s'annule correspondent à des **surfaces nodales** :  $D_r(r) = 0$ .

Elles correspondent à des sphères sur lesquelles l'électron ne peut pas se trouver.

On remarque que **le nombre de telles surfaces nodales croit avec  $n$ , et décroît avec  $l$**  (elles sont au nombre de  $(n-l-1)$ ).



**Q11** + Exercice maison : - Calculer le rayon le plus probable de l'OA 1s de l'atome d'hydrogène (voir annexe)

- A l'aide de Scilab, calculer la probabilité de trouver l'électron à une distance inférieure à ce rayon le plus probable.



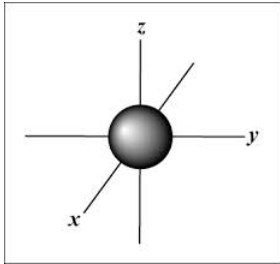
+ **Cas des ions hydrogénoïdes** : On peut montrer facilement, à partir des expressions des OA, **qu'une OA est d'autant plus contractée que la charge nucléaire augmente**. En effet, l'interaction électrostatique entre électron et noyau augmente lorsque la charge de ce dernier augmente.

**c- REPARTITION ANGULAIRE DU NUAGE ELECTRONIQUE. REPRESENTATIONS DES OA**

**Q13** **NB** : Pour visualiser les **variations de la densité de probabilité angulaire selon la direction de l'espace**, on trace le courbe  $D_a(\theta, \varphi) = (Y_{l,m_l})^2$  en coordonnées sphériques : surface décrite par le vecteur  $\vec{OM} = [Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)]^2 \vec{u}_r$ .

Souvent, pour simplifier, on ne représentera que la coupe de cette surface avec un plan bien choisi. De plus, on adjoindra à cette représentation le **signe (« phase ») de la fonction d'onde** (on comprendra pourquoi au chapitre Q2).

+ **Orbitales de type s ( $l = 0, m_l = 0$ )** :

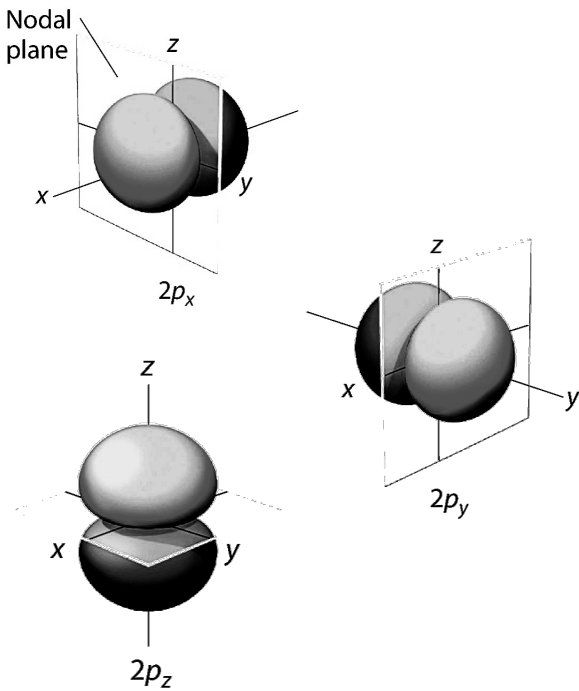


- Isotropie électronique → symétrie .....

- **Représentations conventionnelles** :

**NB** : Représentation de la phase

+ **Orbitales de type p ( $l = 1, m_l = -1 ; 0 ; 1$ )** :



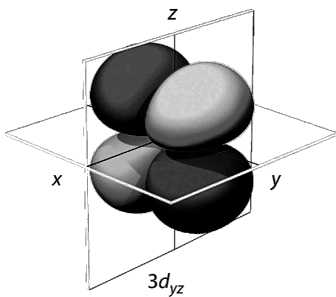
- Orbitales ..... à symétrie .....

..... selon les axes (x), (y) et (z)

- Présence d'un plan nodal = plan d'.....

- **Représentations conventionnelles** :

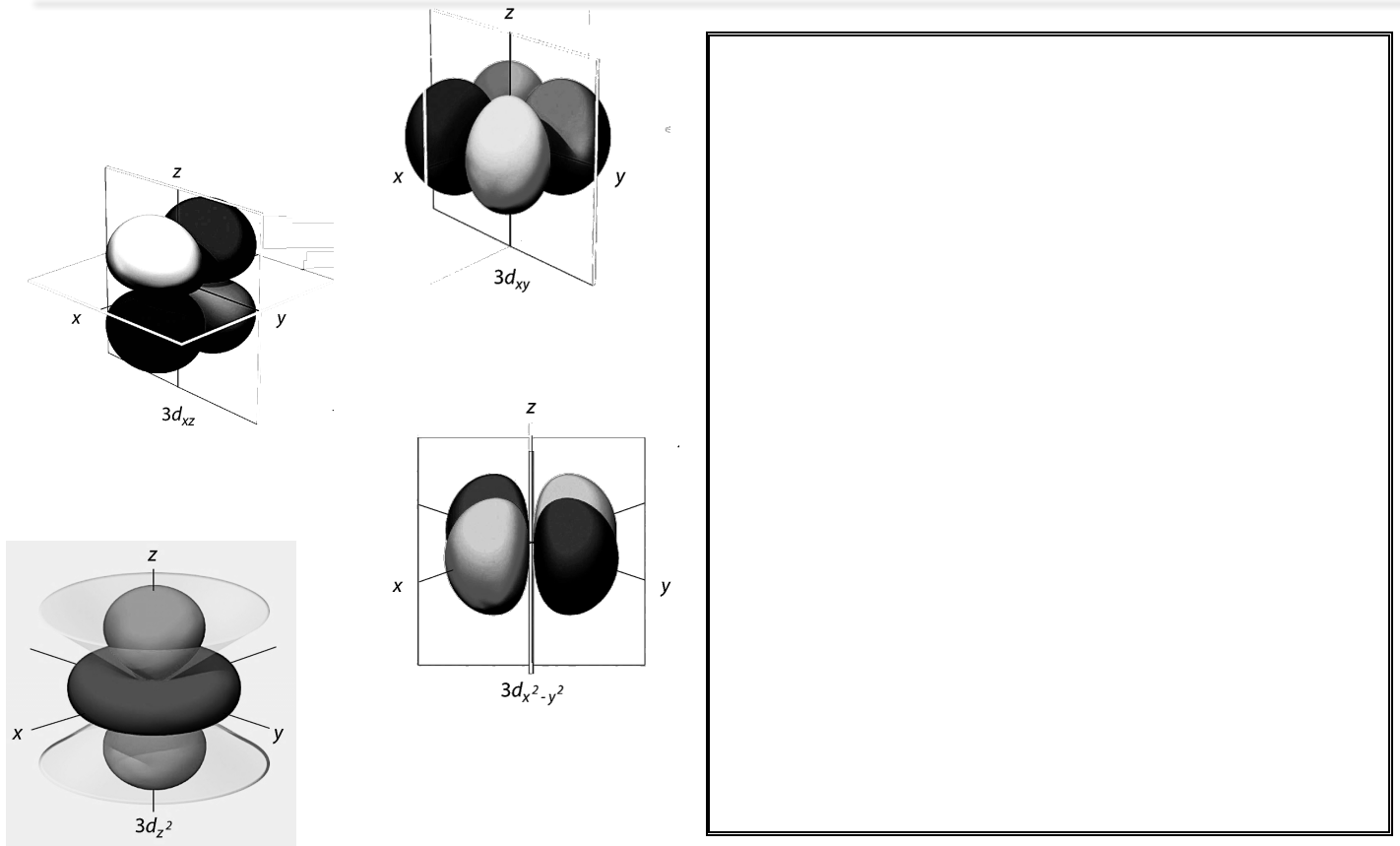
+ **Orbitales de type d ( $l = 2, m_l = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$ )** :



- Orbitales .....

- Présence de deux plans nodaux (plans d'antisymétrie)

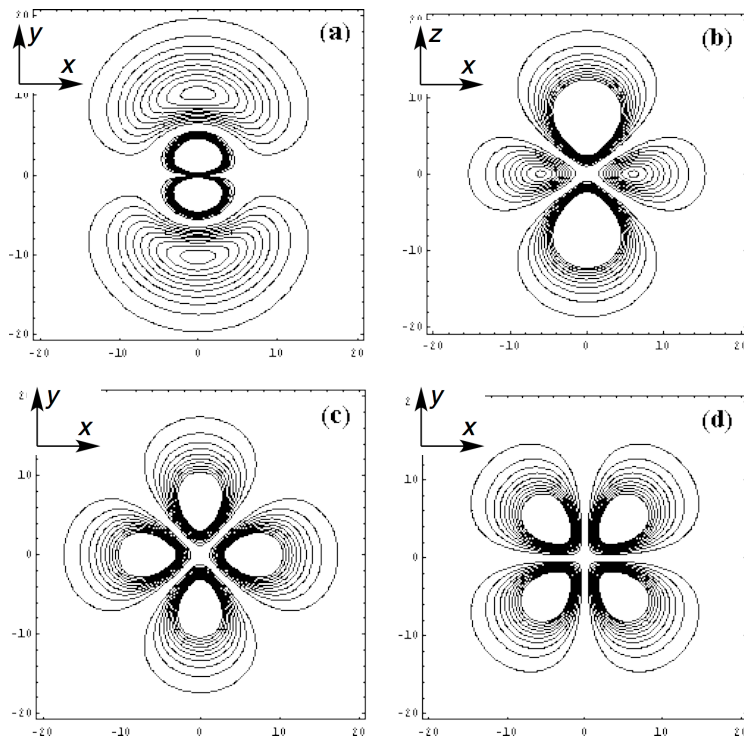
- **Représentations conventionnelles** :



**d- COURBES D'ISODENSITE**

Pour visualiser la densité de probabilité de présence, il faut combiner parties radiale et angulaire ; on peut représenter dans l'espace des surfaces de niveau, à savoir des surfaces à l'intérieur desquelles on a statistiquement 90 % de chance par exemple de trouver l'électron (ou ce qui revient au même, à l'intérieur desquelles est contenue 90 % de la densité électronique). Leur coupe selon un plan donné fournit des **courbes d'isodensité**. On en donne deux exemples ci-dessous.

Exercice de cours (bilan) : Identifier les OA dont les courbes d'isodensité sont données ci-dessous, à l'aide des propriétés de symétrie des orbitales..



### III. LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

#### III.1. APPROXIMATION ORBITALAIRE

##### a- COMPLEXITE DU PROBLEME

Le hamiltonien a une expression plus complexe ; en particulier, l'énergie potentielle d'un électron donné n'est plus de symétrie sphérique. La difficulté provient de la **corrélation électronique** (interdépendance des densités de probabilité spatiales des différents électrons). On en est réduit à des approximations.

##### b- APPROXIMATION ORBITALAIRE (OU MONO-ELECTRONIQUE)

###### + Situation initiale : fonction d'onde polyélectronique

Les N électrons sont *a priori* décrits par une fonction d'onde qui dépend des coordonnées de TOUS les électrons :

###### + Approximation orbitalaire :

Le but est de se ramener à une description de *chacun* des N électrons par une fonction d'onde propre (qu'on appellera orbitale atomique par analogie avec l'atome d'hydrogène), de façon indépendante des N-1 autres électrons. Pour ce faire, on cherche à approximer le potentiel ressenti par un électron donné, dû à l'interaction électrostatique avec le noyau mais aussi avec les autres électrons, sans faire intervenir les coordonnées des autres électrons (décorrélation des électrons) : c'est l'approximation orbitalaire.

##### Approximation orbitalaire :

Les N électrons d'un atome polyélectronique peuvent *chacun* être décrit, en première approximation, par une fonction d'onde dite monoélectronique, indépendamment entre eux. On appelle encore ces fonctions d'onde monoélectroniques  $\chi_i$  des **orbitales atomiques** :

$$\Psi \approx \chi_1 \times \chi_2 \times \dots \times \chi_N$$

$$E_{\text{électronique}} \approx E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

où les  $E_i$  sont les énergies des OA.

##### c- EFFET D'ECRAN, CHARGE EFFECTIVE RESSENTIE

+ Une solution pour esquiver la corrélation électronique est de **moyenner les interactions inter-électroniques** : chaque électron sera soumis à un potentiel d'interaction électrostatique attractif dû au noyau, amoindri par l'interaction électrostatique répulsive avec le nuage électronique des autres électrons.

##### Effet d'écran et charge effective ressentie $Z^*$ :

+ Ecrantage partiel : exemple idéal de l'atome d'hélium

Quels que soient les électrons considérés :  $0 \leq \sigma_{i \rightarrow j} < 1$

+  $Z_i^*$  varie avec l'électron considéré !

- **électron de cœur** (couche profonde) :
  
- **électron de valence** (couche périphérique) :

#### d- CHARGE EFFECTIVE ET CLASSIFICATION PERIODIQUE

On s'intéresse aux électrons de valence des atomes des blocs s et p des trois premières périodes. Le tableau suivant donne une valeur paramétrique acceptable de leurs charges effectives ressenties :

H : 1,0 (1s)									He : 1,7 (1s)
Li : 1,3 (2s)	Be : 2,0 (2s)	B : 2,6 (2p)	C : 3,3 (2p)	N : 3,9 (2p)	O : 4,6 (2p)	F : 5,2 (2p)			Ne : 5,9 (2p)
Na : 2,2 (3s)	Mg : 2,9 (3s)	Al : 3,5 (3p)	Si : 4,2 (3p)	P : 4,8 (3p)	S : 5,5 (3p)	Cl : 6,1 (3p)			Ar : 6,8 (3p)

Interprétation de l'évolution sur une période :

## III.2. NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE

### a- OA DE SLATER

On doit le développement du modèle précédent à J.C. SLATER en 1930. Les électrons ainsi décrits évoluent dans un potentiel similaire à celui d'un ion hydrogénoïde dont le noyau porterait une charge  $+Z_i^*$ . **Les OA des atomes polyélectroniques dans le modèle de Slater sont donc de formes « similaires » à celle de l'atome d'hydrogène : seule leur extension radiale est modifiée** (voir TD).

#### Energie des OA de Slater, énergie électronique :

Par analogie avec les OA des ions hydrogénoïdes, pour un électron  $i$  occupant une orbitale  $(n, l, m_l)$ , l'énergie de l'OA correspondante est :

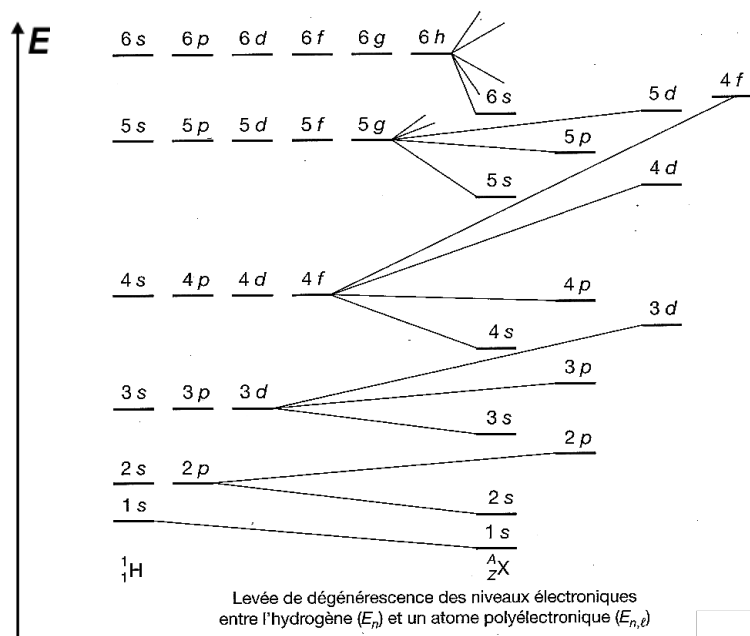
L'énergie électronique totale de l'édifice atomique est la somme des énergies des OA occupées :

$$E_{\text{él}} = \sum_{\text{OA } i \text{ occupées}} E_i$$

### b- LEVÉE DE DEGENERESCENCE DES OA

L'expression précédente de l'énergie d'une OA fait intervenir  $Z_i^*$ , et donc à la fois la couche  $ET$  la sous-couche auxquelles appartient l'OA. Alors que pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'une OA ne dépendait que du nombre quantique principal  $n$ , celle d'un atome polyélectronique **dépendra à la fois de  $n$ , mais aussi du nombre quantique azimutal  $l$ !**

On observe donc une **levée partielle de dégénérescence des OA d'une même couche électronique.**



Ces levées de dégénérescence sont à l'origine des règles de remplissage électronique à l'état fondamental des atomes polyélectroniques, qui obéissent :

directement issue du diagramme précédent.

La **règle de Hund** permet en outre de remplir les OA d'une même sous-couche en prenant en compte le spin des électrons (cf. PCSI).

**Q14** *Exercice maison (entraînement) : Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'argent Ag ( $Z = 47$ ), et de l'ion argent  $\text{Ag}^+$ . On rappelle qu'une sous-couche de valence à moitié ou totalement remplie confère une stabilité particulière à la configuration électronique en question.*

### c- ENERGIE DES OA DE VALENCE ET ELECTRONEGATIVITE

Une autre conséquence de l'effet d'écran est l'évolution des énergies des OA de valence des atomes dans la classification périodique.

**Q16** + Evolution dans une période :

Par exemple, pour la deuxième période, on a déterminé expérimentalement les énergies des OA de la couche L :

Énergie en eV	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	- 5,4	- 9,4	- 14,7	- 19,4	- 25,6	- 32,4	- 40,1	- 48,4
2p	- 3,7	- 6,0	- 5,7	- 10,7	- 12,9	- 15,9	- 18,6	- 21,6

**Q16** + **Evolution dans une colonne** : dans une colonne,  $Z_{val}^*$  varie assez peu, mais  $E_{val}$  augmente sensiblement (facteur  $-1/n^2$ ). Par exemple, pour les halogènes :

Énergie en eV	F	Cl	Br
np	- 18,6	- 13,7	- 12,6

**Evolution de l'énergie des orbitales de valence dans la classification périodique :**

On retiendra :

**III.3. RAYON ATOMIQUE, POLARISABILITE**

a- **RAYON ORBITALAIRE, RAYON ATOMIQUE**

+ J.C. SLATER a donné une formule empirique donnant une valeur approchée du rayon orbitalaire d'une OA ( $n, l, m_l$ ) :

$$R_{n,l} \approx \frac{n^2}{Z_{n,l}^*} a_0$$

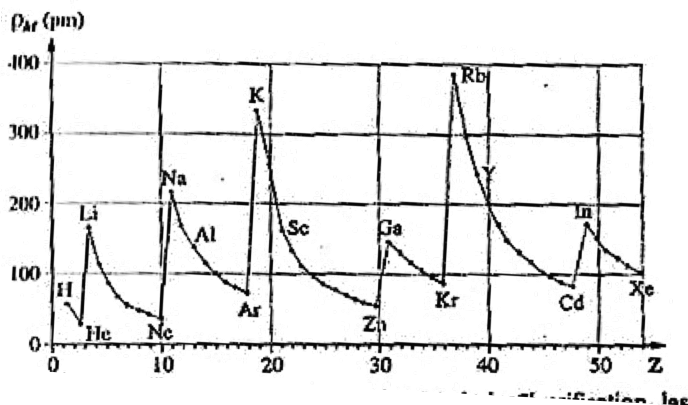
où  $a_0 = 52,9$  pm est le rayon de Bohr, rayon de l'atome d'hydrogène (cf. TD).

Interprétation : - plus la charge effective ressentie par l'électron concerné est grande, plus il sera proche du noyau ;

**Q15**

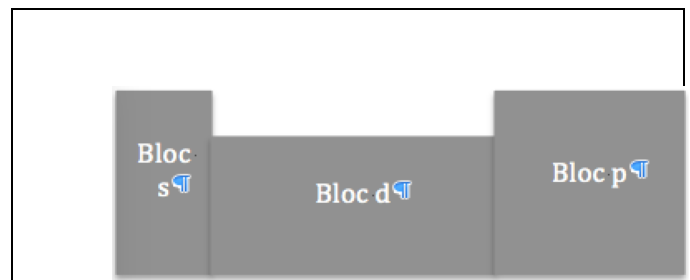
+ **Rayon atomique** : rayon de l'OA de valence la plus diffuse. Il donne un ordre de grandeur de l'extension spatiale du nuage électronique.

b- **EVOLUTION DU RAYON ATOMIQUE**



- Sur une période :

- Au passage à une nouvelle période : remplissage d'une nouvelle couche électronique, plus externe.



c- RAYON ATOMIQUE ET POLARISABILITE

+ Rappel : polarisabilité

Repos

Approche d'une charge ou d'un dipôle (champ extérieur  $\vec{E}_{ext}$ )

La déformation du nuage électronique de l'atome provoque l'apparition d'un **moment dipolaire induit**  $\vec{\mu}^*$ . **L'aptitude à la déformation du nuage électronique**, appelée **POLARISABILITE**  $\alpha$ , est d'autant plus grande que le moment dipolaire induit est important :

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}_{ext}$$

+ Tendances :

Q17

	F	Cl	Br	I
$R (\text{Å} = 10^{-10} \text{ m})$	0,72	1,00	1,14	1,33
$V = (4\pi/3) R^3 (\text{Å}^3)$	1,6	4,2	6,2	9,9
$\epsilon_0 \cdot \alpha (\text{Å}^3)$	0,4	2,3	3,3	5,1

On remarque que la polarisabilité reflète assez fidèlement le « volume » du nuage électronique. On retiendra :

**La polarisabilité d'un atome**, aptitude de son nuage électronique à se déformer sous l'influence d'un champ électrique

**NB** : ceci justifie que la rupture d'une liaison C—halogène lors d'une  $S_N$ , sous l'effet de l'approche du nucléophile ( $S_N2$ ) ou sous l'effet d'un solvant dipolaire ( $S_N1$ ), soit plus facile pour les iodoalcane que pour les bromoalcane, que pour les chloroalcane.

## L'ESSENTIEL EN DOUZE QUESTIONS...

1. Pourquoi doit-on décrire un électron dans un atome par une fonction d'onde quantique ? Comment cette dernière s'appelle-t-elle ?
2. Quelle est la signification physique du carré de la fonction d'onde  $|\chi|^2$  ? Comment le relier à la densité de charge électronique ?
3. Qu'appelle-t-on densité radiale de probabilité de présence et densité angulaire de probabilité de présence pour un électron occupant une OA ?
4. Par quels nombres quantiques peut-on décrire un électron dans un atome ou ion monoatomique ? Quelles valeurs peuvent-ils prendre, et à quelles OA sont-ils associés ?
5. Quelle est l'énergie d'un électron dans un atome d'hydrogène ou un ion hydrogénoïde ? Comment dépend-elle de la couche ou de la sous-couche occupée par l'électron ?
6. Qu'appelle-t-on rayon d'une OA ? Comment ce rayon évolue-t-il, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, selon l'OA ?
7. Quelle est la représentation conventionnelle des différentes OA de type s, p et d ? Sauriez-vous lister leurs propriétés de symétrie ?
8. Comment peut-on définir qualitativement la notion d'écrantage électronique ? Celle de charge effective ressentie par un électron ?
9. Comment l'énergie et le rayon des différentes OA évoluent-ils pour un atome polyélectronique ?
10. Comment la charge effective des électrons, l'énergie et le rayon des OA de valence évoluent-ils dans une période de la classification périodique ?
11. Énoncer les règles de remplissage électronique d'un atome à l'état fondamental. Où la règle de Klechkowski trouve-t-elle son origine ?
12. Comment peut-on relier énergie et rayon des OA de valence d'une part, électronégativité et polarisabilité d'un atome d'autre part ?

### ANNEXE : EXPRESSION DES OA DES COUCHES K, L, M

n   m <sub>l</sub>	O. A.	Partie radiale R(r)	Partie angulaire Y(θ, φ)	Énergie en eV
1 0 0	1s	$2 \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	-13,6 Z <sup>2</sup>
2 0 0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
2 1 0	2p <sub>z</sub>		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	
2 1 1	2p <sub>x</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	-3,4 Z <sup>2</sup>
2 1 -1	2p <sub>y</sub>		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	
3 0 0	3s	$\frac{2}{9\sqrt{3}} \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} \left(3 - 2\frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{9} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
3 1 0	3p <sub>z</sub>		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	
3 1 1	3p <sub>x</sub>	$\frac{4}{27\sqrt{6}} \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} r \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	
3 1 -1	3p <sub>y</sub>		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	
3 2 0	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	-1,51 Z <sup>2</sup>
3 2 1	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	
3 2 -1	3d <sub>yz</sub>		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	
3 2 2	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left[ \frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} \left[ \frac{Zr}{a_0} \right]^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	
3 2 -2	3d <sub>xy</sub>		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	

$a_0$  est le rayon de Bohr :  $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 52,9 \text{ pm}$ .