



## Chapitre 1

# Structure électronique de l'atome

\*\*\*

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>1 L'avènement de la chimie quantique .....</b>	<b>4</b>
1.1 Contexte historique, observations expérimentales .....	4
1.1.1 Une impression d'achevé.....	4
1.1.2 Structure ondulatoire de la lumière.....	5
1.1.3 Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Spectre d'absorption .....	6
1.1.4 La formule de RITZ-RYDBERG .....	8
1.2 Le modèle de BOHR : dernier sursaut de la mécanique classique à l'échelle microscopique.....	8
1.2.1 Les hypothèses de BOHR (1913).....	8
1.2.2 Modélisation de l'atome .....	10
1.2.3 Complément : démonstrations autour du modèle de BOHR .....	10
1.3 Transitions engagées dans le spectre de raies de l'atome d'hydrogène, généralisation.....	12
1.3.1 Schématisation des transitions électroniques .....	12
1.3.2 Applications.....	13
1.3.3 Généralisation aux ions hydrogéoïdes, insuffisance du modèle.....	16
1.4 Dualité onde-corpuscule en chimie .....	17
1.4.1 La dualité onde-corpuscule.....	17
1.4.2 Généralisation : onde de Louis de BROGLIE.....	17
1.5 Fonction d'onde $\Psi$ .....	18
1.5.1 Utilisation de coordonnées sphériques .....	18
1.5.2 Fonction d'onde : définition.....	18
1.5.3 Interprétation physique.....	21
1.5.4 Normalisation de la fonction d'onde .....	22

1.6	Principe d'incertitude d'HEISENBERG.....	24
<b>2</b>	<b>L'atome d'hydrogène : étude quantique.....</b>	<b>25</b>
2.1	Expression de la fonction d'onde électronique.....	25
2.2	Nombres quantiques.....	25
2.2.1	Nombre quantique $n$ .....	25
2.2.2	Nombre quantique $\ell$ .....	26
2.2.3	Nombre quantique $m$ (ou $m_\ell$ ).....	27
2.3	Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ .....	30
<b>3</b>	<b>Etude des fonctions d'onde dans le cas des hydrogénoïdes .....</b>	<b>32</b>
3.1	Obtention de fonctions réelles .....	32
3.2	Normalisation des fonctions .....	32
3.3	Représentations de $R(r)$ .....	33
3.4	Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire.....	34
3.5	Densité angulaire de probabilité de présence .....	37
3.6	Etude des orbitales $s, p, d$ . Représentations .....	37
3.6.1	Intervention de la symétrie .....	37
3.6.2	Représentation de la partie angulaire .....	38
3.6.3	Courbes d'isodensité : une représentation plus intuitive d'une orbitale.....	39
3.7	Représentation conventionnelle des orbitales atomiques .....	40
<b>4</b>	<b>Atomes polyélectroniques .....</b>	<b>41</b>
4.1	Le spin de l'électron.....	41
4.1.1	Mises en évidence expérimentales.....	41
4.1.2	Notion de spin.....	42
4.1.3	Spinorbitales.....	44
4.1.4	Principe de PAULI.....	44
4.2	Configuration électronique des atomes et des ions .....	45
4.2.1	Niveaux d'énergie et règle de KLECHKOWSKI .....	45
4.2.2	Principe de construction, premiers exemples .....	47
4.2.3	Règle de HUND.....	48
4.2.4	Ecriture de configurations électroniques : applications .....	49
4.2.5	Electrons de valence, électrons de cœur, lien avec la représentation de LEWIS .....	50
4.2.6	Lien avec les propriétés macroscopiques : paramagnétisme et diamagnétisme .....	53
4.2.7	Exception aux règles de remplissage.....	53

4.2.8 Configuration électronique des ions..... 54

**5 Retour sur la classification périodique des éléments (analyse  
quantique)..... 56**

5.1 Lignes et colonnes ..... 56  
5.2 Construction des trois premières périodes..... 58  
5.3 Fin de la classification, éléments de transition..... 58  
5.4 Structure en blocs ..... 59

★ ★  
★

# Introduction

« *Lorsque les mystères sont malins, ils se cachent dans la lumière* »

Jean GIONO

Nulle phrase ne se prête aussi bien aux principes fondateurs, en apparence bien mystérieux de la chimie quantique. Née au début du siècle d'une similitude de comportement entre matière et lumière, elle gouverne l'intimité même de l'atome. En effet, de multiples observations expérimentales montrent qu'à l'échelle de l'atome, les comportements ne sont plus soumis au règne de la mécanique classique. Le but de ce chapitre est d'aborder les fondements expérimentaux de la chimie quantique (spectre d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène) ainsi que les concepts et définitions de base (description de l'élection par une fonction d'onde  $\Psi$ ). Cette étude sera généralisée aux ions hydrogénoïdes. Dans un deuxième temps le cas des atomes polyélectroniques sera évoqué (répartition des électrons dans l'atome); la structure de la classification périodique des éléments sera abordée sous l'éclairage nouveau de la chimie quantique.

## 1 L'avènement de la chimie quantique

### 1.1 Contexte historique, observations expérimentales

#### 1.1.1 Une impression d'achevé

La chimie quantique voit son acte de naissance signé au début du vingtième siècle avec la découverte de la structure de l'atome, conséquence d'observations expérimentales inexplicables dans le cadre théorique existant. Le contexte scientifique est pourtant un contexte de plénitude : la certitude fréquemment rencontrée chez les savants de l'époque d'un savoir quasi complet des phénomènes physiques et chimiques. En effet, les équations de MAXWELL régissent l'électromagnétisme et la propagation des ondes électromagnétiques. La thermodynamique gouverne pour sa part les transferts thermique et mécanique. Le principe de FERMAT indique le trajet suivi par la lumière et les équations de NEWTON fournissent une explication satisfaisante aux phénomènes mécaniques (d'excellents résultats sont apportés notamment en terme de prédiction de trajectoires de comètes et autres objets célestes).

Quelques phénomènes, pudiquement (ou hypocritement) considérés comme marginaux ne sont pourtant pas expliqués, en particulier le comportement du rayonnement du corps noir dans le domaine ultra-violet (« catastrophe ultra-violette »). Cette observation sera à l'origine d'un nouveau courant de pensée, d'une chimie nouvelle et puissante : la *chimie quantique*. Son avènement se révèle douloureux, soumis à de multiples controverses et donne lieu à des débats passionnés entre physiciens. En effet, sa mise en œuvre oblige l'abandon d'un certain nombre de dogmes physiques, parmi les mieux ancrés de la physique classique. Un électron d'un atome est soumis, dans une description classique, à la force électromagnétique due aux interactions avec les autres charges, donc est accéléré et devrait rayonner. Ceci n'est pas observé expérimentalement.

### 1.1.2 Structure ondulatoire de la lumière

Afin d'interpréter correctement les observations relatives au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, des connaissances concernant la structure ondulatoire de la lumière sont nécessaires.

La lumière est une onde plane électromagnétique progressive (champ électrique  $\vec{E}$  et champ magnétique  $\vec{B}$  dépendant de l'espace et du temps). Ces vecteurs, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation (FIGURE 1). Le rayonnement lumineux est caractérisé par :

- son énergie  $E$  (en J)
- sa longueur d'onde  $\lambda$  (en m), ou période spatiale (il s'agit de la longueur, à une date fixée, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même).

On utilise parallèlement le nombre d'onde  $\sigma$ , défini par :

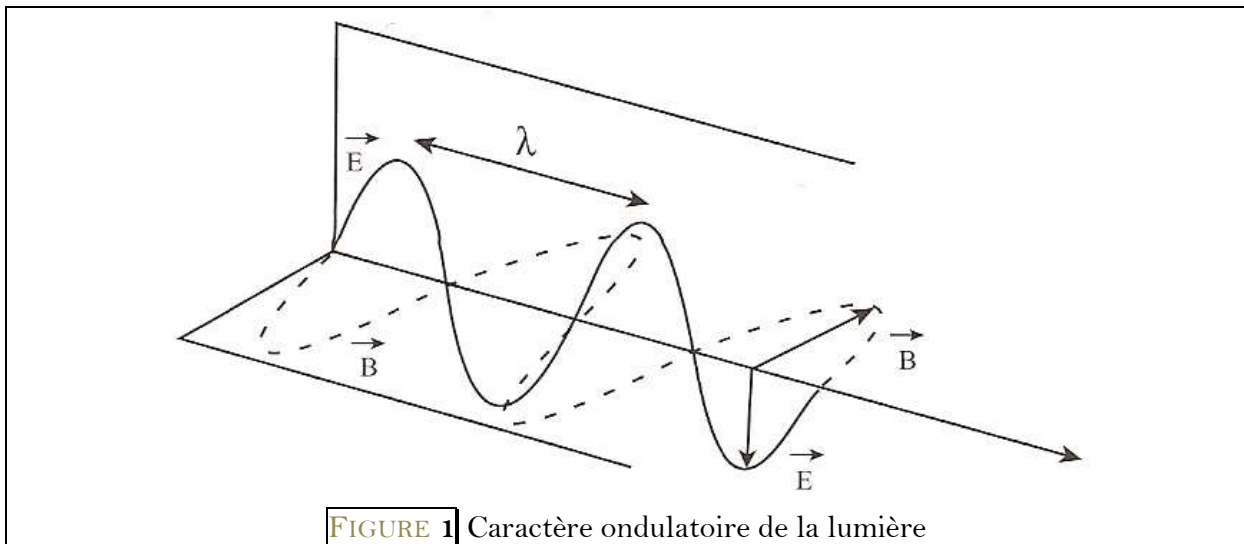
$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

et exprimé en  $\text{m}^{-1}$ .

- sa période  $T$  (en s), ou période temporelle (il s'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même). On utilise parallèlement la fréquence  $\nu$  de l'onde, définie par :

$$\nu = \frac{1}{T}$$

et exprimée en hertz (Hz) lorsque  $T$  est exprimée en secondes.



Retenons les relations suivantes, liant énergie d'un rayonnement lumineux, fréquence, période et longueur d'onde :

$$E = h\nu$$

$E$  est l'énergie exprimée en joules (J),  $\nu$  est la fréquence en hertz (Hz) et  $h$  est appelée la constante de PLANCK,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s.

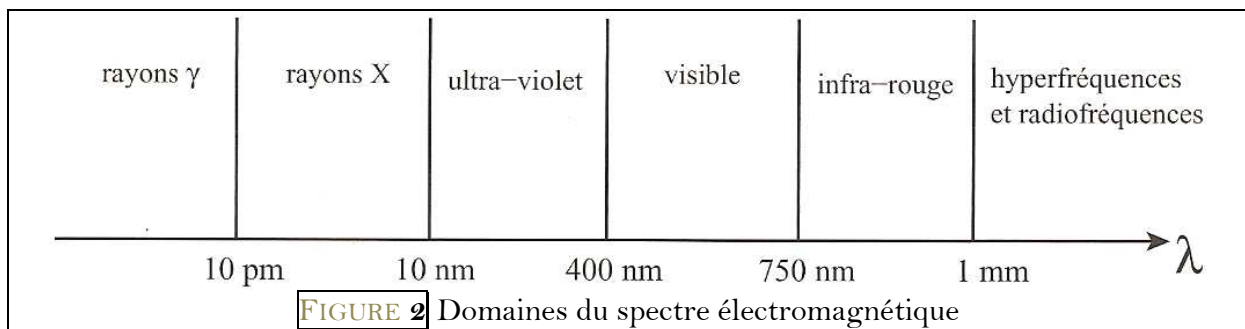
La distance (en mètres m) parcourue par la lumière durant une période  $T$ , à la vitesse  $c$  (célérité de la lumière dans le vide  $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) est égale à la longueur d'onde. On retiendra donc :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu}$$

et par conséquent

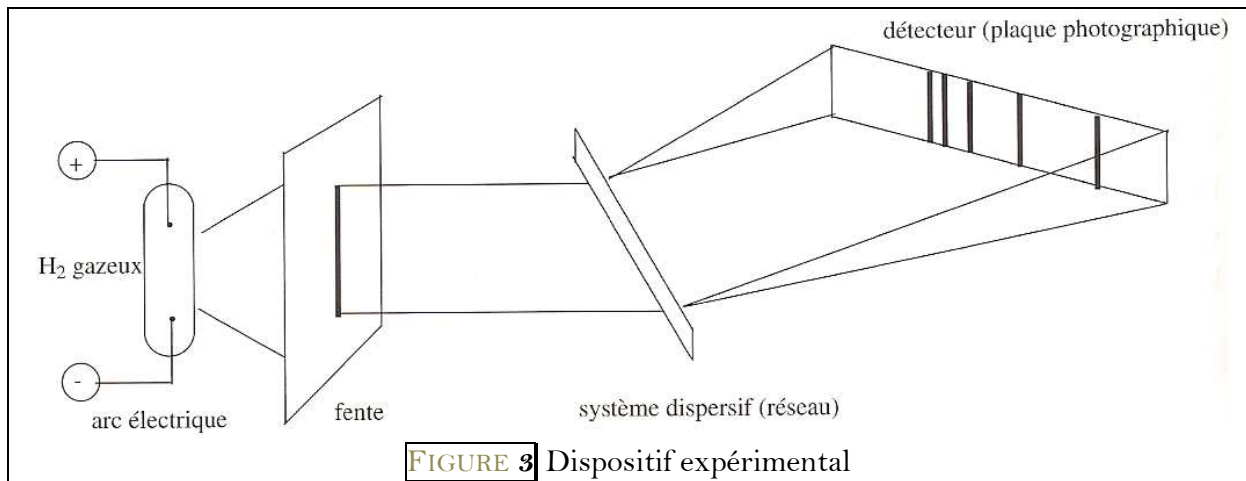
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

La nature même du rayonnement électromagnétique dépend de la longueur d'onde (et donc de l'énergie véhiculée), on retiendra le résultat important suivant : le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (lumière bleue) et 750 nm (lumière rouge). Rappelons, ci-dessous, en **FIGURE 2**, le *spectre électromagnétique* (nature du rayonnement en fonction de la longueur d'onde).



### 1.1.3 Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Spectre d'absorption

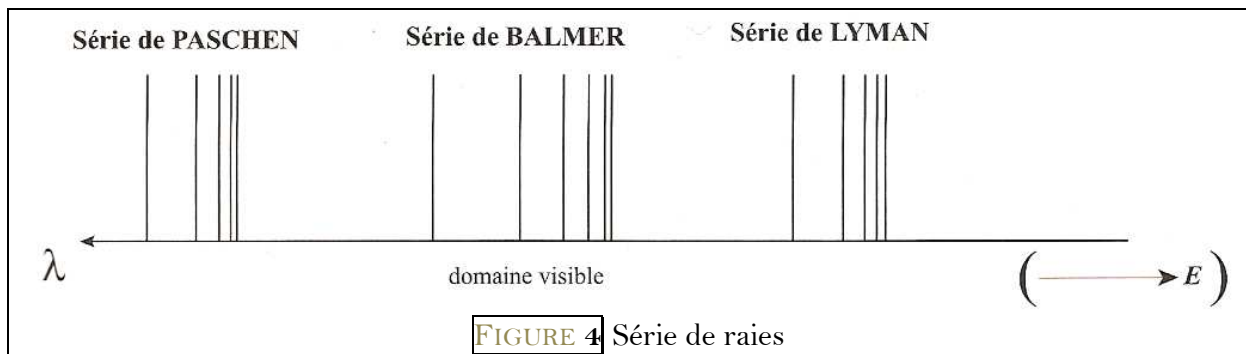
Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité (ayant reçu un excédent d'énergie). Celui-ci est obtenu expérimentalement (**FIGURE 3**) dans un tube à décharge contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques. Le tube contient du dihydrogène sous faible pression (de l'ordre du mm de mercure), une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène  $H_2$ . Les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se désexcitent). Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'ondes différentes. C'est le *spectre d'émission de l'atome d'hydrogène*.



### Constats expérimentaux

En examinant le résultat de l'expérience, on constate les faits suivants :

- Seuls certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Représenté selon un axe gradué en longueur d'onde, le spectre prend la forme d'un ensemble de raies. Usuellement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de *spectre de raies*. L'énergie des rayonnements émis est *quantifiée* (notion introduite par PLANCK dès 1900).
- Les rayonnements apparaissent par « groupes » : le spectre est composé de plusieurs *séries de raies* (FIGURE 4). La première série est observée par BALMER en 1885 (série située dans le domaine visible). LYMAN découvre une série dans l'ultra-violet en 1906, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge en 1909. De façon postérieure aux théories de BOHR, BRACKET et PFUND identifient deux nouvelles raies en 1922 et 1924.
- Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.



Pour obtenir le *spectre d'absorption atomique* d'un élément, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce rayonnement incident est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde d'une fraction du spectre électromagnétique). Le rayonnement est analysé après passage dans l'échantillon ; il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces

longueurs d'onde sont évidemment les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires.

#### 1.1.4 La formule de RITZ-RYDBERG

De façon tout à fait empirique, les spectroscopistes ont constaté que le nombre d'onde  $\sigma$  des radiations émises (ou absorbées) vérifie la relation suivante, dite de RITZ-RYDBERG :

$$\sigma = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

où  $p$  et  $n$  sont des entiers non nuls tels que  $p > n$ .  $R_H$  est la constante de RYDBERG,  $R_H = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$ .

Notons que la constante  $R_H$  ne s'applique qu'au cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (isotope  $^1\text{H}$ ) et ne sera en aucun cas généralisable à un autre élément ou isotope (signification du H en indice). Par ailleurs, il faudra prendre garde aux unités, si la constante  $R_H$  est en  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre d'onde  $\sigma$  sera en  $\text{cm}^{-1}$  (pour obtenir un nombre d'onde en  $\text{m}^{-1}$  il contient d'utiliser la conversion  $1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$ ).

Lorsque la valeur de  $n$  est fixée, la série de raies est alors définie :

- $n = 1$  : série de LYMAN
- $n = 2$  : série de BALMER
- $n = 3$  : série de PASCHEN
- $n = 4$  : série de BRACKETT
- $n = 5$  : série de PFUND
- $n = 6$  : série de HUMPHREYS

Le but est désormais d'expliquer pareilles observations.

## 1.2 Le modèle de BOHR : dernier sursaut de la mécanique classique à l'échelle microscopique

Le modèle construit par Niels BOHR cherche à expliquer de façon classique les résultats précédents.

### 1.2.1 Les hypothèses de BOHR (1913)

BOHR énonce en 1913 deux affirmations qui sont à la base de l'explication proposée :

- L'électron de l'atome d'hydrogène ne possède qu'un nombre limité d'états stationnaires. Ceci signifie que l'électron ne peut prendre que certaines énergies particulières : son énergie est *quantifiée*.



- L'émission ou l'absorption de lumière résulte d'une transition entre états électriques stationnaires.

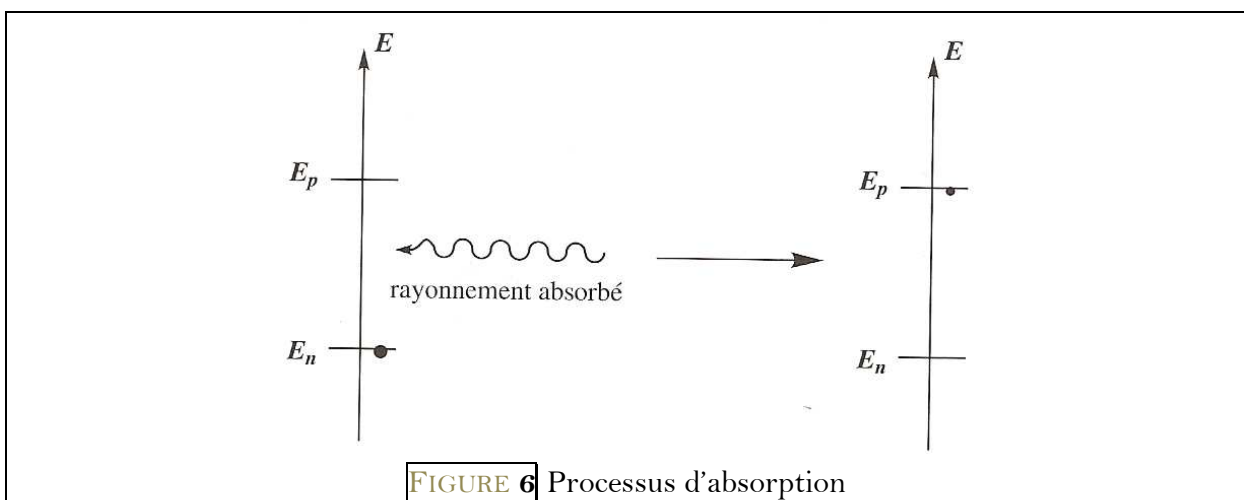
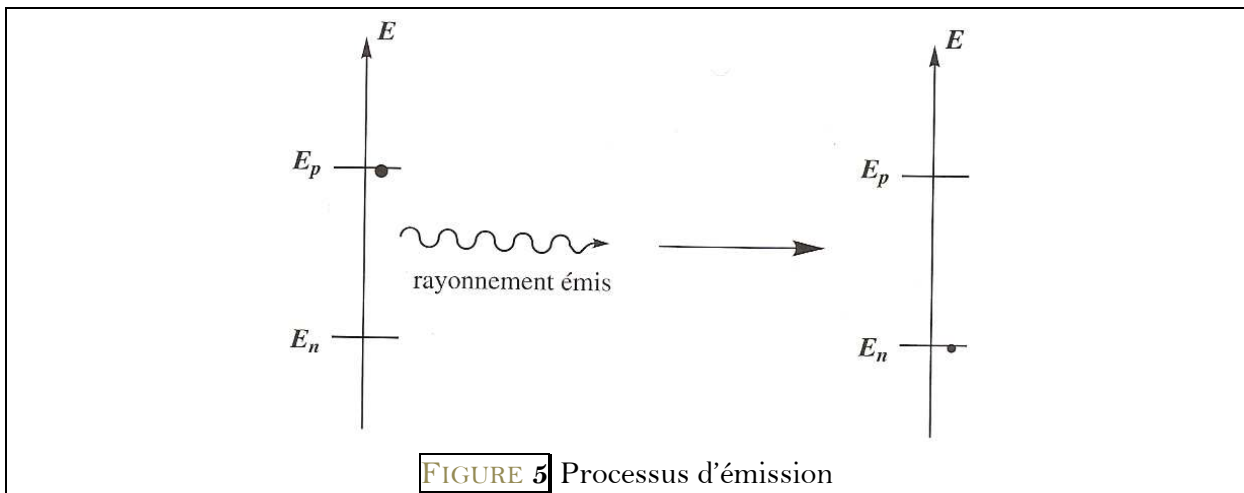
Ainsi, au cours du processus d'émission (FIGURE 5), un électron d'énergie  $E_p$  peut revenir à l'état d'énergie  $E_n$  inférieure, mais il abandonnera son excédent d'énergie sous forme de lumière. Le rayonnement émis sera tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = \frac{hc}{\lambda}$$

(rayonnement de longueur d'onde particulière).

Au cours du processus d'absorption (FIGURE 6), un électron d'énergie  $E_n$  sera susceptible d'absorber un rayonnement si celui-ci permet d'atteindre l'état d'énergie  $E_p$ . La radiation absorbée sera telle que :

$$\Delta E = E_p - E_n = \frac{hc}{\lambda}$$



Le modèle construit par Niels BOHR cherche à justifier que les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène ont une valeur précise (quantification). La quantification ne concerne que les états liés de l'électron.

### 1.2.2 Modélisation de l'atome

BOHR développe un *modèle planétaire* de l'atome d'hydrogène : un électron est en rotation autour du proton supposé fixe (mouvement circulaire uniforme). La seule force prise en compte est l'attraction électrostatique. Il propose l'hypothèse d'une quantification de la norme du moment cinétique orbital en  $O$  sous la forme

$$\|\vec{L}_O\| = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

( $n$  entier supérieur à zéro); ceci implique alors une quantification de l'énergie totale de l'électron.

Rappelons que  $\vec{L}_O$  est un vecteur défini pour un électron situé en  $M$  par  $\vec{L}_O = \vec{OM} \wedge \vec{p} = \vec{OM} \wedge m\vec{v}$ .  $O$  est l'origine du repère, confondue avec le proton. Par ailleurs la notation  $\hbar$  fréquemment rencontrée en chimie quantique est définie par :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

où  $h$  est la constante de PLANCK.

Cette quantification de la norme du moment cinétique orbital est qualifiée de « postulat de BOHR », dans ces conditions l'énergie prise par l'électron ne peut prendre que les valeurs :

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

(en eV) : énergie quantifiée.

Rappelons la valeur de l'électron-volt (eV) :  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

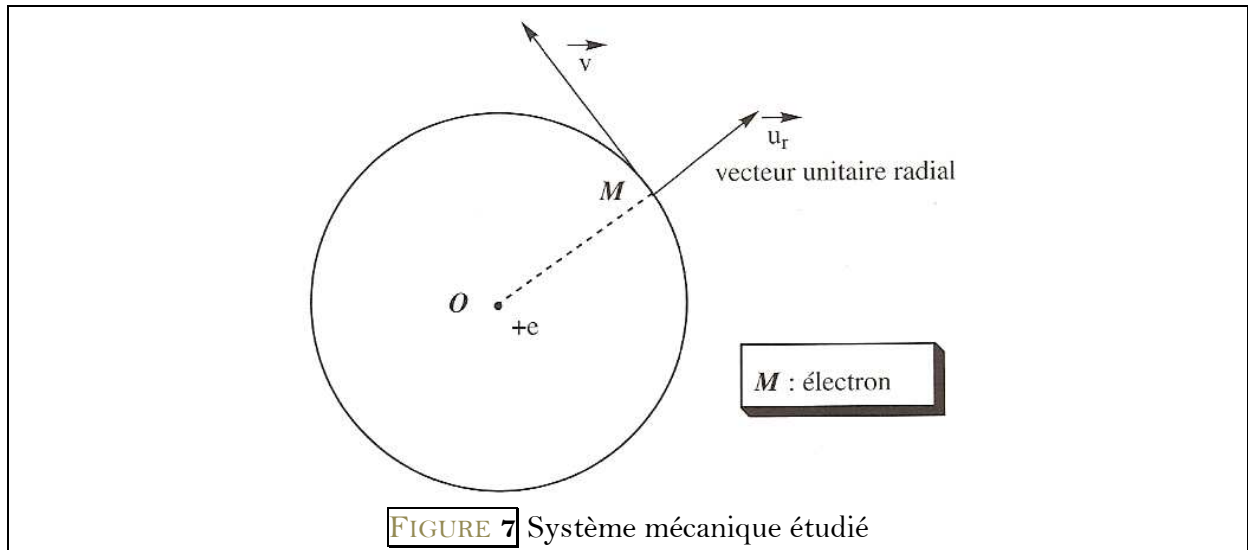
Un calcul analogue montre que le rayon de l'orbite de l'électron est quantifiée et prend la forme :

$$r = a_0 n^2$$

(où  $a_0$  est une constante appelée *première orbite de BOHR*,  $a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ ).

### 1.2.3 Complément : démonstrations autour du modèle de BOHR

Un calcul de mécanique classique permet de démontrer les résultats énoncés au paragraphe précédent qui découlent de l'hypothèse de quantification du moment cinétique.



Considérons le système {électron} (FIGURE 7) soumis à la force d'attraction électrostatique qui prend la forme :

$$\vec{f} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\right)\vec{u}_r$$

( $\epsilon_0$  est une constante appelée *permittivité diélectrique du vide*). Appliquons le principe fondamental de la dynamique à l'électron assimilé à un point matériel :

$$\sum \vec{f} = m\vec{a}$$

Ceci permet d'exprimer l'accélération de l'électron et de l'identifier à :

$$\vec{a} = -\frac{v^2}{r}\vec{u}_r$$

(accélération radiale). L'expression de la vitesse est alors donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r m}}$$

Le but est de calculer l'énergie totale de l'électron :  $E = E_c + E_p$ . L'énergie cinétique se calcule facilement grâce à l'expression de la vitesse de l'électron :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

L'énergie potentielle prend la forme :

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

et permet de calculer l'énergie *totale*  $E$  sous la forme :

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Appliquons alors le postulat de BOHR (quantification de la norme du moment cinétique orbital) :  $\|\vec{L}_O\| = mvr = n\hbar$  et par conséquent :

$$v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r m} = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

qui permet de prouver la quantification des rayons associés aux orbites accessibles à l'électron. Dans ces conditions :

$$r = n^2 \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = n^2 a_0$$

avec :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$$

$a_0$  est appelée première orbite de BOHR.

On peut aussi montrer que :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Le modèle de BOHR justifie bien que l'énergie de l'électron est quantifiée, elle ne dépend que d'un nombre  $n$ , entier supérieur à zéro et appelé *nombre quantique*. Retenons la forme de cette énergie en électron-volts :

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

## 1.3 Transitions engagées dans le spectre de raies de l'atome d'hydrogène, généralisation

### 1.3.1 Schématisation des transitions électroniques

Il est désormais possible de comprendre l'origine du spectre de raies de l'atome d'hydrogène et de calculer énergies et longueurs d'onde relatives aux différentes radiations. Attention,

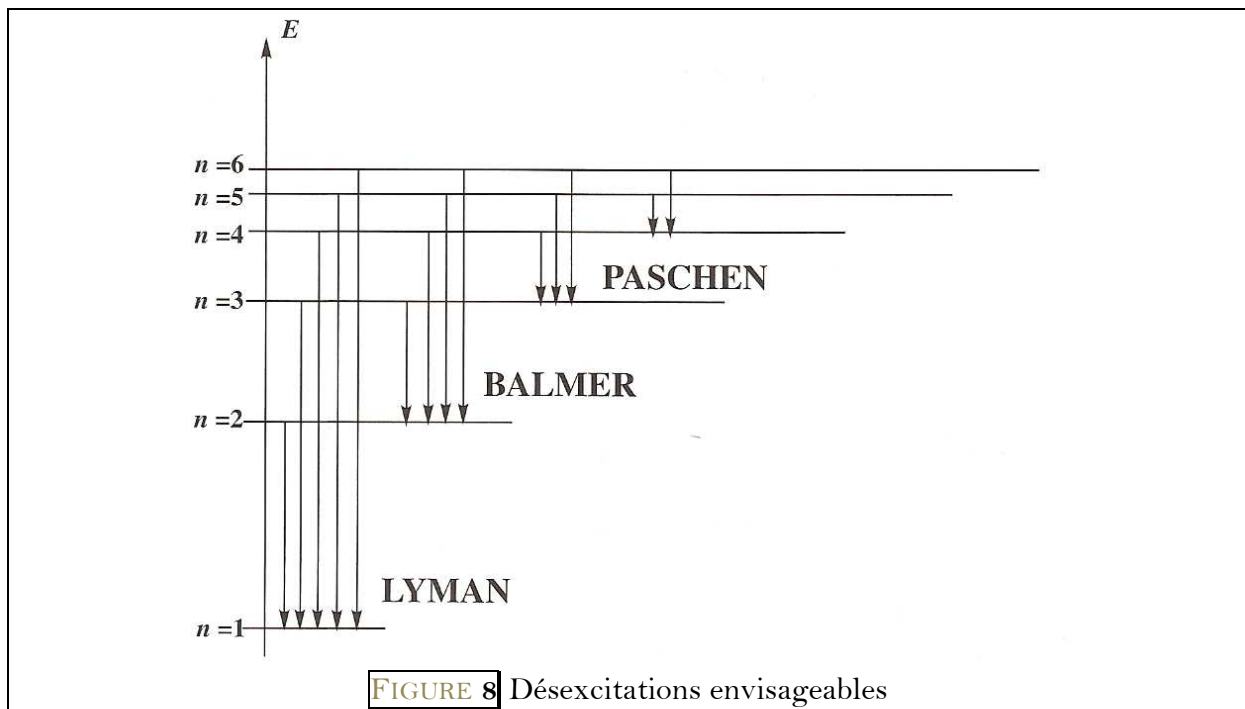
pour procéder à ce genre de calculs, il est tout à fait inutile de mémoriser la constante de RYDBERG. Il suffit de connaître l'expression des niveaux d'énergie possibles pour un électron :

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

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à  $n = 1$  (l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est  $-13,6 \text{ eV}$ ). Les états correspondant à un  $n$  supérieur sont qualifiés d'états excités (et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie).

Une série de raies est interprétée comme la manifestation de désexcitations (FIGURE 8), ayant toutes en commun le retour vers un niveau d'énergie  $E_n$  donné. Ainsi les désexcitations vers le niveau fondamental constituent la série de LYMAN, les transitions vers  $n = 2, 3$  et  $4$  constituent respectivement les séries de BALMER, PASCHEN et BRACKETT. Chaque série est constituée d'un grand nombre de raies dont les longueurs d'onde se rapprochent et tendent vers une longueur d'onde limite.

L'état d'énergie  $E = 0$  (qui correspond à  $n \rightarrow \infty$ ) correspond à un électron libre de toute contrainte électrostatique (situé à l'infini du noyau de l'atome et sans énergie cinétique). Il s'agit donc de l'électron correspondant à un atome *ionisé*.



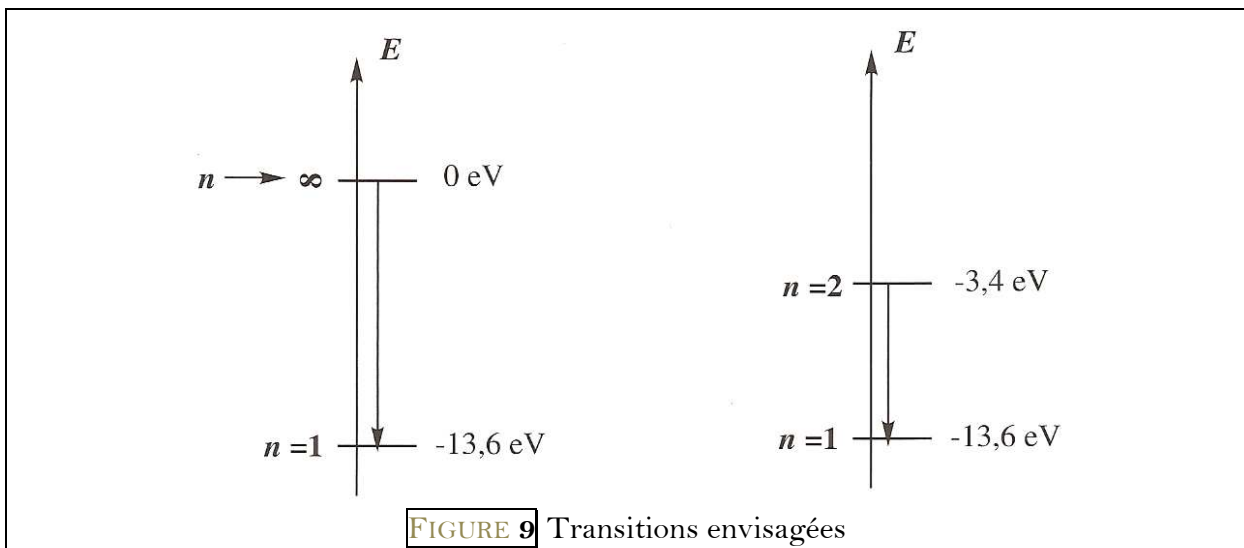
### 1.3.2 Applications

Les exercices concernant ce thème consisteront à calculer l'énergie et les longueurs d'onde relatives à une transition particulière de l'électron de l'atome d'hydrogène.

### Exercice 1 : transitions extrêmes d'une série de raies

Calculer la longueur d'onde des deux raies extrêmes de la série de LYMAN (correspondant à un retour sur le niveau d'énergie  $n = 1$ ).

Schématisons ces deux transitions (FIGURE 9) : la plus grande énergie émise correspond à une transition entre l'état  $E = 0 \text{ eV}$  ( $n \rightarrow \infty$ ) et l'état  $E = -13,6 \text{ eV}$  ( $n = 1$ ), soit une énergie de  $13,6 \text{ eV}$ . La plus faible énergie émise correspond à la transition entre l'état  $E = -\frac{13,6}{4} = -3,4 \text{ eV}$  ( $n = 2$ ) et l'état  $E = -13,6 \text{ eV}$  ( $n = 1$ ), soit une énergie de  $10,2 \text{ eV}$ .



Les énergies des rayonnements engagés sont alors calculables en eV. Pour traduire cette information en longueur d'onde, il reste à appliquer la relation liant l'énergie d'un rayonnement et sa longueur d'onde :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Attention aux unités ( $E$  est en J dans cette relation). Ainsi, les deux longueurs d'onde cherchées sont :

$$\begin{aligned} - \lambda_1 &= \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 9,13 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 91,3 \text{ nm.} \\ - \lambda_2 &= \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{10,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 122 \text{ nm.} \end{aligned}$$

Ces deux rayonnements correspondent au domaine ultra-violet.

★ ★  
★

### Exercice 2 : raies du domaine visible

Combien de raies de la série de BALMER appartiennent au domaine visible ? Quelles sont leurs couleurs respectives ? (On rappelle que la série de BALMER concerne des transitions vers le niveau  $n = 2$ ).

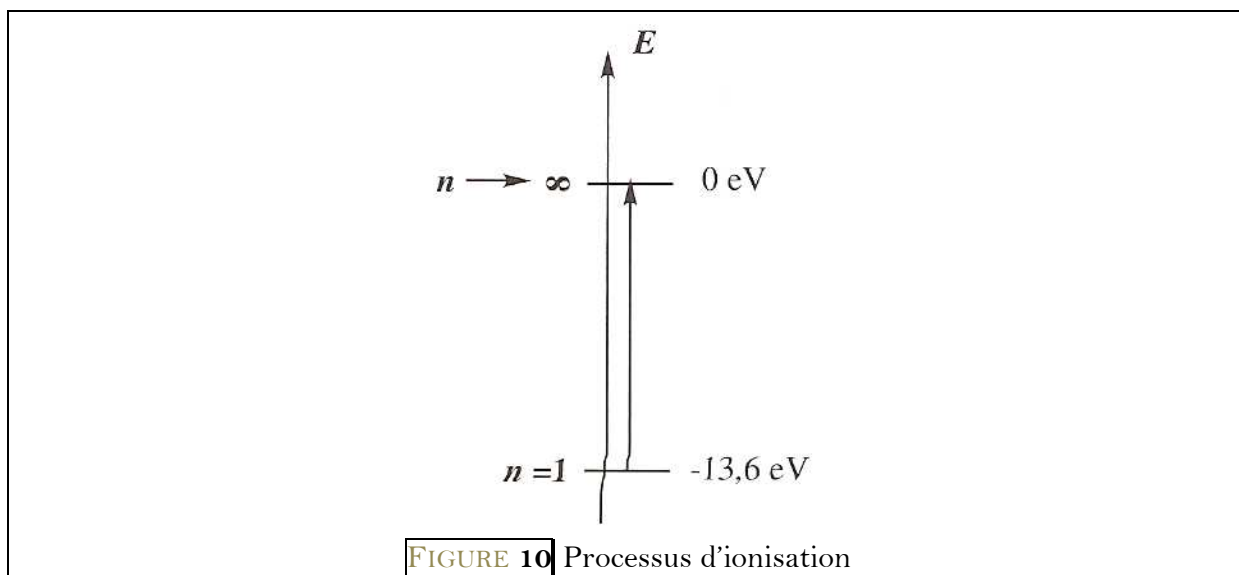
Nous devons calculer par une méthode analogue les longueurs d'onde des premières raies. Au cours de la transition de l'état  $n = 3$  vers  $n = 2$ , un rayonnement d'énergie 1,9 eV est émis, ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda = 656,2$  nm (domaine visible, lumière rouge-orangé). Les désexcitations des états  $n = 4$ ,  $n = 5$  et  $n = 6$  vers l'état  $n = 2$  correspondent respectivement aux longueurs d'onde  $\lambda = 486,1$  nm (domaine visible, bleu),  $\lambda = 434,0$  nm (domaine visible, indigo) et  $\lambda = 410,1$  nm (domaine visible, violet). Les raies suivantes n'appartiennent plus au domaine visible (la désexcitation de l'état  $n = 7$  vers l'état  $n = 2$  correspond à une longueur d'onde  $\lambda = 397$  nm) et tendent vers la raie limite  $\lambda = 365,0$  nm.

\* \*  
\*

### Exercice 3 : processus d'ionisation

Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène (initialement dans son état fondamental) pour provoquer une ionisation (on parle alors d'énergie d'ionisation).

L'énergie fournie sera absorbée si elle provoque une transition électronique. Pour procéder à une ionisation il faut provoquer une transition entre l'état fondamental ( $E = -13,6$  eV,  $n = 1$ ) et l'état ionisé ( $E = 0$  eV,  $n \rightarrow \infty$ ). La transition est représentée sur la FIGURE 10 :



L'énergie à fournir (et susceptible d'être absorbée) est 13,6 eV, soit  $21,8 \cdot 10^{-19}$  J. Ceci peut être converti en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 21,8 \cdot 10^{-19} \cdot \mathcal{N}_A = 1,3 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\mathcal{N}_A$  est la constante d'AVOGADRO,  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et correspond au nombre d'atomes d'hydrogène que l'on trouve dans une mole d'atomes d'hydrogène.

\* \*  
\*

### 1.3.3 Généralisation aux ions hydrogénoïdes, insuffisance du modèle

Les résultats et raisonnements précédents sont généralisables aux *ions hydrogénoïdes*.

Un ion hydrogénoïde est un ion ne comportant qu'un seul électron (et  $Z$  protons).

A titre d'exemple, nous pouvons citer l'ion  $\text{Li}^{2+}$ . En effet le lithium (Li) possède 3 protons ( $Z = 3$ ) et donc 3 électrons à l'état atomique ; ainsi l'ion  $\text{Li}^{2+}$  possède un seul électron (il a perdu 2 charges négatives), il s'agit bien d'un ion hydrogénoïde. De même nous pouvons vérifier que l'ion  $\text{He}^+$  est un ion hydrogénoïde ( $Z = 2$  pour l'hélium (He)).

De façon similaire à l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans un ion hydrogénoïde est quantifiée. Les niveaux d'énergie prennent dans ce cas la forme :

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

(en électron-volts). Attention à ne pas oublier le facteur  $Z^2$ .

Le rayon des orbites possibles se généralise lui aussi et prend la forme :

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

On généralise alors tous les phénomènes d'absorption ou d'émission de lumière par des schémas analogues à ceux fournis pour l'atome d'hydrogène.

Le succès du modèle de BOHR est fondé sur sa capacité à expliquer les résultats expérimentaux relatifs à l'atome d'hydrogène. Cette modélisation fait cependant apparaître quelques incohérences : si le modèle est juste, l'électron possède une trajectoire bien définie et subit une accélération radiale. Les équations de l'électromagnétisme montrent que dans un tel cas de figure l'électron accéléré doit rayonner et perdre progressivement de l'énergie. Il doit donc se rapprocher du proton selon une trajectoire spirale, avec pour aboutissement ultime une rencontre proton/électron, autrement dit une catastrophe. Par ailleurs, dès que le nombre d'électrons n'est pas égal à 1, le modèle de BOHR même affiné (modèle de SOMMERFELD envisageant des orbites elliptiques) ne donne pas de résultats satisfaisants. Le constat est alors flagrant : la physique classique est dans l'incapacité d'expliquer les phénomènes observés, l'appel à la chimie quantique est alors indispensable.



## 1.4 Dualité onde-corpuscule en chimie

### 1.4.1 La dualité onde-corpuscule

On distingue en physique classique deux concepts en apparence disjoints : onde et corpuscule. Les corpuscules sont des petits « grains » de matière, localisés dans l'espace et possédant des trajectoires définies. Tout au long de sa trajectoire, position et vitesse du corpuscule peuvent être connues. Les ondes, pour leur part, ne sont pas localisées. Elles ont une étendue spatiale et n'ont pas une trajectoire à proprement parler ; elles ne transportent pas de matière mais information, quantité de mouvement et énergie. Prenons l'exemple de la houle, le mouvement de l'eau se fait de haut en bas, donnant l'impression d'une progression de l'eau (une impression seulement).

Concernant la lumière, de nombreuses expériences témoignent d'un caractère ondulatoire : diffraction, interférences. D'autres prouvent un comportement corpusculaire et envisagent la lumière comme un jet de particules (les photons) : effet photoélectrique (qui valut à Albert EINSTEIN le prix NOBEL de Physique en 1921). Il faut alors envisager l'aspect ondulatoire et corpusculaire comme complémentaires : la lumière manifeste tantôt un caractère d'onde, tantôt un caractère de corpuscule. On parle alors de *dualité onde-corpuscule*.

Les deux aspects sont reliés par la relation suivante, liant quantité de mouvement du photon et longueur d'onde associée :

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

### 1.4.2 Généralisation : onde de Louis de BROGLIE

En 1923, de BROGLIE propose de généraliser la dualité onde-corpuscule constatée pour la lumière à d'autres particules, en particulier l'électron. Ainsi, on associe à une particule de masse  $m$ , d'énergie  $E$  et de quantité de mouvement  $p$  une onde de fréquence  $\nu$  et de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

$$E = h\nu$$

et

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

Dans ce cas, il ne s'agit plus d'une onde électromagnétique mais d'une onde de matière. Ce concept peut apparaître *a priori* surprenant mais, en 1927, une confirmation est fournie par l'expérience de DAVISSON et GERMER : pour la première fois, un phénomène de diffraction (ondulatoire) par jet d'électrons sur un cristal est observé.

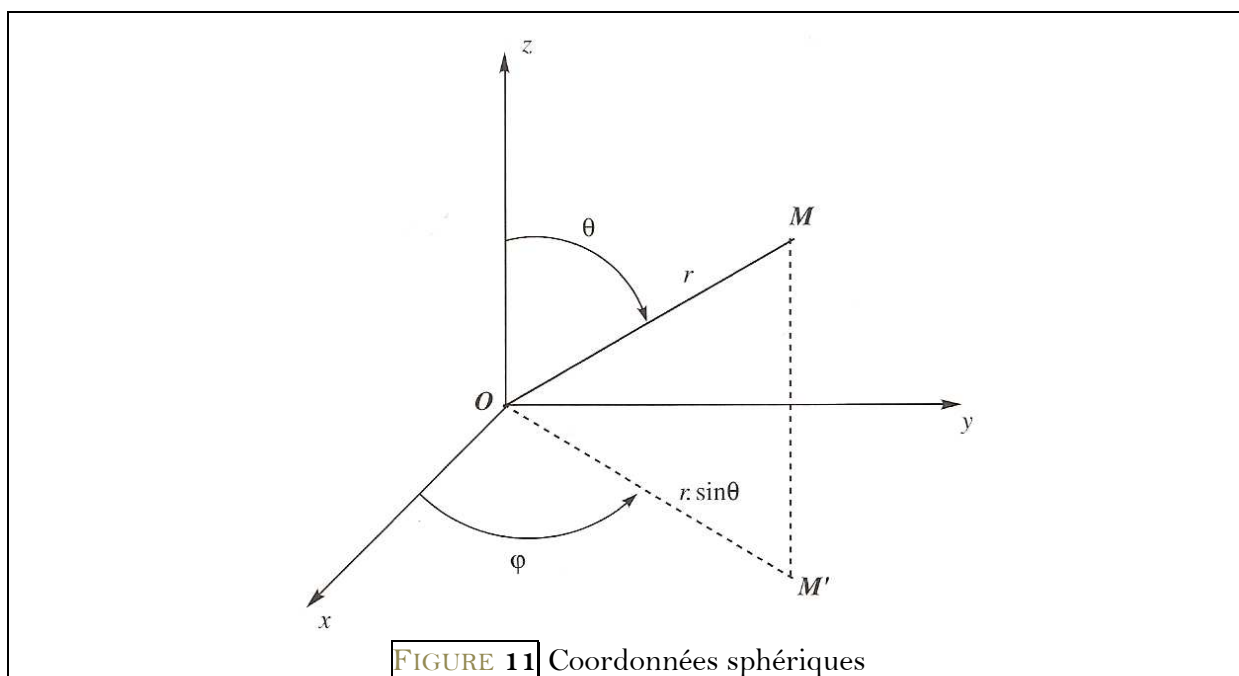
Ce caractère ondulatoire associé à toute particule constitue la base de la mécanique quantique. Il est décrit par une fonction mathématique  $\Psi$  appelée *fonction d'onde* qui contient toute l'information physique relative à cette particule.

## 1.5 Fonction d'onde $\Psi$

### 1.5.1 Utilisation de coordonnées sphériques

On cherche à repérer la position d'un électron par rapport au noyau (centre du repère) de la façon la plus commode possible. Il s'avère que les coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  sont très peu pratiques et ne permettent pas de rendre compte simplement de la symétrie sphérique de l'atome. Les *coordonnées sphériques*  $r, \theta$  et  $\varphi$  (FIGURE 11) sont choisies et sont définies de la façon suivante :

- $r$  désigne la distance entre l'électron ( $M$ ) et le noyau (centre de la sphère :  $O$ ) ;
- $\theta$  est l'angle formé entre  $Oz$  et  $OM$  ;
- $\varphi$  est l'angle formé entre  $Ox$  et  $OM'$  ( $M'$  est la projection du point  $M$  sur le plan  $xOy$  suivant la direction  $Oz$ ).



### 1.5.2 Fonction d'onde : définition

Sur la base de la dualité onde-corpuscule, on associe à toute particule (et en particulier à l'électron) une fonction d'onde  $\Psi(x, y, z, t)$  ou  $\Psi(r, \theta, \varphi, t)$  en coordonnées sphériques. Cette fonction peut être réelle ou complexe, il s'agit d'un objet mathématique contenant toutes les informations relatives à la particule.

Dans le cadre de ce cours, les fonctions d'onde considérées sont dites stationnaires car elles décrivent un état stationnaire de l'électron : elles sont indépendantes du temps. En conséquence, la fonction d'onde  $\Psi$  ne dépend plus que de trois coordonnées d'espace.

$\Psi$  est solution de l'équation fondamentale de la chimie quantique : l'équation de SCHRÖDINGER. Cette équation prend la forme :

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

$\hat{H}$  est un opérateur mathématique (opérateur *Hamiltonien*) qui est appliqué à la fonction d'onde  $\Psi$ .

En chimie quantique, un opérateur est un outil mathématique (noté  $\hat{X}$ ) qui, appliqué à la fonction d'onde  $\Psi$  fournit une information sur l'électron décrit par  $\Psi$ <sup>1</sup>. Ainsi l'opérateur  $\hat{H}$  appliqué à la fonction  $\Psi$  fournit  $E\Psi$ , il s'agit de l'opérateur permettant de connaître l'énergie à partir de la fonction d'onde. De façon générale, lorsque le résultat de l'application d'un opérateur sur une fonction  $f$  donne cette même fonction multipliée par une constante  $a$ , la fonction  $f$  est dite *fonction propre de l'opérateur* et la constante  $a$  est la *valeur propre* associée. En utilisant ce vocabulaire, la fonction d'onde est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien, et l'énergie associée est une valeur propre du même opérateur. De façon générale, la mécanique quantique substitue à la grandeur physique étudiée (jusqu'à présent pour nous il s'agissait de l'énergie) l'opérateur correspondant (pour l'énergie, l'opérateur Hamiltonien) et les valeurs mesurables expérimentalement sont les valeurs propres de l'opérateur.

Il existe d'autres opérateurs que l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$ , ainsi  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  et  $\hat{p}_z$  sont trois opérateurs fournissant à partir de  $\Psi$  les projections du vecteur quantité de mouvement  $\vec{p}$  selon les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ .

Les opérateurs  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  et  $\hat{p}_z$  prennent la forme :

–

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

(de valeur propre  $p_x$  et de fonction propre  $\Psi$ , et  $i$  tel que  $i^2 = -1$ )

–

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$$

(de valeur propre  $p_y$  et de fonction propre  $\Psi$ )

–

$$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

(de valeur propre  $p_z$  et de fonction propre  $\Psi$ )

L'énergie d'un électron dans un champ de potentiel  $V(x, y, z)$  et possédant la quantité de mouvement  $\vec{p}$  s'écrit :

---

<sup>1</sup> Les mathématiciens l'appellent endomorphismes.

$$E = E_c + E_p = \frac{p^2}{2m} + (-e).V(x, y, z)$$

De façon quantique, cette équation prend une forme correspondante : il s'agit de l'équation de SCHRÖDINGER.

### Complément : forme de l'équation de SCHRÖDINGER

L'identité précédente devient sous forme d'équation aux valeurs propres :

$$E\Psi = \frac{\widehat{p^2}}{2m}\Psi + (-e).V\Psi = \widehat{H}\Psi$$

Or :

$$\widehat{p^2} = \widehat{p_x^2} + \widehat{p_y^2} + \widehat{p_z^2} = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2$$

Ainsi :

$$\frac{\widehat{p^2}}{2m}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi\right)$$

On fournit succinctement la forme de l'équation de SCHRÖDINGER de la façon suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_p\Psi = E\Psi$$

$\Delta\Psi$  est l'opérateur Laplacien appliqué à la fonction  $\Psi$  :

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi$$

en coordonnées cartésiennes ou encore :

$$\Delta\Psi = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Psi\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Psi\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Psi\right)\right]$$

en coordonnées sphériques.

$E_p$  est la valeur de l'énergie potentielle :

$$E_p = (-e).V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$E$  est l'énergie (quantifiée) prise par l'électron décrit par la fonction d'onde  $\Psi$ . La connaissance de la fonction d'onde permet donc de déterminer la valeur de l'énergie associée par application de l'opérateur mathématique  $\hat{H}$ .

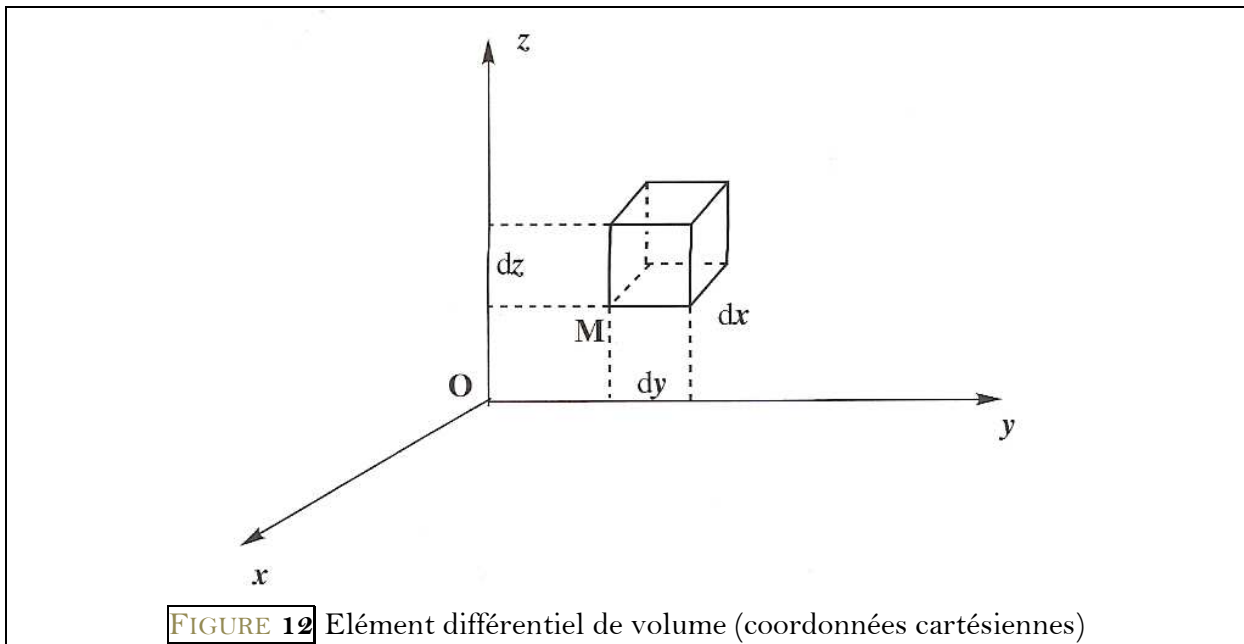
### 1.5.3 Interprétation physique

La fonction  $\Psi$  n'est pas directement interprétable mais contient toute l'information qu'il est possible d'avoir sur le comportement physique de la particule. Il faut retenir que le module de la fonction d'onde élevé au carré est interprétable :  $\Psi \cdot \Psi^* = |\Psi|^2$  est une *densité de probabilité de présence* (probabilité de présence par unité de volume).

#### Notation différentielle

La variation élémentaire (c'est-à-dire infiniment petite) de la variable  $x$  est notée  $dx$  (différentielle de  $x$ ). Ainsi  $dx$  correspond à un déplacement infiniment petit le long de l'axe des abscisses (coordonnées cartésiennes). Imaginons une boîte, infiniment petite, résultant d'un déplacement infiniment court le long des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , son volume (lui aussi infiniment petit) est noté  $dV$  et est qualifié de volume élémentaire (FIGURE 12).

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz$$



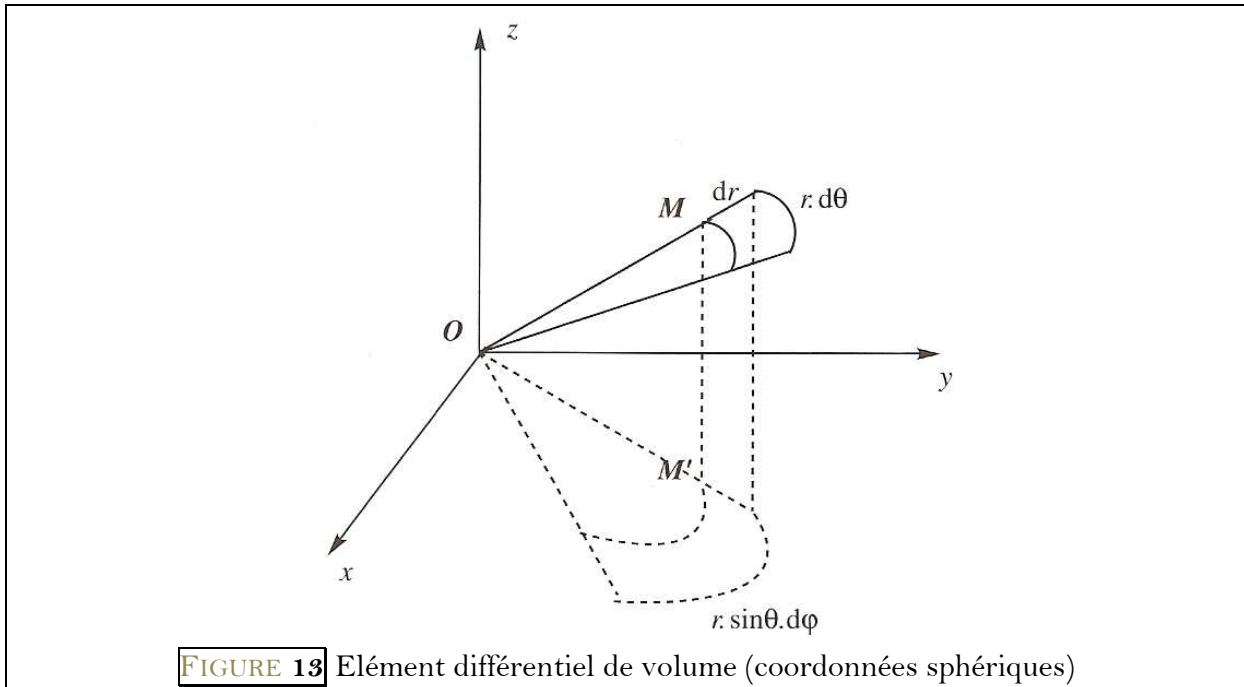
La probabilité de trouver l'électron (décrit par la fonction d'onde  $\Psi(x, y, z)$ ) dans une boîte centrée en  $M(x, y, z)$  et de volume  $dV$  est notée  $dP$ . En vertu de l'interprétation de  $\Psi \cdot \Psi^*$  évoquée plus haut, cette probabilité  $dP$  s'écrit :

$$dP = |\Psi(x, y, z)|^2 dx \cdot dy \cdot dz$$

Les coordonnées cartésiennes ne rendent pas facilement compte de la symétrie sphérique de l'atome. On leur préfère les coordonnées sphériques. Le volume élémentaire (FIGURE 13)

(généralisé par la multiplication des trois déplacements infinitésimaux orthogonaux rencontrés lorsque  $r$  varie de  $dr$ ,  $\theta$  de  $d\theta$  et  $\varphi$  de  $d\varphi$ , les autres variables étant fixées) vaut :

$$dV = (dr) \cdot (r d\theta) \cdot (r \sin \theta d\varphi) = r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$



Ainsi la probabilité de trouver l'électron (décrit par la fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$ ) dans le petit élément de volume  $dV$  (compris entre  $r$  et  $r + dr$ ,  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$ ) s'écrit :

$$dP = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

#### 1.5.4 Normalisation de la fonction d'onde

L'interprétation probabiliste de la fonction d'onde impose une condition, appelée *condition de normalisation* (ou de *normation*). Cette condition est fondée sur le fait que la probabilité de trouver l'électron dans la totalité de l'espace vaut 1 (certitude). Par conséquent la somme des probabilités infinitésimales  $dP$  (dans tous les volumes  $dV$  présents dans l'espace) vaut 1.

Il s'agit de réaliser une somme continue sur trois coordonnées : intégrale triple qui prend la forme :

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

En conséquence, les fonctions d'ondes appartiennent à une classe particulière de fonctions : les fonctions de carré sommable.

En coordonnées cartésiennes, l'espace est décrit en faisant varier successivement  $x$ ,  $y$  et  $z$  entre  $-\infty$  et  $+\infty$ .

En coordonnées sphériques, l'espace est décrit en faisant varier  $r$  entre 0 et  $+\infty$ ,  $\theta$  entre 0 et  $\pi$ , et enfin  $\varphi$  entre 0 et  $2\pi$ . Retenons la forme des conditions de normalisation :

$$\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} |\Psi|^2 dx \cdot dy \cdot dz = 1$$

$$\int_{r=0}^{r=+\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

#### Exercice 4 : calcul d'un coefficient de normalisation

Considérons la fonction d'onde suivante, susceptible de décrire le comportement de l'électron de l'atome d'hydrogène :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = N \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$N$  une constante. Déterminer la valeur de  $N$ .

Lorsqu'on demande de compléter une fonction d'onde en déterminant le coefficient  $N$ , il faut écrire la condition de normalisation de la fonction d'onde.

Ecriture de la condition de normalisation :

$$\int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} N^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

$N^2$  est une constante, qui peut sortir de l'intégrale. Calculons alors l'intégrale portant sur  $\varphi$  :  $r$  et  $\theta$  ne varient pas et sortent de la troisième intégrale.

Alors :

$$N^2 \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = 1$$

$\Leftrightarrow$

$$2\pi N^2 \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta = 1$$

Calculons ensuite l'intégrale portant sur  $\theta$  :  $r$  ne varie pas et sort de la deuxième intégrale.

$$2\pi N^2 \int_{r=0}^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta \cdot d\theta = 1$$

$\Leftrightarrow$

$$4\pi N^2 \int_{r=0}^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

Il ne reste plus alors qu'à calculer la dernière intégrale (intégration par parties) pour déterminer  $N$ . Le résultat obtenu est :

$$N = 2 \sqrt{\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

★ ★  
★

## 1.6 Principe d'incertitude d'HEISENBERG

Il s'agit ici d'une spécificité de la chimie quantique qui régit le comportement de la matière à l'échelle microscopique. Souvent caricaturé et galvaudé, ce principe limite la précision des mesures. Dans le domaine macroscopique (où s'applique la physique classique) il est possible de procéder à une mesure sans perturber (ou en perturbant peu et de façon évaluable) le système. Par exemple, en plongeant un thermomètre froid dans une eau chaude dont on veut connaître la température, on refroidit l'eau chaude (mais d'une façon tout à fait évaluable). En chimie quantique, une mesure perturbe le système *par principe* de sorte que l'on ne peut pas connaître simultanément toutes les grandeurs relatives au système quantique. Ainsi, il ne sera pas possible de connaître à la fois temps et énergie ou position et quantité de mouvement (impulsion).

Ce sont les inégalités de HEISENBERG qui traduisent mathématiquement cette impossibilité en reliant les incertitudes relatives à  $E$ ,  $t$ ,  $p$  (quantité de mouvement  $p = mv$ ) et  $x$  (position) selon :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

et

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Ainsi, si  $p$  est connue avec précision ( $\Delta p$  très faible), la position  $x$  de la particule n'est pas connue clairement ( $\Delta x$  grand). Ceci constitue le principe d'incertitude d'HEISENBERG.



## 2 L'atome d'hydrogène : étude quantique

Les fondements de la mécanique quantique ayant été introduits, le problème de l'atome d'hydrogène va être envisagé de façon quantique. L'obtention des fonctions d'onde possibles pour l'électron résulte de la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER. Concernant le problème de l'atome d'hydrogène, cette résolution est possible et les solutions proposées sont les solutions exactes de l'équation.

### 2.1 Expression de la fonction d'onde électronique

L'étude est menée en coordonnées sphériques, symétrie adaptée à l'atome. Le noyau (proton) est supposé fixe, l'électron qui lui est lié sera repéré par les coordonnées  $r, \theta$  et  $\varphi$ . La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER montre qu'il existe une infinité de solutions et que chacune des solutions  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  est le produit d'une fonction ne dépendant que de  $r$  et d'une fonction dépendant de  $\theta$  et de  $\varphi$  :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La fonction  $R(r)$  est qualifiée de *fonction partie radiale*,  $Y(\theta, \varphi)$  est appelée *fonction partie angulaire*.

Lors de la résolution de l'équation apparaissent trois nombres entiers (notés  $n, \ell$  et  $m$ ) qui caractérisent la solution envisagée. Il s'agit de *nombres quantiques*.

La fonction  $R$  est une fonction caractérisée par la donnée de deux nombres  $n$  et  $\ell$  tandis que la fonction  $Y$  est caractérisée par la donnée du nombre  $\ell$  et du nombre  $m$  : ainsi les parties radiale et angulaire sont souvent notées sous la forme  $R_{n,\ell}(r)$  et  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ .

Les fonctions  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  sont des fonctions particulières rencontrées en mathématiques. Elles sont appelées *harmoniques sphériques*.

Les nombres  $n, \ell$  et  $m$  sont appelés *nombres quantiques* : ils caractérisent les parties radiale et angulaire, et ainsi la fonction d'onde  $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi)$  décrivant le comportement de l'électron.

Etudions désormais plus précisément la signification de ces trois nombres quantiques.

### 2.2 Nombres quantiques

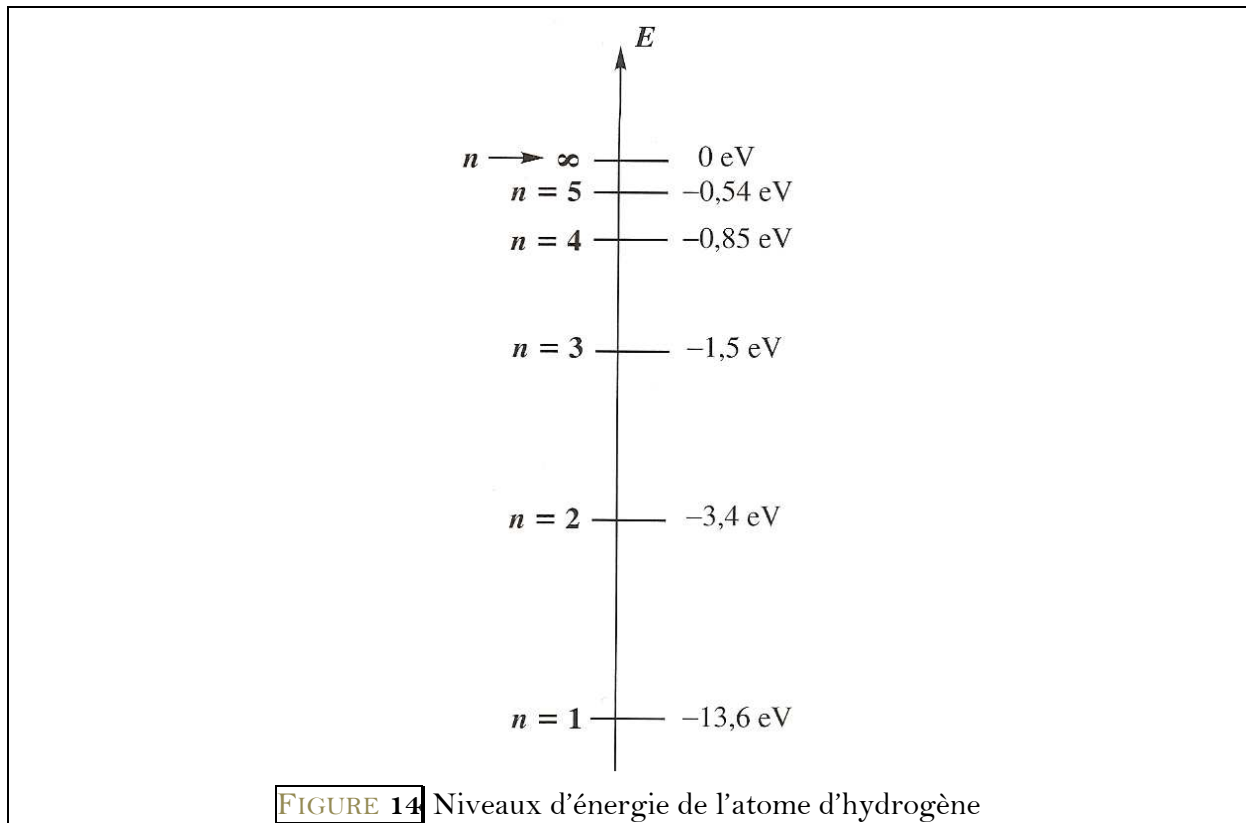
#### 2.2.1 Nombre quantique $n$

$n$  constitue le *nombre quantique principal*, c'est un entier positif qui prend des valeurs à partir de  $n = 1$ . Il détermine la *couche quantique* à laquelle appartient l'électron. Le nombre quantique  $n$  quantifie l'énergie de l'électron :

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

Remarquons qu'il s'agit d'une expression analogue à celle fournie par le modèle de BOHR mais attention, la signification du nombre  $n$  est différente :  $n$  quantifie l'énergie et caractérise la fonction d'onde de l'électron (et non plus la norme du moment cinétique orbital). La notion d'orbite n'a plus de signification ici puisque l'électron n'est pas localisé en un point de l'espace.

Représentation des niveaux d'énergie ( $Z = 1$  pour l'atome d'hydrogène) (FIGURE 14) :



### 2.2.2 Nombre quantique $\ell$

Le nombre  $\ell$  constitue le *nombre quantique secondaire*, ou *azimutal*. Le nombre  $\ell$  prend les  $n$  valeurs entières comprises entre 0 et  $n - 1$  (inclus). Il détermine la *sous-couche* à laquelle appartient l'électron et quantifie la norme du moment cinétique selon :

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$$

En, effet, l'opérateur  $\hat{L}^2$  possède pour une fonction propre  $\Psi_{n,\ell,m}$  la valeur propre  $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ .

En général la valeur de  $\ell$  est indiquée par une lettre :

- $\ell = 0 \rightarrow$  sous-couche  $s$
- $\ell = 1 \rightarrow$  sous-couche  $p$

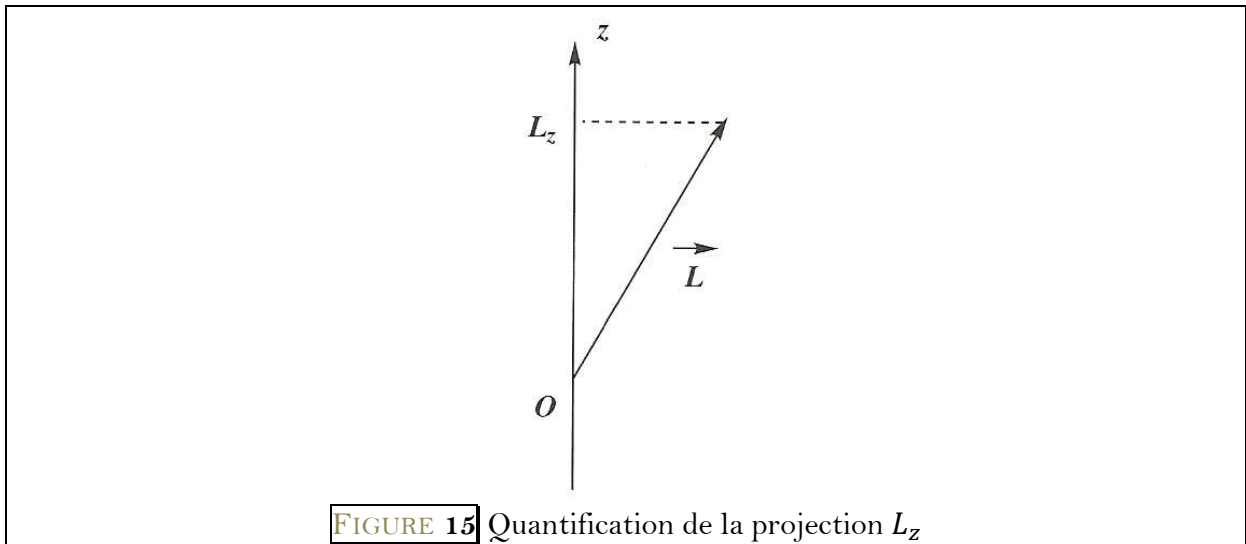
- $\ell = 2 \rightarrow$  sous-couche *d*
- $\ell = 3 \rightarrow$  sous-couche *f*
- au-delà on suit l'ordre alphabétique (à partir de *f*).

L'origine de ces lettres est historique et provient de nomenclature spectroscopique ; *s* pour « *sharp* » (aigu), *p* pour « *principal* » (principal), *d* pour « *diffuse* » (diffus) et *f* pour « *fundamental* » (fondamental).

### 2.2.3 Nombre quantique $m$ (ou $m_\ell$ )

Le nombre  $m$  (noté aussi  $m_\ell$ ) est le *nombre quantique magnétique*. Le nombre  $m$  prend des valeurs entre  $-\ell$  et  $+\ell$  (inclus) par saut de 1. Il quantifie la valeur de la projection  $L_z$  du moment cinétique  $\vec{L}$  selon l'axe  $Oz$  (FIGURE 15) suivant la relation :

$$L_z = m\hbar$$



En effet l'opérateur  $\widehat{L}_z$  possède pour une fonction propre  $\Psi_{n,\ell,m}$  la valeur propre  $m\hbar$ .

Le nombre quantique  $m$  est qualifié de *magnétique* : il traduit en effet le comportement de l'électron en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ . Comme toute particule chargée possédant un moment cinétique, l'électron possède un moment magnétique proportionnel à la valeur de son moment cinétique :

$$\vec{M} = \gamma \cdot \vec{L}$$

avec  $\gamma$  rapport gyromagnétique pour le mouvement orbitalaire de l'électron. Celui-ci s'exprime en fonction de la charge et de la masse selon :

$$\gamma = -\frac{e}{2m} \quad (m \text{ est ici la masse !})$$

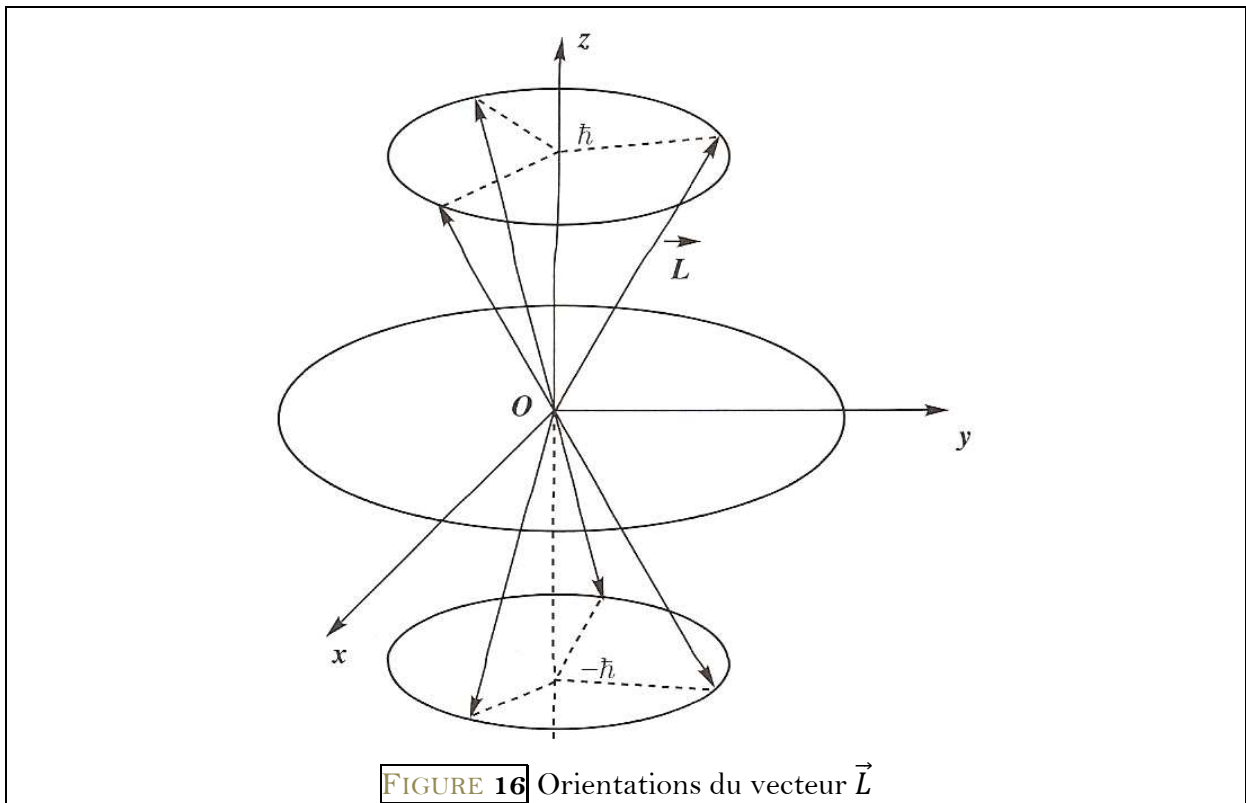
Placé dans un champ  $\vec{B}$  orienté selon  $Oz$  son énergie est modifiée d'une valeur :

$$\Delta E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\gamma \cdot L_z \cdot B$$

c'est-à-dire d'une valeur proportionnelle à  $L_z = m\hbar$ . Ce phénomène lié au comportement de l'électron dans un champ magnétique est qualifié d'effet ZEEMAN (1896).

Remarquons que seules la norme et la projection du moment cinétique sont quantifiées. Le vecteur  $\vec{L}$  appartient donc à un cône de révolution autour de l'axe  $Oz$ .

Considérons ainsi un électron possédant un nombre quantique secondaire  $\ell = 1$ , alors  $m = -1, 0$  ou  $+1$  (trois projections possibles du vecteur  $\vec{L}$  selon l'axe  $Oz$ ), pour une norme égale à  $\sqrt{2}\hbar$ . Le vecteur  $\vec{L}$  peut donc appartenir aux deux cônes représentés sur la **FIGURE 16**, ainsi qu'au disque perpendiculaire à l'axe  $Oz$  et de rayon  $\sqrt{2}\hbar$ .



#### 2.2.4 Exemple, dégénérescence, notion d'orbitale atomique

Considérons un électron possédant un nombre  $n = 1$ , la seule sous-couche correspondante ( $\ell$  compris entre 0 et  $n - 1$ ) est  $\ell = 0$ . Il n'existe alors qu'une seule possibilité caractérisée par  $m = 0$  ( $m$  varie entre  $-\ell$  et  $+\ell$ ).

Conclusion : pour un électron caractérisé par  $n = 1$ , et par conséquent d'énergie  $E = -13,6$  eV, il n'existe qu'une possibilité de fonction d'onde :  $\Psi_{1,0,0}$  ( $n = 1, \ell = 0$  et  $m = 0$ ).

Considérons un électron possédant un nombre quantique  $n = 2$ . On peut alors envisager  $\ell = 0$  et  $\ell = 1$ .

- Si  $\ell = 0$ , la seule possibilité pour  $m$  est  $m = 0$ .
- Si  $\ell = 1$ , alors  $m$  peut valoir  $-1$ ,  $0$  ou  $+1$ .

Conclusion : pour un électron caractérisé par  $n = 2$ , et par conséquent d'énergie  $E = -3,4 \text{ eV}$ , il existe quatre possibilités de fonctions d'onde :  $\Psi_{2,0,0}$ ,  $\Psi_{2,1,-1}$ ,  $\Psi_{2,1,0}$  et  $\Psi_{2,1,1}$ .

**Chacune des fonctions  $\Psi_{n,\ell,m}$  est qualifiée d'orbitale atomique.**

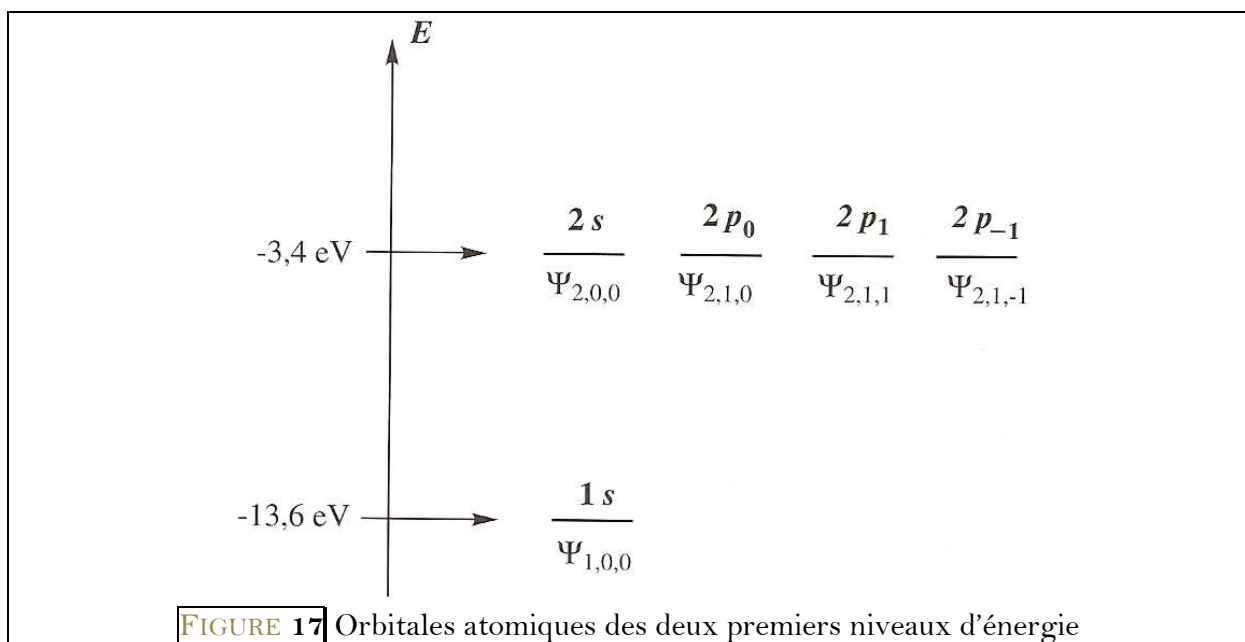
Dans la désignation des orbitales atomiques, la nomenclature alphabétique fournie précédemment pour le nombre quantique secondaire est utilisée.

Ainsi l'orbitale  $\Psi_{1,0,0}$  est notée  $1s$  ( $n = 1$  et  $\ell = 0$  indiqué par la lettre  $s$ ). La valeur de  $m$  n'est pas précisée car celle-ci ne peut être que  $m = 0$ . De même l'orbitale  $\Psi_{2,0,0}$  est notée  $2s$  et l'orbitale  $\Psi_{2,1,-1}$  est notée  $2p_{-1}$  (ici il y a plusieurs possibilités pour  $m$ , sa valeur est alors précisée).  $\Psi_{2,1,0}$  sera qualifiée d'orbitale  $2p_0$  et  $\Psi_{2,1,1}$  sera l'orbitale  $2p_1$ .

Attention à ne pas perdre de vue que  $2s$ ,  $2p_0$ ... sont des fonctions mathématiques.

**La dégénérescence d'un niveau d'énergie est le nombre de fonctions d'onde correspondant à ce niveau d'énergie (et donc à un même nombre quantique principal  $n$  en absence de champ  $\vec{E}$  ou  $\vec{B}$ ).**

Considérons ainsi les deux premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (FIGURE 17) :



La dégénérescence d'un niveau d'énergie vaut ici  $n^2$  (1 pour le niveau  $n = 1$  et 4 pour le niveau d'énergie  $n = 2$ ).

### 2.3 Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$

La forme mathématique des parties radiales et angulaires des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER figure ci-dessous dans le cas des ions hydrogénoïdes (et de l'atome d'hydrogène) ;  $Z$  désigne la charge du noyau.

$n \quad \ell \quad R_{n,\ell}(r)$

$$1 \quad 0 \quad R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$2 \quad 0 \quad R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$2 \quad 1 \quad R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$3 \quad 0 \quad R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$3 \quad 1 \quad R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$3 \quad 2 \quad R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$4 \quad 0 \quad R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$4 \quad 1 \quad R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$4 \quad 2 \quad R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$4 \quad 3 \quad R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

Par ailleurs les parties angulaires (fonctions harmoniques sphériques) prennent les formes suivantes :

$$\ell \quad m \quad Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

$$0 \quad 0 \quad Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$1 \quad 0 \quad Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$$

$$1 \quad \pm 1 \quad Y_{1,\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$2 \quad 0 \quad Y_{2,0} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$2 \quad \pm 1 \quad Y_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$2 \quad \pm 2 \quad Y_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$3 \quad 0 \quad Y_{3,0} = \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$3 \quad \pm 1 \quad Y_{3,\pm 1} = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$$

$$3 \quad \pm 2 \quad Y_{3,\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$$

$$3 \quad \pm 3 \quad Y_{3,\pm 3} = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$$

## 3 Etude des fonctions d'onde dans le cas des hydrogénoïdes

### 3.1 Obtention de fonctions réelles

La liste des harmoniques sphériques  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  témoigne du fait que certaines fonctions sont complexes (partie imaginaire non nulle). La manipulation de fonctions réelles étant plus aisée, on procède à des combinaisons linéaires des expressions d'origine (ceci est rendu possible par la linéarité de l'équation de SCHRÖDINGER, qui assure que toute combinaison linéaire de solutions est toujours solution). Des orbitales réelles sont alors générées.

Dans le cas des orbitales  $2p$  ( $n = 2, \ell = 1$ ) il s'agit des fonctions  $2p_x$  et  $2p_y$  :

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

Notons que la troisième orbitale  $p$  est une orbitale notée  $2p_z$ . Elle se confond avec l'orbitale  $2p_0$ . Ces appellations seront justifiées plus loin.

Dans le cas des orbitales  $3d$  ( $n = 3, \ell = 2$ ), les combinaisons linéaires fournissent des orbitales réelles nommées  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$ . Les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{xy}$  sont combinaisons linéaires des orbitales  $3d_2$  et  $3d_{-2}$  tandis que les orbitales  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  sont combinaisons linéaires des orbitales  $3d_1$  et  $3d_{-1}$ . L'orbitale  $3d_{z^2}$  se confond avec l'orbitale  $3d_0$ .

Attention, les orbitales réelles obtenues par combinaisons linéaires ne correspondent plus à un nombre quantique  $m$  particulier mais à deux nombres quantiques dans le cas des orbitales  $p$  ou  $d$ . Ainsi, l'orbitale  $2p_x$  est combinaison linéaire des fonctions  $2p_1$  et  $2p_{-1}$  ( $m = \pm 1$ ).

### 3.2 Normalisation des fonctions

Comme toute fonction d'onde, les orbitales atomiques sont des fonctions normalisées (traduction du fait que l'électron possède une probabilité égale à 1 d'occuper la totalité de l'espace). Ceci signifie que :

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R_{n,\ell}^2(r) Y_{\ell,m}^2(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

C'est-à-dire que :



$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{\ell,m}^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \times \int_{r=0}^{\infty} R_{n,\ell}^2(r) r^2 dr = 1$$

Notons le résultat important suivant : les fonctions  $R$  et  $Y$  (parties radiale et angulaire) sont elles-mêmes normalisées. Ainsi :

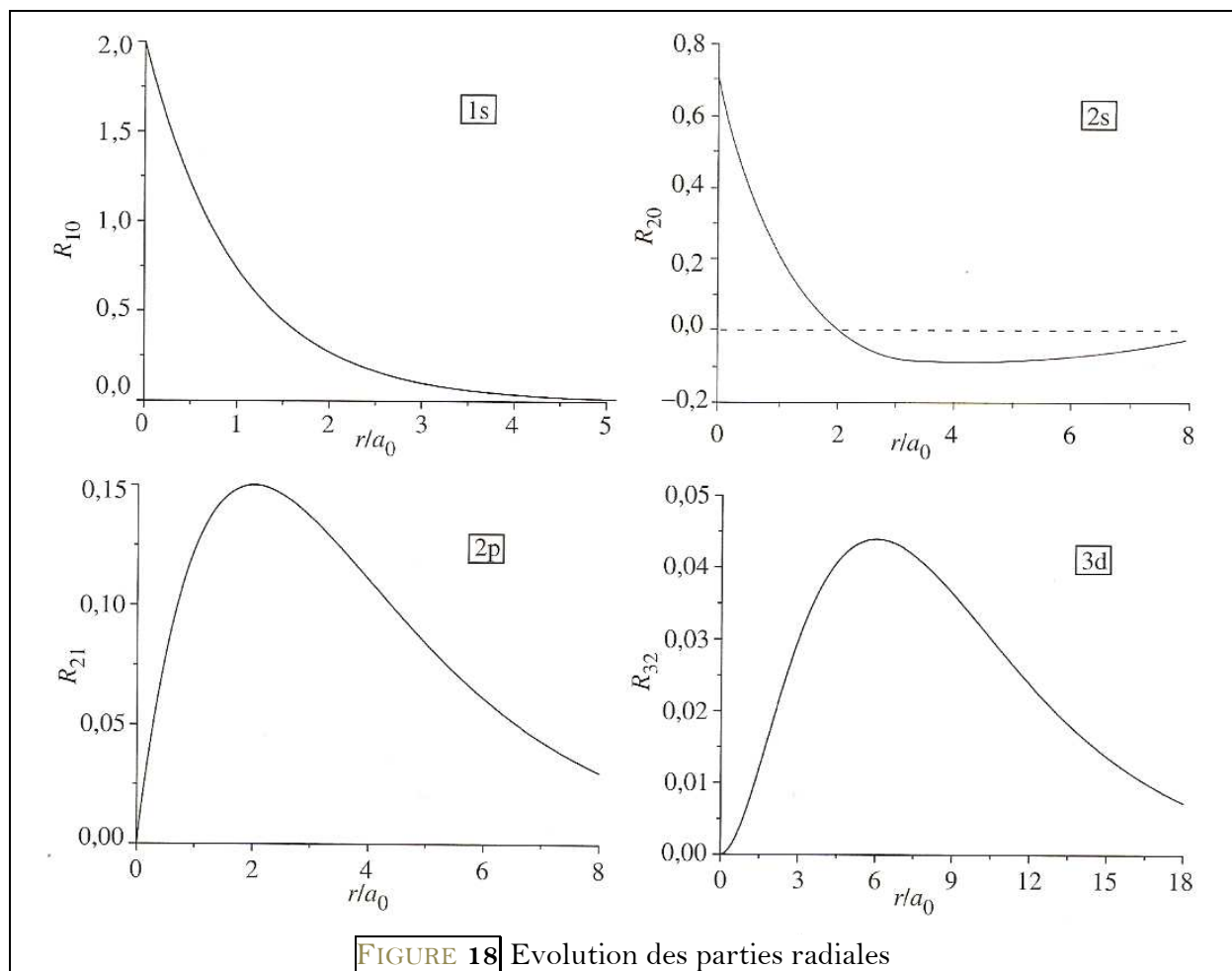
$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{\ell,m}^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

et

$$\int_{r=0}^{\infty} R_{n,\ell}^2(r) r^2 dr = 1$$

### 3.3 Représentations de $R(r)$

La représentation de la partie radiale et de plusieurs orbitales atomiques est fournie sur la **FIGURE 18** :



Remarquons que pour certaines valeurs de  $r$ , la fonction  $R(r)$  s'annule, provoquant une annulation de la fonction d'onde  $\Psi$ . Cela définit une *surface nodale* : surface de l'espace sur laquelle une fonction d'onde s'annule.

On constate également que les états  $S$  conduisent à une densité de probabilité de présence non nulle au niveau du noyau : ceci est totalement inconciliable avec l'ancien modèle planétaire de BOHR.

### 3.4 Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire

La densité radiale de probabilité de présence est la densité de probabilité de présence (probabilité de présence par unité de volume) pour un rayon égal à  $r$ , quels que soient les angles  $\theta$  et  $\varphi$  (tous angles confondus).

La probabilité  $dP_r$  de trouver un électron entre  $r$  et  $r + dr$ , quels que soient les angles est chiffrée en sommant les valeurs élémentaires sur tous les angles possibles : pour  $\theta$  variant de 0 à  $\pi$  et  $\varphi$  variant de 0 à  $2\pi$  :

$$dP_r = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV$$

Ainsi :

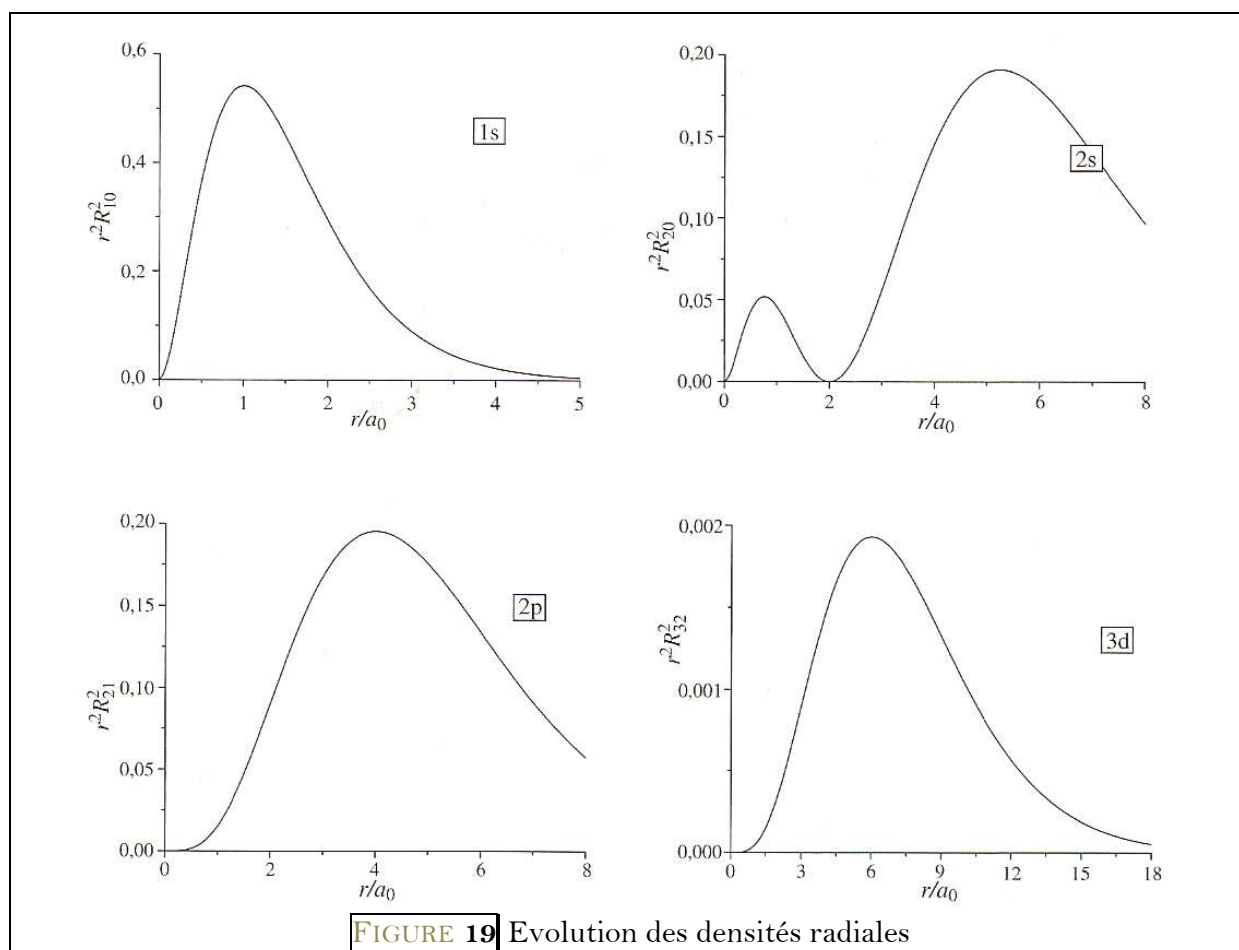
$$dP_r = R^2(r)r^2 \cdot dr \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = R^2(r)r^2 \cdot dr$$

car la fonction  $Y$  est normalisée.

On appelle densité radiale la grandeur :

$$DR = \frac{dP_r}{dr} = R^2(r)r^2$$

Représentations sur la **FIGURE 19** :

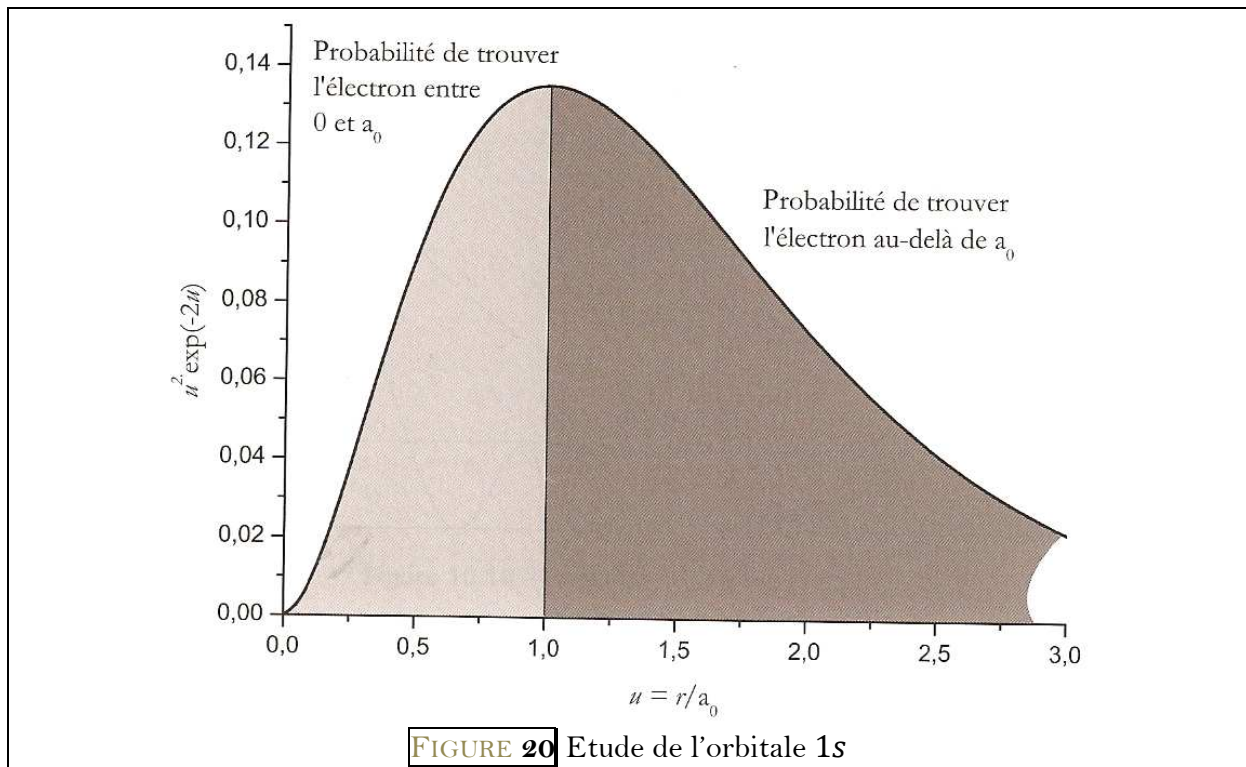


Les évolutions précédentes montrent que les fonctions  $DR$  peuvent conduire à l'existence de plusieurs maxima. Ces zones de probabilité maximale, dont le nombre dépend non seulement de  $n$  mais aussi de  $\ell$  fournit un support intuitif à la notion classique d'orbite électronique.

**Le rayon orbitalaire est la valeur de  $r$  pour laquelle la densité radiale  $R^2 r^2$  est maximale.**

Ainsi, dans le cas de l'orbitale  $1s$  (**FIGURE 20**),

$$DR = 4 \frac{r^2}{a_0^3} e^{-2\frac{r}{a_0}}$$



- L'étude précédente montre que la densité radiale de probabilité est maximale à la première orbite de BOHR. Le rayon orbitaire est égal à  $a_0$ .
- Pour calculer une probabilité de présence, il reste à intégrer sur  $r$  : ainsi la probabilité de trouver l'électron entre 0 et  $a_0$  est égale à la somme des  $dP_r$  pour  $r$  compris entre 0 et  $a_0$  :

$$P = \int_0^{a_0} dP_r = \int_0^{a_0} R^2 r^2 \cdot dr$$

Il s'agit de l'aire comprise entre l'axe des abscisses, la courbe et la droite  $r = a_0$  (aire de gauche) :

$$P \approx 0,32$$

- De même la probabilité de trouver l'électron hors de l'orbite de BOHR est :

$$P = \int_{a_0}^{\infty} R^2 r^2 \cdot dr$$

Il s'agit de l'aire située entre l'axe des abscisses, la courbe et la droite  $r = a_0$  (aire de droite) :

$$P \approx 0,68$$

- La probabilité de trouver l'électron sur l'orbite de BOHR (entre  $0,9a_0$  et  $1,1a_0$ ) est faible :

$$P = \int_{0,9a_0}^{1,1a_0} R^2 r^2 \cdot dr \approx 0,1$$

La notion intuitive d'orbite de l'électron apparaît donc trompeuse.

### 3.5 Densité angulaire de probabilité de présence

A l'instar de la partie radiale, une densité angulaire de probabilité de présence est définie comme la probabilité de présence par unité de volume pour des angles  $\theta$  et  $\varphi$  fixés, quel que soit  $r$ .

La probabilité  $dP_{\theta,\varphi}$  de trouver l'électron entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$  quel que soit  $r$  est chiffrée par :

$$dP_{\theta,\varphi} = \int_0^{+\infty} R^2 r^2 dr \sin \theta Y^2 \cdot d\theta \cdot d\varphi = \sin \theta Y^2 \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

La densité angulaire  $DA$  est définie par :

$$DA = \frac{dP_{\theta,\varphi}}{\sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi} = Y^2$$

Ce résultat permet de juger des directions de l'espace où il est plus probable de trouver l'électron.

### 3.6 Etude des orbitales $s$ , $p$ , $d$ . Représentations

#### 3.6.1 Intervention de la symétrie

Dans le cas des orbitales  $p$ , faisons subir aux expressions des fonctions d'onde les changements suivants :

- $\theta \rightarrow \pi - \theta$  (ce qui équivaut à une symétrie par rapport au plan  $xOy$ )
- $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$  (ce qui équivaut à une symétrie par rapport au plan  $yOz$ )
- $\varphi \rightarrow -\varphi$  (ce qui équivaut à une symétrie par rapport au plan  $xOz$ )

Si la fonction est inchangée par une opération, elle est dite *symétrique* par rapport au plan. Si elle est changée en son opposé, elle sera dite *antisymétrique* par rapport au plan.

Appliquons ces résultats aux orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$ .

- Orbitales  $s$  : indépendantes de  $\theta$  et  $\varphi$  (symétrie sphérique).
- Orbitales  $p$

- ❖  $2p_x$  : symétrique par rapport à  $xOy$  et  $xOz$ , antisymétrique par rapport à  $yOz$ .
- ❖  $2p_y$  : symétrique par rapport à  $xOy$  et  $yOz$ , antisymétrique par rapport à  $xOz$ .
- ❖  $2p_z = 2p_0$  : indépendante de  $\varphi$ , elle est symétrique par rotation autour de l'axe  $Oz$  (d'où le nom  $2p_z$ ). Elle est antisymétrique par rapport au plan  $xOy$ .
- Une étude comparable peut être menée sur les orbitales  $d$ .

### 3.6.2 Représentation de la partie angulaire

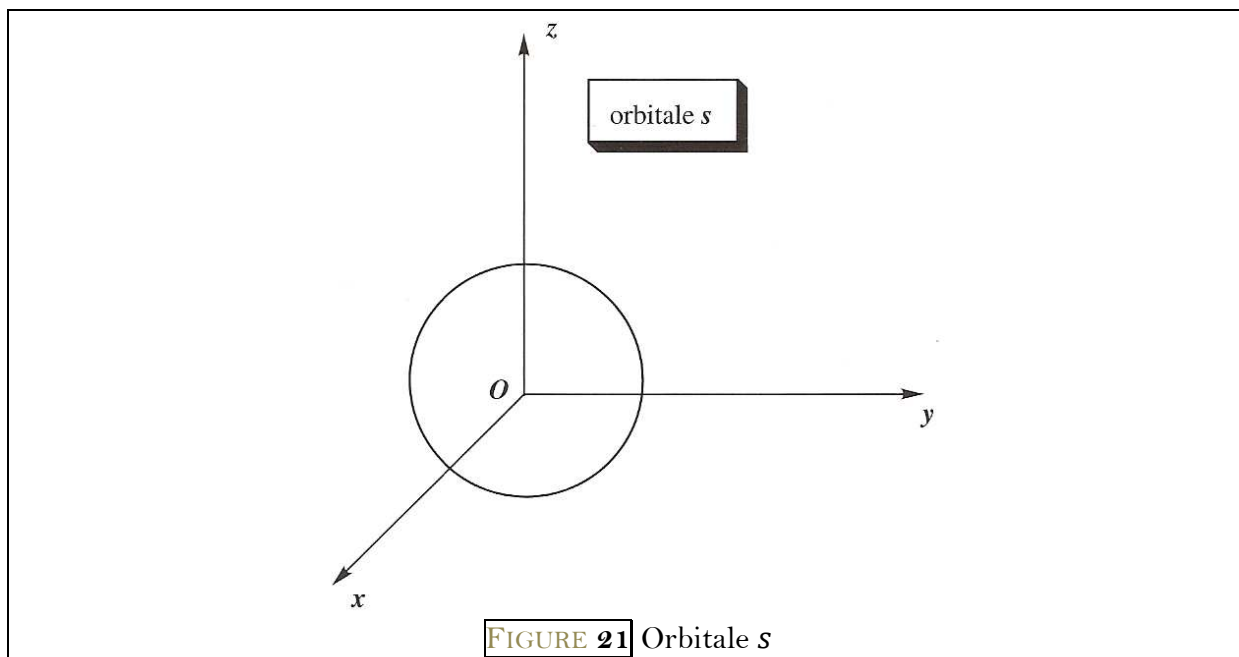
Afin de représenter la partie angulaire d'une fonction d'onde, la valeur de  $r$  est tout d'abord fixée. Le noyau est pris comme origine et une longueur proportionnelle à  $\Psi$  est portée dans chaque direction  $(\theta, \varphi)$ . Cette longueur est proportionnelle à  $Y(\theta, \varphi)$  car  $r$  est fixé (et par conséquent  $R(r)$  aussi).

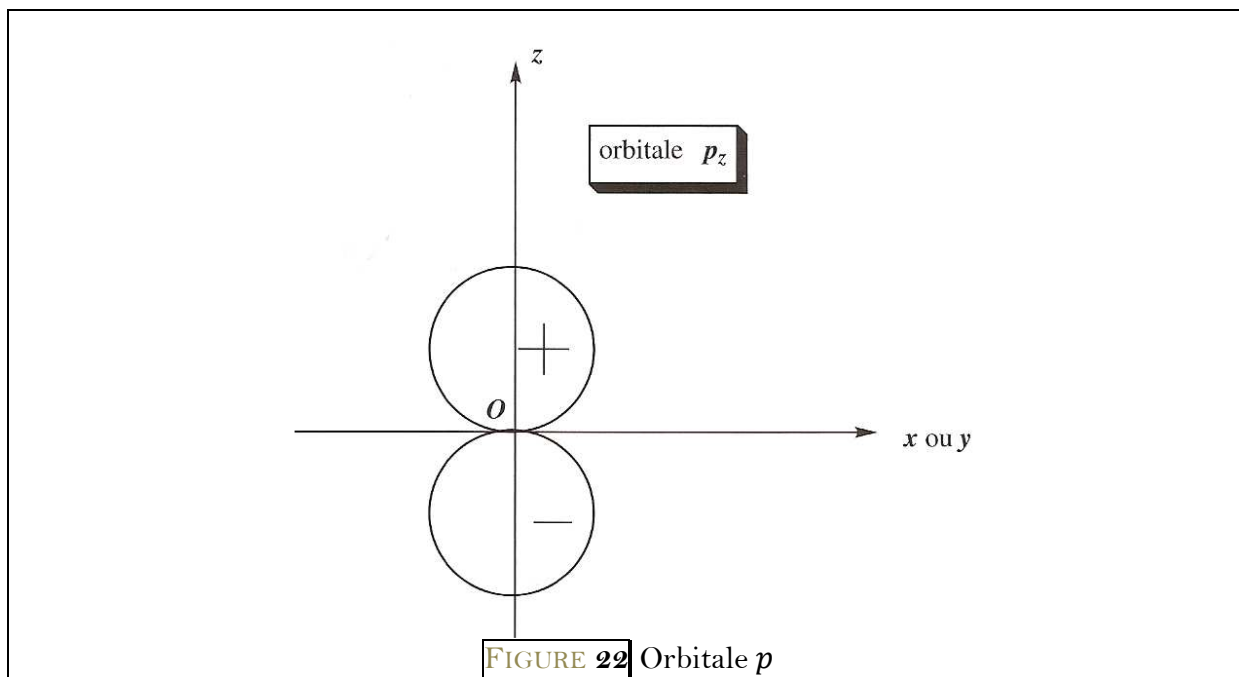
Dans un deuxième type de représentation, c'est un segment de longueur proportionnelle à  $\Psi^2$  et donc à  $Y^2$  qui est dessiné (suivre dans ce cas les consignes du problème).

**Résultat :** dans le cas des orbitales  $s$ , on obtient une sphère dont la section dans un plan  $xOy$ ,  $xOz$  ou  $yOz$  est représentée **FIGURE 21**.

Dans le cas des fonctions  $p_z$ , on obtient deux sphères centrées sur l'axe  $Oz$ , tangentes à l'origine. La section dans le plan  $xOz$  (ou  $yOz$ , identique) est représentée **FIGURE 22**.

Notons que le signe de la fonction d'onde dans le lobe considéré est indiqué. Ce signe se révèle important lors de la description quantique de la liaison chimique. Par ailleurs une étude des symétries des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  montre que ces orbitales sont de révolution respectivement autour de l'axe  $Ox$  et  $Oy$  (forme identique à la partie angulaire d'une orbitale  $p_z$ ).

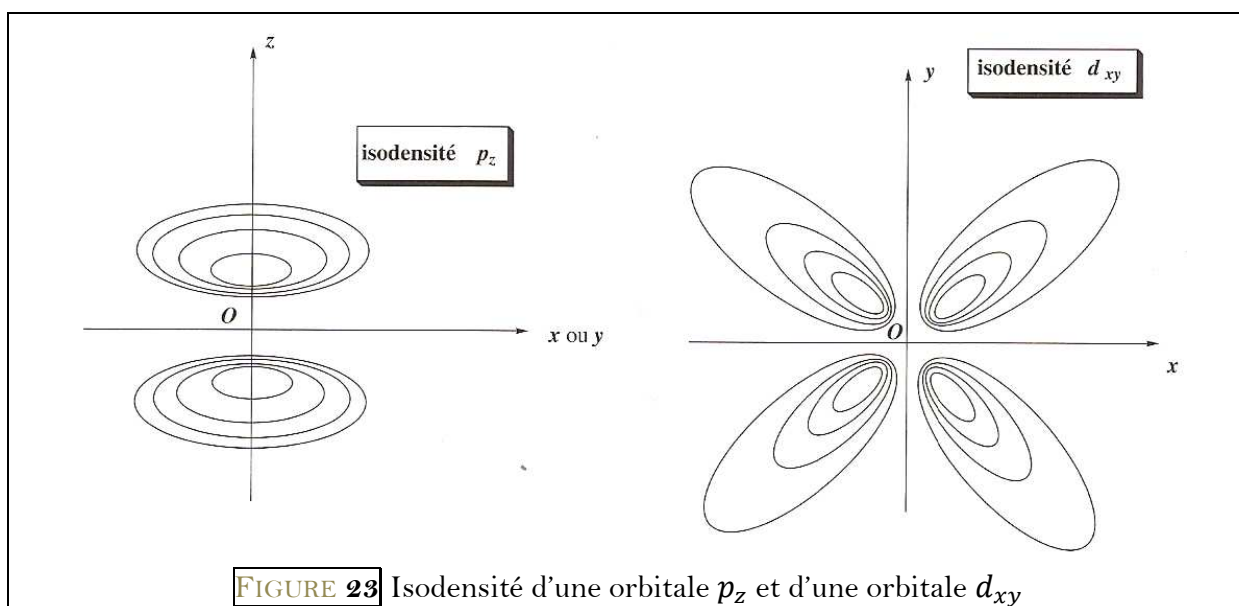




### 3.6.3 Courbes d'isodensité : une représentation plus intuitive d'une orbitale

Les représentations précédentes peuvent se révéler trompeuses quant à la forme des régions préférentiellement occupées par l'électron. On préfère tracer dans l'espace un ensemble de surfaces sur la quelle  $|\Psi|^2 = \text{constante}$ . Elles délimitent un volume à l'intérieur duquel la probabilité de trouver l'électron vaut une valeur fixe (0,99 par exemple) et donne ainsi une indication sur la région de l'espace où il y a une probabilité notable de trouver un électron décrit par une telle orbitale atomique.

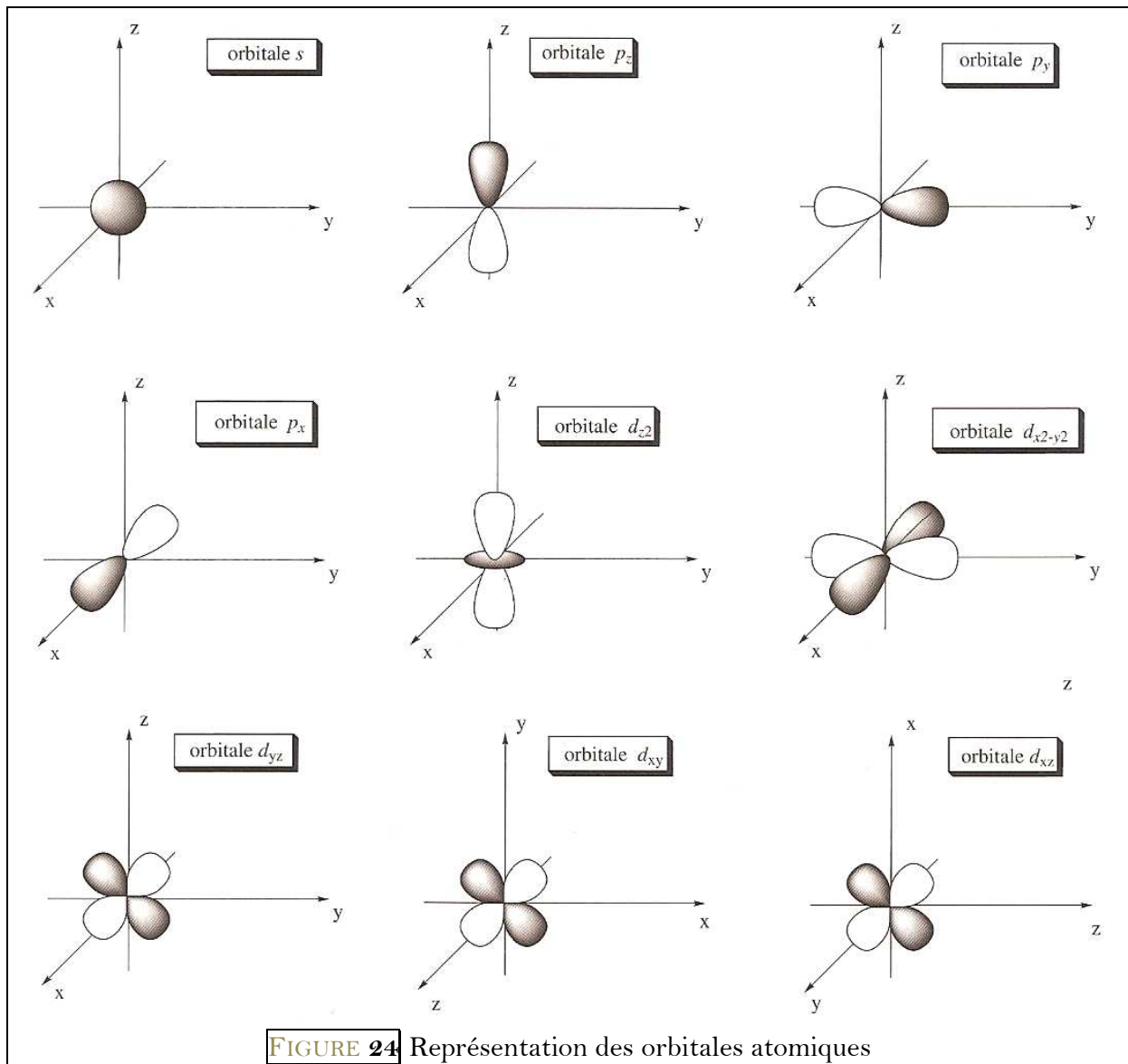
Représentons, à titre d'exemple, les courbes d'isodensité correspondant aux orbitales  $p_z$  et  $d_{xy}$  (FIGURE 23).



Ces deux courbes d'isodensité montrent que les électrons sont essentiellement présents autour de l'axe  $Oz$  (pour les électrons décrits par des orbitales  $p_z$ ) et selon les bissectrices relatives aux axes  $Ox$  et  $Oy$  (pour les électrons décrits par des orbitales  $d_{xy}$ ).

### 3.7 Représentation conventionnelle des orbitales atomiques

La représentation conventionnelle des orbitales atomiques (FIGURE 24) est obtenue en dessinant la forme du domaine de probabilité de présence (courbes d'isodensité). On indique le signe de la fonction d'onde dans le domaine considéré. En général ce signe est indiqué en noircissant le domaine positif et en laissant incolore le domaine négatif. La connaissance des signes relatifs de fonctions d'onde est importante lors de l'étude de la liaison chimique.



Un électron décrit par une orbitale atomique de type  $s$  possède un domaine de probabilité isotrope, il n'est pas localisé selon une direction privilégiée. Les électrons décrits par les orbitales de type  $p$  sont essentiellement présents autour des axes (axe  $Ox$  pour l'orbitale  $p_x$ ,



axe  $Oy$  pour une orbitale  $p_y$  et axe  $Oz$  pour l'orbitale  $p_z$ ). Les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  possèdent une symétrie de révolution respectivement autour des axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . Les électrons décrits par des orbitales atomiques de type  $d$  peuvent être localisés autour des axes (axe  $Oz$  pour l'orbitale  $d_{z^2}$  ou axes  $Ox$  et  $Oy$  pour l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ ). Ils peuvent aussi être localisés selon les bissectrices relatives aux axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  (bissectrice des axes  $Ox$  et  $Oy$  pour l'orbitale  $d_{xy}$ , bissectrice des axes  $Ox$  et  $Oz$  pour l'orbitale  $d_{xz}$  et bissectrice des axes  $Oy$  et  $Oz$  pour l'orbitale  $d_{yz}$ ).

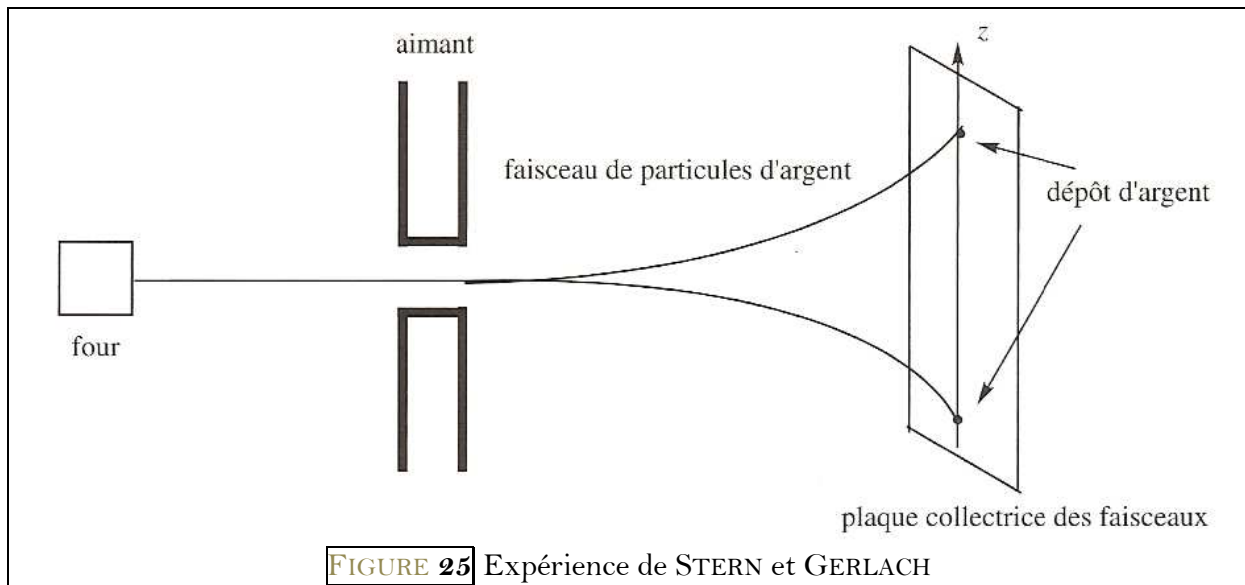
## 4 Atomes polyélectroniques

### 4.1 Le spin de l'électron

#### 4.1.1 Mises en évidence expérimentales

En 1925, alors qu'ils poursuivaient leur formation de troisième cycle à l'université de Leyden, Samuel GOUDSMIT et George UHLENBECK découvrirent que pour expliquer certains détails des spectres d'émission des atomes, l'introduction d'un quatrième nombre quantique (en plus de  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ ) semblait nécessaire pour décrire le comportement d'un électron. Des observations précises de spectres d'émission témoignent en effet d'un dédoublement de certaines raies. L'exemple le plus flagrant concerne le spectre d'émission de l'atome de sodium : la transition visible associée à la désexcitation d'un électron  $3p$  vers un niveau  $3s$  (raie D) correspond en réalité à deux désexcitations d'énergie voisine ( $\lambda = 589,0$  nm et  $\lambda = 589,6$  nm). Ce dédoublement de certaines raies d'émission témoigne du dédoublement de niveaux d'énergie de l'atome (il s'agit de la *structure fine* de l'atome).

Par ailleurs l'expérience de STERN et GERLACH (FIGURE 25) témoigne de l'existence pour l'électron d'un moment magnétique intrinsèque (résultat d'un moment cinétique intrinsèque, indépendant du moment cinétique orbital  $\vec{L}$ ). L'expérience consiste à envoyer un flux d'atomes d'argent à l'état gazeux dans un champ magnétique inhomogène. Le faisceau des atomes d'argent (qui se comportent magnétiquement comme s'ils ne possédaient qu'un électron) est scindé en deux faisceaux distincts d'intensité égale. Le moment magnétique intrinsèque porté par l'électron ne peut prendre que deux valeurs distinctes, ce qui ne s'explique par avec le modèle de l'atome élaboré.



#### 4.1.2 Notion de spin

Cette notion a été développée par le physicien DIRAC, qui a montré théoriquement sa nécessité (mécanique quantique relativiste) et son adéquation aux observations expérimentales.

Les observations poussent à admettre que l'électron possède un moment cinétique intrinsèque, d'origine purement quantique, appelé moment cinétique de spin  $\vec{S}$ . A l'instar du vecteur  $\vec{L}$ , la norme du vecteur  $\vec{S}$  ainsi que sa projection  $S_z$  selon l'axe  $Oz$  sont des grandeurs quantifiées :

$$\|\vec{S}\| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$$

$$S_z = m_s \hbar$$

Le nombre  $s$  est le nombre quantique de spin (pour l'électron  $s = \frac{1}{2}$ ). Le nombre  $m_s$ , à l'instar de  $m_l$ , varie entre  $-s$  et  $+s$  par saut de 1 : il peut donc être égal à  $m_s = +\frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Notons que les nombres  $s$  et  $m_s$  peuvent être, à la différence des grandeurs orbitales, des demi-entiers.

L'électron possède un moment magnétique intrinsèque qui prend la forme :

$$\mu_z = -g m_s \mu_B$$

(avec  $\mu_B$  unité de mesure du moment magnétique, appelée magnéton de BOHR et  $g$  facteur de LANDE). Une évaluation précise du facteur de LANDE fournit  $g = 2,0023193134$  mais évidemment le moment magnétique  $\mu_z$  est confondu raisonnablement avec la valeur  $-2m_s\mu_B$ . Ce moment magnétique ne peut prendre que deux valeurs, en accord avec l'expérience de STERN et GERLACH.

Un électron est par conséquent entièrement décrit par la donnée de quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  et  $m_s$

Notons que le nombre  $s$ , tout comme la masse ou encore la charge, caractérise une particule. Ainsi pour l'électron  $s = \frac{1}{2}$ . Pour un photon (corpuscule lumineux)  $s = 1$ .

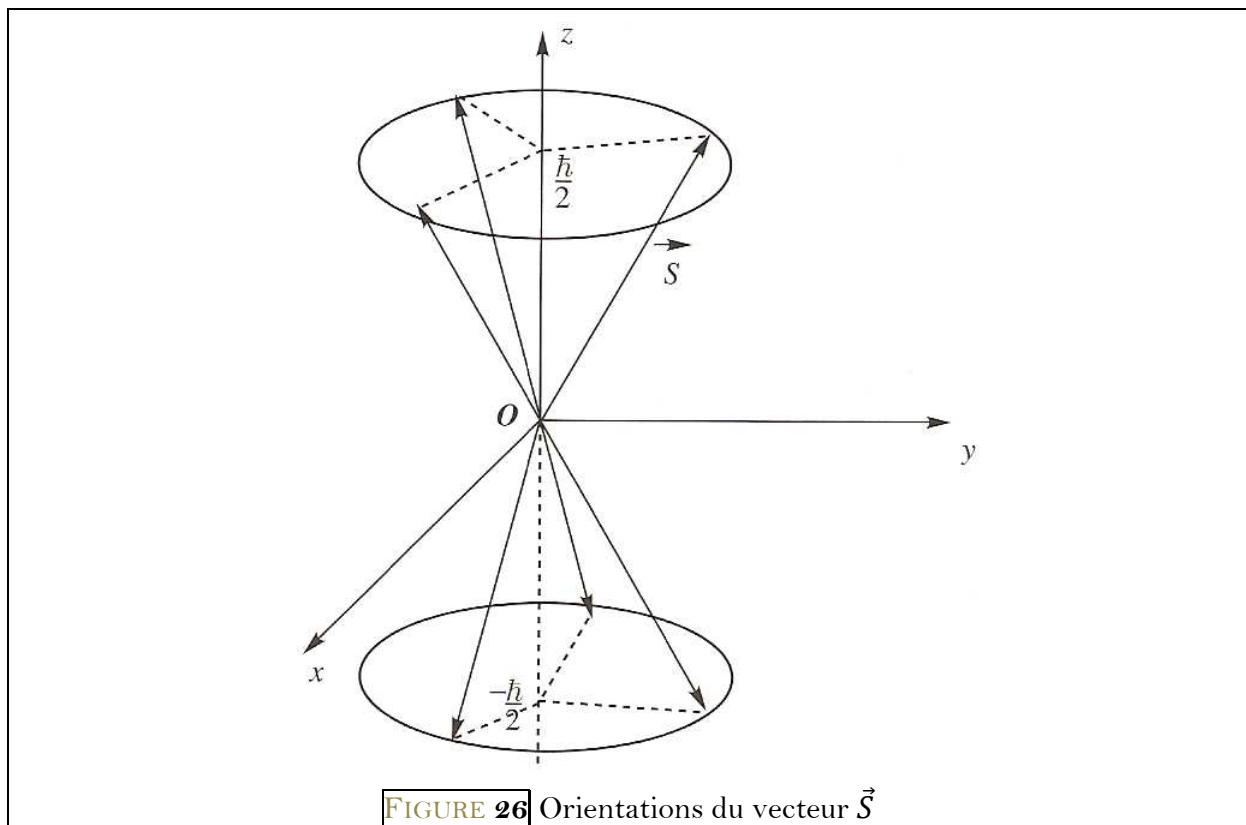
Nous avons pour un électron :

$$\|\vec{S}\| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

et

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

De façon analogue à ce qui a été vu pour le vecteur  $\vec{L}$ , le vecteur  $\vec{S}$  appartient à l'un des deux cônes de révolution suivants (FIGURE 26) :



### 4.1.3 Spinorbitales

Une fonction d'onde décrivant l'état d'un électron en fonction de ses coordonnées d'espace et de son état de spin ( $m_s$  valant  $\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ ) est appelée fonction *spinorbitale*.

Cette fonction spinorbitale peut se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace (fonction dépendant des coordonnées  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  de l'électron, et caractérisée par la donnée des trois nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$  et  $m_\ell$ ) et d'une fonction de spin  $\eta$  caractérisée par le nombre quantique  $m_s$ . Usuellement lorsque la fonction  $\eta$  traduit un état  $m_s = \frac{1}{2}$  elle est notée  $\alpha$  et lorsqu'elle traduit un état  $m_s = -\frac{1}{2}$  elle est notée  $\beta$ .

### 4.1.4 Principe de PAULI

Une particule de spin demi-entier est appelée *fermion* tandis qu'une particule de spin entier est appelée *boson*. Ainsi l'électron est un fermion et le photon est un boson. Le principe de PAULI impose aux fermions d'occuper des états quantiques différents (cela impose aux électrons d'un même atome de posséder un ensemble des quatre nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  et  $m_s$  à chaque fois différent).

Retenons ce principe (dit « d'exclusion » de PAULI) sous la forme :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les quatre mêmes nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  et  $m_s$ .

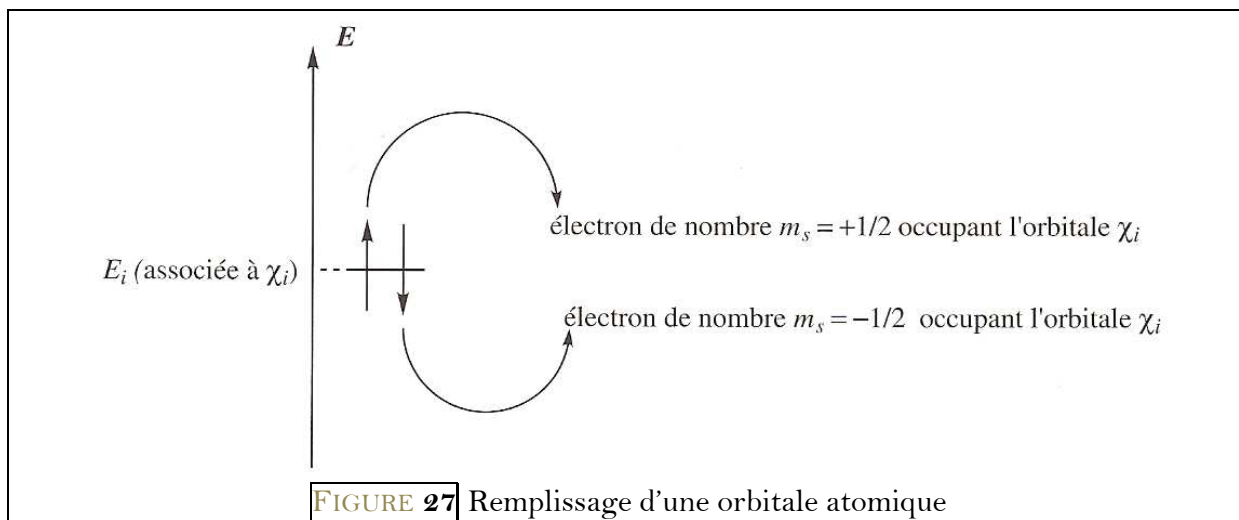
Un corollaire important à ce principe est le suivant : une orbitale atomique est définie par la donnée des trois nombres  $n$ ,  $\ell$  et  $m_\ell$ . Elle pourra donc être occupée au maximum par deux électrons : un électron possédant un nombre quantique  $m_s = \frac{1}{2}$  et un électron possédant un nombre quantique  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

Notons que lorsqu'un électron est décrit par une orbitale atomique  $\chi_i$  on dit de façon abusive qu'il *occupe* l'orbitale atomique  $\chi_i$ .

Lorsqu'une orbitale est doublement *occupée*, les électrons sont dit *appariés*, sinon l'électron est dit *célibataire*.

### Représentation conventionnelle

Sur un diagramme d'énergie, une orbitale atomique est schématisée par un segment horizontal représentant le positionnement énergétique de l'orbitale. L'état de spin sera représenté par une flèche verticale, dirigée vers le haut pour un état  $m_s = +\frac{1}{2}$  et dirigée vers le bas pour un état  $m_s = -\frac{1}{2}$  (FIGURE 27).



Il est aussi possible de symboliser l'orbitale atomique accueillant les électrons par une case (case quantique) pouvant être peuplée au maximum par deux électrons.

## 4.2 Configuration électronique des atomes et des ions

Etablir une configuration électronique signifie indiquer la répartition des l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles ( $1s, 2s, 2p\dots$ ). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiquée en exposant : ainsi la configuration  $1s^2$  signifie que deux électrons occupent une orbitale  $1s$  (c'est-à-dire qu'ils sont décrits par une fonction d'onde caractérisée par les nombres quantiques  $n = 1$  et  $\ell = 0$ ). Une configuration électronique est un résultat essentiellement expérimental (issu de méthodes spectroscopiques). Il existe des règles, parfois empiriques, qui permettent dans la plupart des cas de trouver la configuration électronique réelle à partir de la seule donnée de  $Z$  (numéro atomique).

Les règles fournies dans ce paragraphe permettent de construire la configuration électronique fondamentale, c'est-à-dire de plus basse énergie. Notons qu'un ion ou atome peut exister sous d'autres configurations plus élevées en énergie et qualifiées de configurations excitées.

### 4.2.1 Niveaux d'énergie et règle de KLECHKOWSKI

Au sein de l'atome polyélectronique le positionnement énergétique des orbitales dépend à la fois du nombre quantique  $n$  mais aussi du nombre  $\ell$ . Il n'est évidemment pas possible de fournir un diagramme énergétique général figurant la valeur de l'énergie associée à un type donné d'orbitale. En effet l'énergie associée à une orbitale donnée dépend de la nature de l'atome (ou ion) étudié. Si nous prenons l'exemple de l'hélium et du bore, une orbitale  $2s$  n'aura pas la même énergie dans le cas de l'hélium (He) et dans le cas du bore (B).

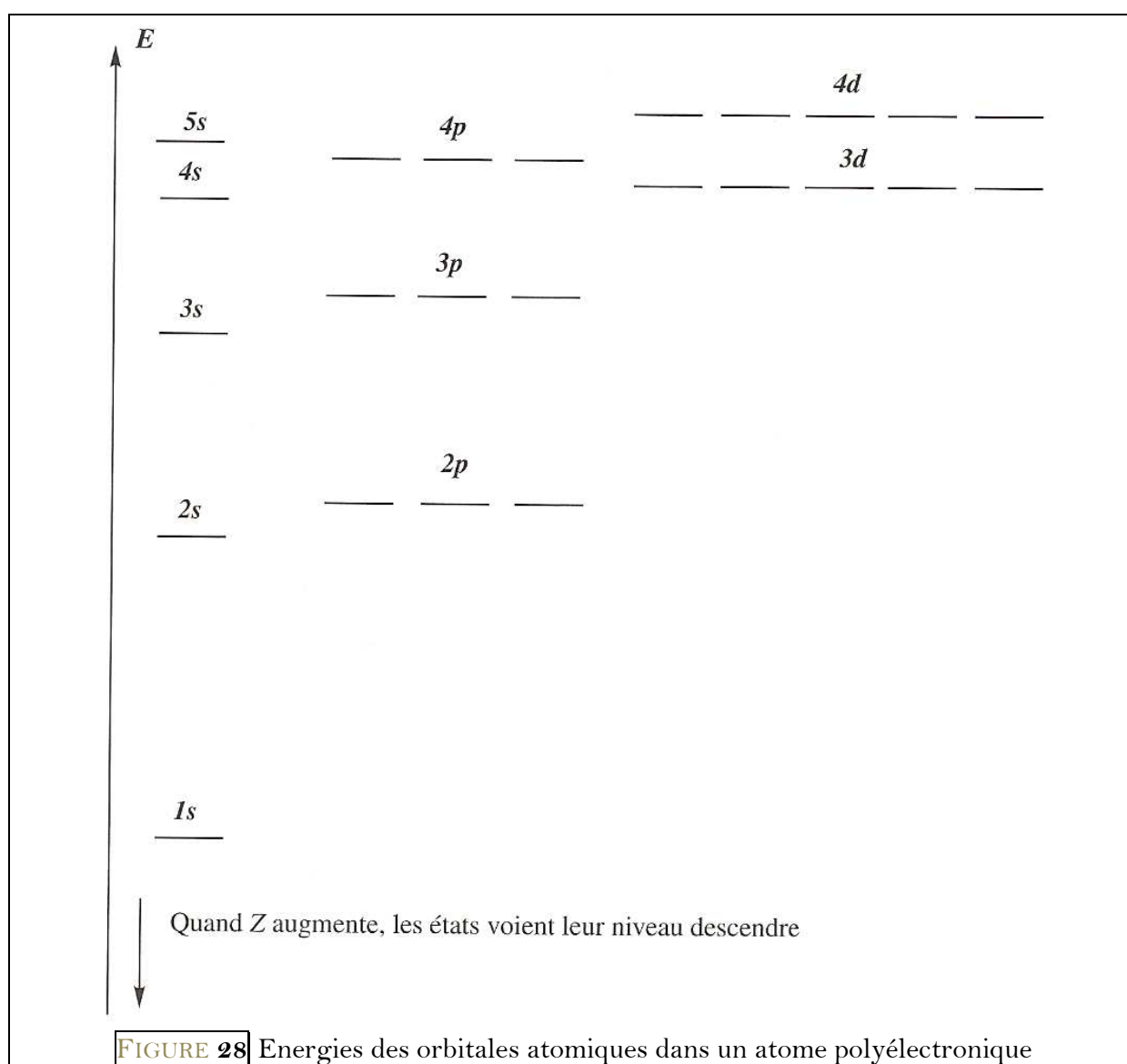
Cependant, certaines similitudes existent entre atomes polyélectroniques, notamment l'*ordre énergétique* dans lequel sont rencontrées les différentes orbitales. Cette constatation est de nature essentiellement expérimentale (provient de la spectroscopie atomique) et se résume de façon simple sous le nom de règle de KLECHKOWSKI. Cette règle est en fait loin d'être

toujours vérifiée mais elle donne de bons résultats pour les électrons les moins bien liés (qui interviendront dans les réactions chimiques).

La règle de KLECHKOWSKI fournit le principe (mnémotechnique) suivant :

Dans l'atome polyélectronique, plus la somme  $n + \ell$  est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie (FIGURE 28). Pour une même valeur de  $n + \ell$ , c'est l'orbitale de nombre quantique  $n$  le plus faible qui est la plus profonde en énergie. Ainsi l'ordre suivant est observé :

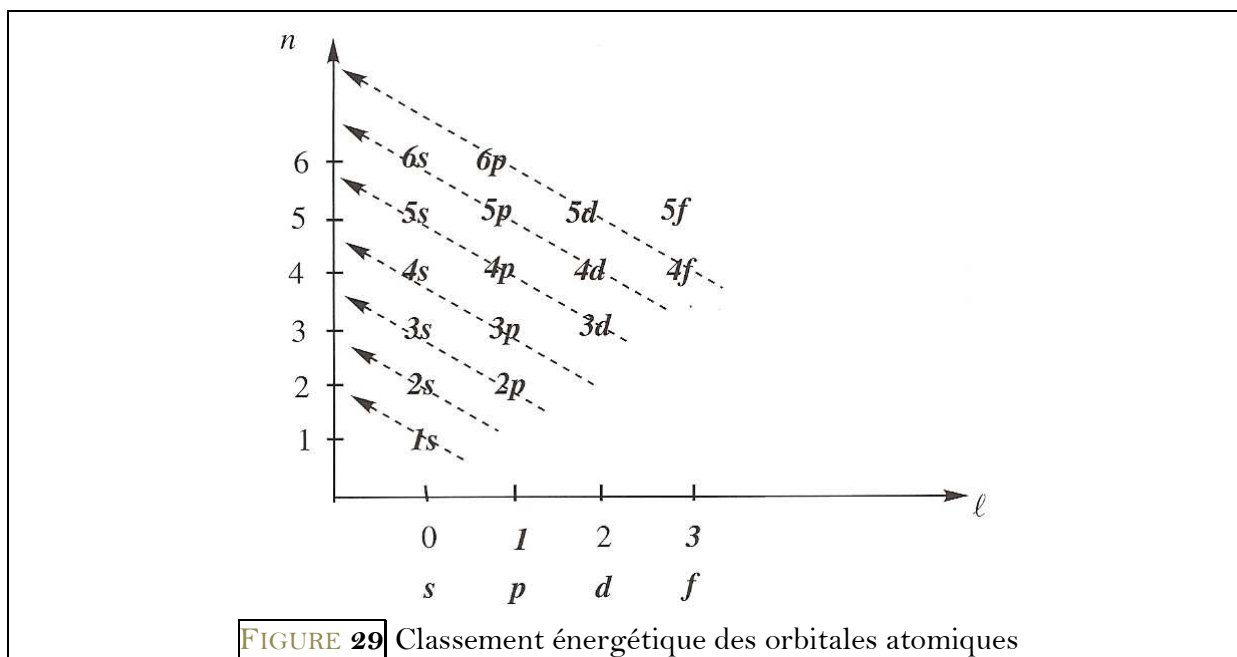
orbitale	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	...	$\rightarrow E$ augmente
$n + \ell$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6		



Attention, les orbitales ne sont pas classées en fonction du seul nombre  $n$ , il existe des inversions. Ainsi une orbitale 4s est plus profonde en énergie qu'une orbitale 3d si la règle de KLECHKOWSKI est rigoureusement appliquée. Le rayon des orbitales croît quand à lui avec

$n$ . Ainsi une orbitale  $4s$  est plus étendue dans l'espace (plus « diffuse ») qu'une orbitale  $3d$ . Ne pas confondre les deux notions.

Retenons par ailleurs un moyen mnémotechnique pour retrouver rapidement l'ordre énergétique des orbitales atomiques : il suffit de tracer deux axes figurant les nombres quantiques  $n$  et  $\ell$  puis de placer les orbitales atomiques correspondantes. L'ordre énergétique est indiqué par la succession des flèches diagonales lues de bas en haut et de droite à gauche (FIGURE 29).



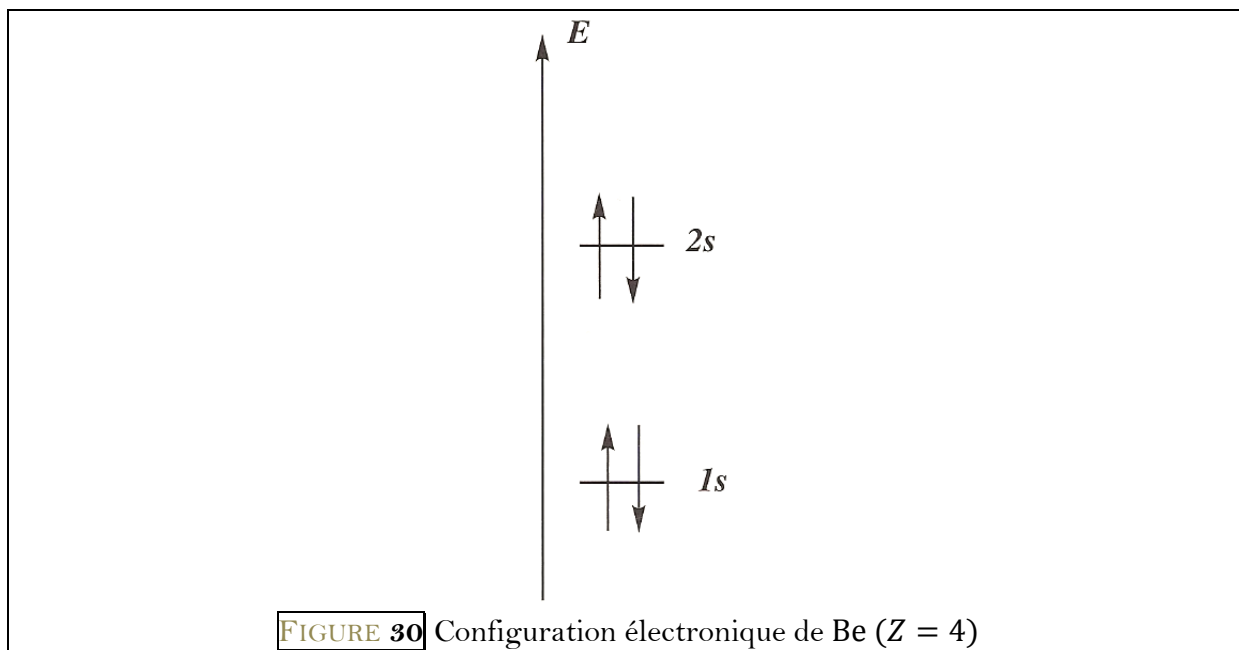
N'oublions pas, enfin, qu'à chaque fois qu'intervient une orbitale  $s$ , celle-ci est unique ( $m_\ell = 0$ ) tandis que les orbitales  $p$  sont toujours au nombre de 3 ( $m_\ell$  variant entre  $+1$  et  $-1$ ), les orbitales  $d$  au nombre de 5 ( $m_\ell$  variant entre  $-2$  et  $+2$ ) et les orbitales  $f$  au nombre de 7 ( $m_\ell$  variant entre  $-3$  et  $+3$ ).

#### 4.2.2 Principe de construction, premiers exemples

Dans l'atome, les différents électrons viennent peupler successivement les orbitales de plus basse énergie, en respectant le principe de PAULI. Ainsi, une même orbitale peut accueillir deux électrons (de nombre  $m_s$  différent). Cette différence de spin est symbolisée par deux flèches verticales de sens opposé.

Considérons le béryllium Be ( $Z = 4$ ). Deux électrons remplissent l'orbitale  $1s$  et deux électrons complètent l'orbitale  $2s$  (FIGURE 30).

Cette répartition des électrons dans les différentes orbitales est résumée par l'écriture  $1s^2 2s^2$ .



Un niveau  $s$  peut accueillir au maximum 2 électrons (une orbitale  $s$  peut décrire au maximum deux électrons); un niveau  $p$  peut accueillir au maximum 6 électrons (il existe trois orbitales  $p$  de même énergie), un niveau  $d$  accepte au maximum 10 électrons (il existe 5 orbitales  $d$  de même énergie) et un niveau  $f$  14 électrons (il existe 7 orbitales  $f$  de même énergie).

#### 4.2.3 Règle de HUND

Dans l'atome polyélectronique, l'énergie d'une orbitale dépend des nombres  $n$  et  $l$ . Ainsi pour un même nombre  $n$  et un même nombre  $l$  l'énergie de deux orbitales est identique. Des cas de *dégénérescence* sont observés (existence de plusieurs orbitales associées à un seul niveau d'énergie) dans le cas de niveaux  $p$  (3 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie), de niveaux  $d$  (5 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie) et dans le cas de niveaux  $f$  (7 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie). Dans le cas de l'existence d'un niveau d'énergie dégénéré, il se pose un problème de remplissage : comment répartir les électrons dans ces orbitales d'énergie similaire ? La règle de HUND permet de répondre à cette question.

**Règle de HUND** : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

Ainsi, un nombre maximum d'orbitales est utilisé en priorité en disposant des électrons de même nombre  $m_s$  (qui seront symbolisés par des flèches verticales de même sens).

Il est facile de comprendre pourquoi deux électrons ne vont pas prioritairement occuper la même orbitale. En effet si tel est le cas, ils sont décrits par la même fonction d'onde, ont une probabilité notable d'occuper les mêmes régions de l'espace, ce qui occasionne une forte répulsion électrostatique. Cette répulsion est minimisée si les deux électrons occupent des régions différentes de l'espace, autrement dit s'ils appartiennent à des orbitales atomiques



distinctes. La préférence pour un alignement des spins dans un même sens (alignement dit *parallèle*) est d'origine purement quantique : la stabilisation d'un état possédant deux spins parallèles par rapport à un état possédant deux spins *antiparallèles* (deux spins différents) est appelée *énergie d'échange*.

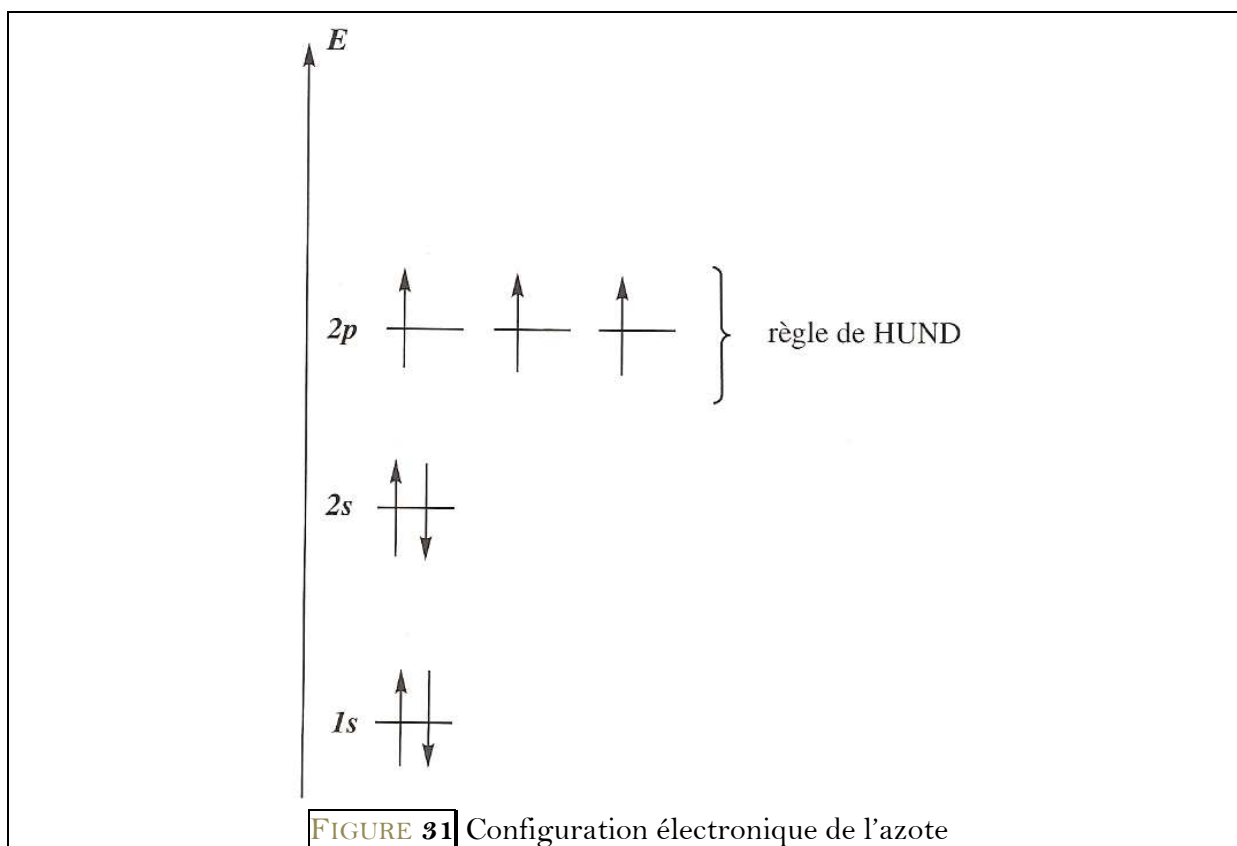
#### 4.2.4 Écriture de configurations électroniques : applications

Les orbitales sont peuplées dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI. Notons ici les limites de cette règle qui ne permet pas toujours d'identifier les électrons les moins liés. On retiendra la constatation systématique des énergies relatives des orbitales  $(n - 1)d$  et  $ns$  dans le bloc  $d$  : les électrons  $ns$  sont moins solidement liés à l'atome que les électrons  $(n - 1)d$  et sont les premiers à partir lors d'un processus d'ionisation. Après avoir écrit la configuration en utilisant la règle de KLECHKOWSKI, on inverse l'ordre énergétique  $ns$  et  $(n - 1)d$ .

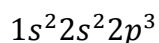
#### Exercice 5 : écriture de configurations électroniques

Ecrire la configuration électronique d'un atome d'azote ( $Z = 7$ ).

7 électrons sont à répartir en utilisant le principe de PAULI, la règle de KLECHKOWSKI et la règle de HUND. Le diagramme énergétique suivant est proposé (FIGURE 31).



Cette configuration est résumée par :

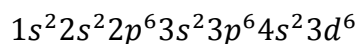


★ ★  
★

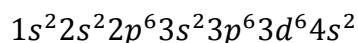
### Exercice 6 : écriture de configurations électroniques

Ecrire la configuration électronique d'un atome de fer ( $Z = 26$ ).

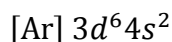
26 électrons sont à répartir selon les mêmes principes. La configuration fondamentale s'écrit d'après la règle de KLECHKOWSKI :



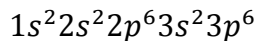
Le remplissage des 5 orbitales  $d$  s'opère en accord avec la règle de HUND : une orbitale contient deux électrons appariés et quatre orbitales contiennent des électrons célibataires. Cette écriture est corrigée en inversant les niveaux  $4s$  et  $3d$  sous la forme :



souvent abrégée sous la forme :



$[\text{Ar}]$  signifie « configuration électronique de l'argon » :



qui est le gaz rare qui précède le fer dans la classification périodique.

★ ★  
★

#### 4.2.5 Electrons de valence, électrons de cœur, lien avec la représentation de LEWIS

Les propriétés chimiques d'un élément s'expliquent par le comportement des électrons périphériques qui se révèlent peu liés (électrons les plus externes, situés loin du noyau et à une haute énergie). Deux catégories d'électrons sont distinguées : les électrons de cœur (internes et peu engagés dans la réactivité chimique) et les électrons de valence (qui régissent la réactivité).

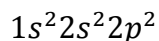
Au sein d'une configuration électronique, les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique  $n$  le plus élevé auxquels on ajoute le cas échéant les électrons dont le niveau d'énergie n'est pas saturé.

Par opposition, tous les autres électrons sont qualifiés d'électrons de cœur.

### Exercice 7 : électrons de valence, électrons de cœur

Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence d'un atome de carbone ( $Z = 6$ ) et d'un atome de fer ( $Z = 26$ ).

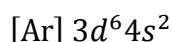
La configuration électronique du carbone C ( $Z = 6$ ) s'écrit :



Il y a 4 électrons de valence (électrons  $2s$  et  $2p$ ) et 2 électrons de cœur (électrons  $1s$ ).

La configuration électronique du fer Fe ( $Z = 26$ ) a été décrite à l'occasion du précédent exercice résolu : il y a 8 électrons de valence (2 électrons  $4s$  et 6 électrons  $3d$ , comptabilisés comme électrons de valence en raison du caractère non saturé du niveau d'énergie  $3d$ ). Il y a par ailleurs 18 électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon).

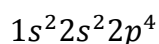
La distinction électrons de cœur/électrons de valence justifie *a posteriori* l'écriture simplifiée de la configuration sous la forme :



puisque les électrons du cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon) ne jouent aucun rôle dans la réactivité.

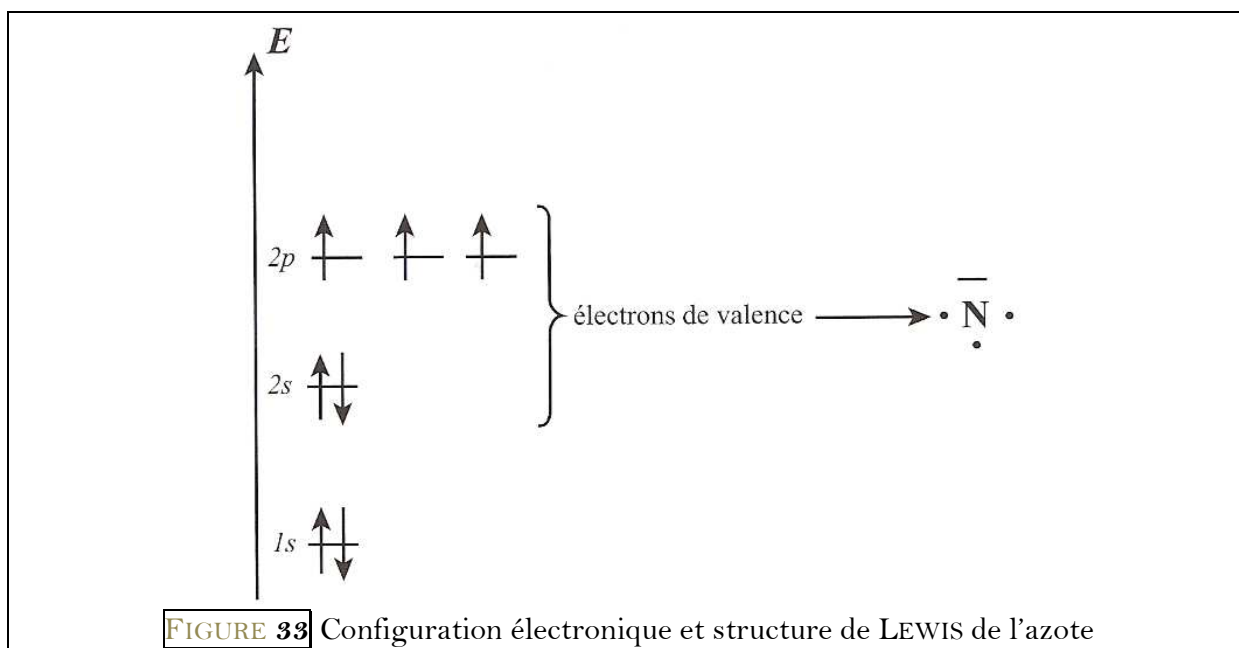
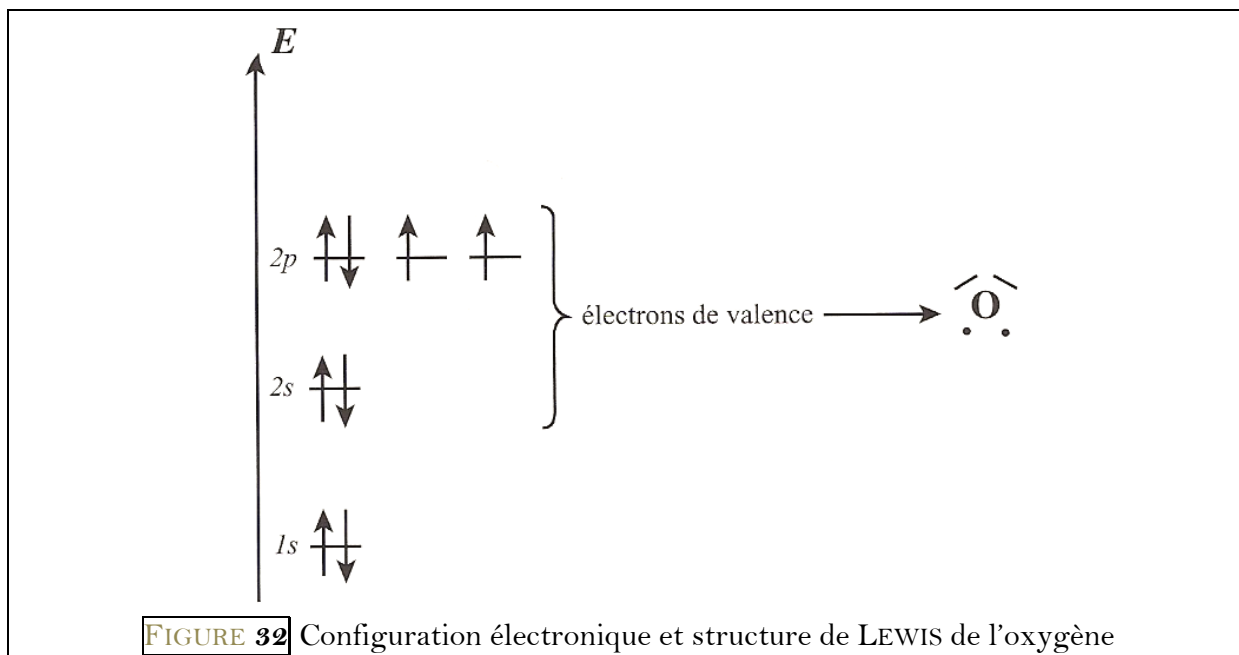


A partir de la configuration électronique relative aux électrons de valence, la structure de LEWIS de différents atomes peut être retrouvée et justifiée. Ainsi l'atome d'hydrogène ( $Z = 8$ ) possède une configuration électronique du type :

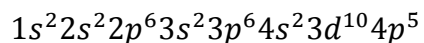


Les électrons de valence se répartissent en un doublet d'électrons  $2s$ , un doublet d'électrons  $2p$  et deux électrons  $2p$  célibataires. Ceci correspondant à l'écriture de la structure de LEWIS de l'atome d'oxygène (FIGURE 32).

Un raisonnement analogue mené sur l'atome d'azote ( $Z = 7$ ) conduit à l'existence au sein des électrons de valence d'un doublet d'électrons  $2s$  et de 3 électrons de valence d'un doublet d'électrons  $2s$  et de 3 électrons  $2p$  célibataires ; ceci est en conformité avec la structure électronique pour l'atome d'azote (FIGURE 33).



Dans le cas du brome ( $Z = 35$ ), la configuration électronique s'écrit selon la règle de KLECKOWSKI :



Les deux électrons de valence sont les 2 électrons  $4s$  auxquels sont ajoutés les 5 électrons  $4p$  (les électrons  $d$  ne sont pas ajoutés car ils correspondent à un niveau d'énergie saturé et sont associés à des électrons de cœur). Ces électrons de valence se répartissent en un doublet d'électrons  $4s$ , deux doublets d'électrons  $4p$  et un électron  $4p$  célibataire, ce qui est en accord avec la structure de LEWIS proposée pour un atome halogène (**FIGURE 34**).

Représentation de LEWIS d'un halogène :



FIGURE 34 Structure de LEWIS d'un halogène

Attention, la correspondance entre la configuration électronique et la structure de LEWIS n'est pas toujours parfaite. Prendre l'exemple du carbone pour s'en persuader.

#### 4.2.6 Lien avec les propriétés macroscopiques : paramagnétisme et diamagnétisme

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la matière font apparaître deux types de comportements en présence d'un champ magnétique externe : le diamagnétisme et le paramagnétisme. Dans le cas du diamagnétisme, il n'y a pas de moment magnétique permanent, ce qui se traduit par une tendance au déplacement vers les zones de champ magnétique faible (la substance occupe spontanément les régions de champ faible). Au contraire dans le cas du paramagnétisme, il existe un moment magnétique permanent et une tendance au déplacement vers les zones de fort champ magnétique est observée (la substance est attirée par le champ magnétique, les moments magnétiques tendant à s'aligner avec le champ magnétique externe).

Le paramagnétisme est une propriété à associer à l'existence d'électrons célibataires, le diamagnétisme est au contraire à associer aux entités ne possédant que des électrons appariés.

Parce qu'il est beaucoup plus grand que l'effet diamagnétique, l'effet paramagnétique prévaut en présence d'une substance possédant à la fois des électrons appariés et un ou plusieurs électrons célibataires. Ainsi l'atome de fer (Fe) est un atome paramagnétique (il possède un électron célibataire) tandis que l'atome d'hélium (He) ou encore l'atome de zinc (Zn) sont des atomes diamagnétiques (l'écriture d'une configuration électronique témoigne de l'existence de doublets d'électrons).

#### 4.2.7 Exception aux règles de remplissage

Les exceptions aux règles de remplissage sont peu nombreuses dans le haut de la classification périodique (numéro atomique  $Z$  peu élevé) mais elles se multiplient dans le bas de la classification. En effet les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même quelques exceptions du haut de la classification périodique :

- le chrome ( $Z = 24$ ) ne possède pas la configuration attendue :

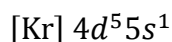


- le cuivre ( $Z = 29$ ) ne possède pas la configuration attendue :

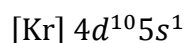


Une explication proposée est le caractère stabilisateur fourni par une couche  $d$  remplie ou demi-remplie (la configuration réelle du chrome témoigne d'une couche  $3d$  demi-remplie et la configuration réelle du cuivre témoigne d'une couche  $3d$  remplie).

Remarquons que le même type d'irrégularité est observé par le molybdène et l'argent, situés au-dessous du chrome et du cuivre dans la classification périodique et adoptant respectivement les configurations :



et



Des exceptions sont aussi rencontrées pour le niobium (Nb), le ruthénium (Ru) ou le palladium (Pd). Ce constat est expliqué par la proximité énergétique des orbitales  $5s$  et  $4d$ .

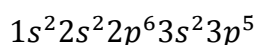
#### 4.2.8 Configuration électronique des ions

La configuration électronique d'un anion est facile à déterminer : il suffit d'établir la configuration électronique de l'atome correspondant et d'ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge portée en accord avec toutes les règles présentées précédemment.

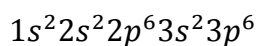
#### Exercice 8 : configurations électroniques des anions

Écrire la configuration électronique des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (le numéro atomique du chlore est  $Z = 17$ ).

La configuration électronique est obtenue à partir de la configuration électronique du chlore Cl :



Un électron ajouté permet de fournir l'ion chlorure qui possède par conséquent la configuration électronique :



Il s'agit de la configuration électronique de l'argon. L'ion chlorure est dit *isoélectronique* à l'argon Ar.

Attention : ceci ne signifie pas que l'ion chlorure est identique à l'argon. Le noyau de l'ion chlorure renferme toujours 17 protons tandis que le noyau de l'argon admet 18 protons. Par ailleurs le positionnement énergétique des différentes orbitales est différents dans l'ion chlorure et dans l'atome d'argon : la seule similitude est une occupation par le même nombre d'électrons du même type d'orbitales.

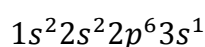
★ ★  
★

La configuration d'un cation est elle aussi obtenue à partir de la configuration électronique de l'atome correspondant. Il reste alors à enlever un nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion. Les électrons les plus facilement retirés à l'atome sont les électrons les moins liés à l'atome (situés à une énergie importante).

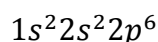
### Exercice 9 : configuration électronique des cations

Etablir les configurations électroniques de l'ion  $\text{Na}^+$  ( $Z = 11$  pour le sodium (Na)), de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  ( $Z = 13$  pour l'aluminium (Al)) et des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $Z = 26$  pour le fer (Fe)).

- Le sodium (Na) possède la configuration électronique :

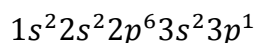


l'ion  $\text{Na}^+$  possède la configuration électronique :



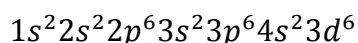
(configuration électronique du néon : l'ion  $\text{Na}^+$  est isoélectronique au néon (Ne)).

- L'aluminium (Al) possède la configuration électronique :

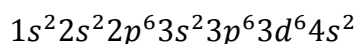


il suffit d'enlever les 3 électrons les plus externes pour atteindre la configuration électronique de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ . Là encore l'ion est isoélectronique au néon (Ne).

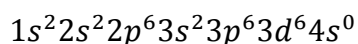
- Le fer (Fe) possède la configuration électronique (selon la règle de KLECHKOWSKI) :



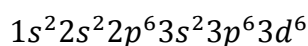
corrigée sous la forme :



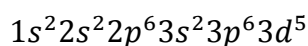
La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est obtenue en éliminant les deux électrons les moins liés (électrons 4s). Il s'agit donc de :



ou plus simplement :



Pour atteindre la configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  un électron supplémentaire doit être éliminé. Cette configuration s'écrit donc :





## 5 Retour sur la classification périodique des éléments (analyse quantique)

La structure actuelle de la classification périodique des éléments s'appuie sur la mécanique quantique et l'approche orbitale de l'atome.

### 5.1 Lignes et colonnes

La classification périodique (FIGURE 35) rassemble tous les éléments chimiques connus, classés par numéro atomique  $Z$  croissant. Le mode de construction obéit au principe de l'*aufbau* (mot allemand signifiant « construction par empilement »). Ceci signifie que l'on obtient les configurations électroniques des éléments en ajoutant successivement des électrons dans les orbitales atomiques (dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI).

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

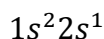
**FIGURE 35** Classification périodique des éléments

Chaque ligne (ou période) de la classification est associée à un nombre quantique  $n$  : la  $n$ -ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale  $ns$  et finit par le remplissage de l'orbitale  $np$ . Chaque colonne (ou famille) rassemble des éléments possédant la même structure électronique de valence (un même nombre d'électrons de valence occupant le même type d'orbitales). Dans la mesure où les électrons de valence gouvernent le comportement des



éléments chimiques, les éléments situés dans une même colonne possèdent des propriétés chimiques comparables.

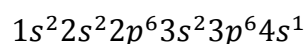
Ainsi le lithium (Li) ( $Z = 3$ ) et le potassium (K) ( $Z = 19$ ) sont situés sur une même colonne : le lithium a pour configuration électronique :



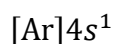
ou :



et le potassium a pour configuration électronique :

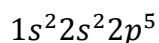


ou :

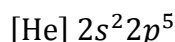


Ces deux éléments ont une structure de valence comparable : un seul électron dans une orbitale de type  $s$ .

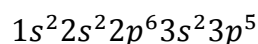
De même le fluor (F) ( $Z = 9$ ) et le chlore (Cl) ( $Z = 17$ ) appartiennent à une même colonne : le fluor a pour configuration électronique :



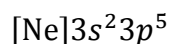
ou :



et le chlore a pour configuration électronique :



ou :



Ces deux éléments ont une structure de valence identique : 2 électrons dans une orbitale  $s$  et 5 électrons dans des orbitales  $p$ .

Le magnésium (Mg) ( $Z = 12$ ) et le chlore (Cl) ( $Z = 17$ ) appartiennent à une même ligne. Leurs configurations s'écrivent respectivement  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  et  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Le niveau  $n = 3$  est en cours de remplissage dans les deux cas : ces deux éléments appartiennent à la troisième ligne.

Attention, l'hélium fait une légère exception au principe de la construction des colonnes. Malgré sa structure électronique  $1s^2$ , il est situé dans la même colonne que des éléments possédant une structure de valence terminée par 6 électrons  $p$  (gaz rares). L'hélium (He), du fait du caractère saturé de sa sous-couche  $1s$  possède des propriétés semblables à celle des gaz nobles, ce qui motive ce choix.

## 5.2 Construction des trois premières périodes

La première période associée au nombre  $n = 1$  est très simple, elle ne comporte que deux éléments chimiques qui correspondent au remplissage de la seule orbitale pour laquelle  $n = 1$  : l'orbitale  $1s$ . L'hydrogène a la configuration électronique  $1s^1$  et l'hélium possède une configuration électronique  $1s^2$ . La sous-couche  $1s$  est alors saturée, le remplissage de l'orbitale  $2s$  doit débiter pour poursuivre ( $n = 2$ ), et par conséquent s'accompagner d'un passage à la deuxième période (deuxième ligne).

La deuxième période débute par le lithium (configuration électronique  $[\text{He}]2s^1$ ), le béryllium (configuration électronique  $[\text{He}]2s^2$ ) puis se poursuit par le remplissage progressif des orbitales  $2p$  (bore, carbone, azote, oxygène, fluor et néon). Le néon termine la ligne (configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6$ ). La couche  $n = 2$  est alors complète, la construction de la classification se poursuit par le remplissage d'une orbitale  $3s$  et donc un passage à la troisième ligne.

La troisième période est complétée de façon rigoureusement identique à la deuxième période (remplissage successif des orbitales  $3s$  et  $3p$ ). La ligne débute par le sodium de configuration électronique  $[\text{Ne}]3s^1$  et se termine par l'argon de configuration électronique  $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$ .

## 5.3 Fin de la classification, éléments de transition

La quatrième période débute par le remplissage de la sous-couche  $4s$  avec le potassium (K) (de configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^1$ ) et le calcium (Ca) (de configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^2$ ). Elle se termine par le remplissage de la sous-couche  $4p$  (du gallium (Ga) jusqu'au krypton (Kr)).

Entre ces deux groupes d'orbitales se situe *une série de transition* qui correspond à l'occupation progressive des orbitales  $3d$ . Une série de transition est rencontrée à chaque fois que le remplissage d'une sous-couche  $n' < n$  a lieu après celui de l'orbitale  $ns$ . Ici, le remplissage des orbitales  $3d$  intervient après celui de l'orbitale  $4s$  mais avant celui des orbitales  $4p$  ; dans la classification période ceci se manifeste par l'intercalation d'un groupe de 10 éléments (du scandium (Sc) au zinc (Zn)) dans la quatrième ligne : il s'agit de la première série des métaux de transition.

**Un élément de transition correspond au remplissage partiel d'une orbitale  $d$  ou  $f$  pour l'atome ou pour un ion usuel de l'élément.**

Ainsi,

- le titane, de configuration de valence  $3d^24s^2$  est un élément de transition (il appartient à la première série des métaux de transition à cause de son orbitale  $3d$  non saturée) ;
- le cobalt, de configuration de valence  $3d^74s^2$  est aussi un élément de la première série des métaux de transition ;
- le zinc, de configuration de valence  $3d^{10}4s^2$ , n'est pas selon la définition proposée un métal de transition (l'ion  $Zn^{2+}$  a la configuration  $3d^{10}4s^0$ ).

La structure de la cinquième période est identique à celle de la quatrième période. Elle débute par le remplissage de la sous-couche  $5s$  et se termine par celui de la sous-couche  $5p$ . Entre ces deux groupes d'orbitales s'intercale une série de transition (deuxième série de transition) correspondant au remplissage des orbitales  $4d$ . Les exceptions aux règles de remplissage se multiplient à cause de la proximité énergétique des orbitales  $4d$  et  $5s$  (cas de Nb, Mo, Ru, Rh, Pd et Ag).

La sixième période est plus complexe : elle débute par le remplissage de l'orbitale  $6s$ , se termine par celui des orbitales  $6p$  mais voit l'intercalation de *deux séries de transition* (correspondant au remplissage des orbitales  $4f$  et  $5d$ ). Le groupe de 14 éléments correspondant au remplissage des orbitales  $f$  suit immédiatement le lanthane. Il s'agit de la famille des *lanthanides*. Pour des raisons de lisibilité, ce groupe est expulsé hors de la classification et se trouve traditionnellement au bas du tableau. Seule reste dans la classification au niveau de la sixième ligne la troisième série de métaux de transition, correspondant au remplissage des orbitales  $5d$ .

Il peut arriver qu'un électron occupe une orbitale  $5d$  au lieu d'une orbitale  $4f$  dans la famille des lanthanides. Les irrégularités deviennent nombreuses en raison du très faible écart d'énergie entre les orbitales  $4f$ ,  $5d$  et  $6s$  (cas de La, Ce, Gd, Pt et Au).

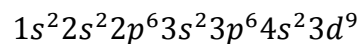
La septième période n'est pas complète, les exceptions sont légions. Elle débute par le remplissage de l'orbitale  $7s$ . Un groupe de 14 éléments suit immédiatement l'actinium et correspond au remplissage des orbitales  $5f$  : il s'agit de la famille des *actinides* qui est expulsée au bas de la classification, à l'instar des lanthanides. La classification se termine par des éléments dont la sous-couche  $6d$  est en cours de remplissage. Tous les membres de la famille des actinides sont radioactifs. En fait, à l'exception de plutonium (Pu) qui se trouve à l'état de traces, les éléments au-delà de l'uranium (U) (éléments transuraniens) ne se rencontrent pas à l'état naturel et sont synthétisés dans les réacteurs nucléaires. Notons qu'en réalité, au sein des actinides et des éléments du groupe  $6d$ , le remplissage est plus erratique. En raison de la proximité énergétique des orbitales  $5f$  et  $6d$ , des électrons peuvent occuper l'une ou l'autre des sous-couches.

## 5.4 Structure en blocs

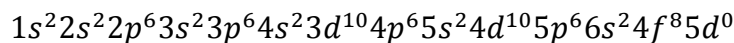
La tendance actuelle fait apparaître quatre *blocs* d'éléments dans la classification périodique (FIGURE 36), en fonction de la nature des électrons de valence rencontrés dans chaque élément.

- Le premier bloc regroupe les éléments de configuration  $s^1$  et  $s^2$  et correspond donc aux deux premières colonnes. Il s'agit du bloc  $s$ .
- Le deuxième bloc, qualifié de bloc  $p$  rassemble les éléments de configuration  $p^k$ . Il débute à la deuxième ligne par le bore et se termine par le néon. Ce bloc se poursuit verticalement dans le reste de la classification.
- Le troisième bloc ou bloc  $d$  s'insère entre le bloc  $s$  et le bloc  $p$ . Il s'étend actuellement sur quatre lignes (dernière ligne incomplète) et correspond à des sous-couches  $d$  en cours de remplissage.
- Le quatrième bloc ou bloc  $f$  est regroupé en bas de la classification périodique et s'intercale à partir de la troisième période d'éléments de transition  $d$ . Il est constitué de deux lignes (lanthanides et actinides).

Notons que la configuration électronique obéissant rigoureusement à la règle de KLECHKOWSKI, même si elle ne correspond pas toujours à la configuration réelle (et expérimentale), permet de placer très rapidement un élément dans la classification périodique à partir de la seule donnée du numéro atomique. Ainsi pour le cuivre Cu ( $Z = 29$ ), la règle de KLECHKOWSKI fournit la configuration :



qui permet de situer l'élément cuivre à la quatrième ligne et à la neuvième colonne du bloc  $d$  (à la onzième colonne de la classification) alors que la configuration expérimentalement observée est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Pour le gadolinium Gd ( $Z = 64$ ), la règle de KLECHKOWSKI fournit la configuration :



qui témoigne d'une sous-couche  $f$  en cours de remplissage. Cette configuration permet de situer l'élément dans le bloc  $f$  et plus exactement à la huitième colonne de la première ligne du bloc  $f$ . Pourtant la configuration réelle expérimentalement observée est, pour les électrons de valence,  $4f^7 5d^1 6s^2$  (configuration qui explique que l'ion fréquemment rencontré est  $Gd^{3+}$ ).



<b>Bloc s</b>		<b>Bloc p</b>																									
1	H	2	He																								
3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne												
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar												
19	K	20	Ca	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr												
37	Rb	38	Sr	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe												
55	Cs	56	Ba	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn												
87	Fr	88	Ra	89	Ac																						
<b>Bloc d</b>																											
22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn										
40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd										
72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg										
<b>Bloc f</b>																											
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

FIGURE 36 Structure en blocs