

Chapitre III : Atomistique

Description des atomes par la mécanique quantique

Plan (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

I-ASPECTS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE :	3
1- Expériences mettant en échec la mécanique quantique	3
2- Description quantique	3
II- ATOME A UN ELECTRON OU ION HYDROGENOÏDE	4
1- Niveaux énergétiques.....	4
2- Fonction d'onde électronique $\Psi_{n,l,m}$	4
3- Dégénérescence	4
4- Nombre quantique de spin	4
III- ATOME A PLUSIEURS ELECTRONS : <i>MODELE DE SLATER</i>	5
1- Approximation et résultats.....	5
2- Configuration électronique : Règle de remplissage des niveaux d'énergie	5
3- Classification périodique	6
a- Propriétés physiques des atomes.....	6
b- Interprétation des propriétés physiques des atomes à l'aide du modèle de Slater.....	7
4- Exceptions aux règles de remplissage	8

Le but de ce cours est de donner une description *via* la mécanique de l'atome et plus particulièrement des électrons de valence responsable des propriétés physiques et chimiques des atomes. Le noyau sera supposé immobile et les électrons seront décrits par le couple fonction d'onde-énergie de la fonction d'onde, la fonction d'onde étant une solution d'une équation différentielle, l'équation de Schrödinger, dont le carré ou la norme au carré représente une densité de probabilité de présence des électrons.

L'évolution d'un certain nombre de grandeurs physiques concernant l'atome, mesurées expérimentalement, telles que l'énergie d'ionisation ou potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, polarisabilité, taille des atomes... sera facilement interprétée grâce notamment au *modèle de Slater*.

Le prolongement de cours, vu en classe de PCSI et PC est la description quantique des molécules à travers :

- la théorie des orbitales moléculaires appliquées aux molécules diatomiques (classe de PCSI) ;
- la théorie du champ cristallin appliquée aux complexes des métaux de transition octaédriques (classe de PCSI) ;
- la théorie de Hückel appliquée à la description des orbitales moléculaires Π des électrons d'un système conjugué (classe de PC).

Ces théories permettront respectivement d'interpréter par exemple :

- le paramagnétisme du dioxygène ;
- l'aspect coloré et les propriétés magnétiques des complexes des métaux de transition ;
- les réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre un diène et un diénoophile (par exemple entre le butadiène et l'éthylène conduisant à la formation de cyclohexène).

I-Aspects de la mécanique quantique :

1- Expériences mettant en échec la mécanique quantique

Un certain nombre d'expériences ont mis en défaut la mécanique classique, leur interprétation se faisant à partir de la *mécanique quantique*. Ces expériences sont :

- Spectre d'émission ou d'absorption des atomes : série de raies discrètes ;
- Effet photoélectrique : la lumière est transporté par un photon, d'énergie $h\nu$;
- Rayonnement du corps noir ;
- Diffraction d'un faisceau d'électrons : dualité onde-corpuscule se traduisant par la relation de De Brooglie :

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

avec λ longueur d'onde,

p quantité de mouvement et h constante de Planck

- **Relation d'incertitude d'Heisenberg :**

Il n'est pas possible de préciser simultanément la position et la vitesse d'une particule :

$$\delta \vec{r} \cdot \delta \vec{p} \geq \frac{h}{2 \cdot \pi} \text{ ou } \delta E \cdot \delta t \geq \frac{h}{2 \cdot \pi}$$

2- Description quantique

On associe donc à toute particule une **fonction d'onde** Ψ , solution de l'équation de Schrödinger, avec Δ opérateur Laplacien, V énergie potentielle et E énergie associée à la fonction d'onde Ψ :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta \Psi + V\Psi = E\Psi$$

Cette équation est *hors programme*.

Il faut cependant savoir que la norme au carré de Ψ représente une densité de probabilité :

$$dP = \Psi^2 d\tau$$

$d\tau$ portion de volume de l'espace considéré

et dP probabilité élémentaire de présence de la particule dans le volume $d\tau$.

L'électron, objet quantique, sera donc décrit par la donnée de la fonction et de l'énergie associée à cette fonction d'onde.

II- Atome à un électron ou ion hydrogénoïde

1- Niveaux énergétiques

Le noyau est supposé immobile (situé au centre du repère et assimilé à un point matériel), la résolution de l'équation de Schrödinger est exacte et fournit les niveaux d'énergies E_n , quantifié par le nombre quantique n , et les fonctions d'onde associées $\Psi_{n,l,m}$, quantifié par 3 nombres quantiques, n , l et m :

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

et fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$

2- Fonction d'onde électronique $\Psi_{n,l,m}$

$\Psi_{n,l,m}$: fonction d'onde quantifiée par 3 *nombres quantiques* n , l et m et dépendant des coordonnées de l'espace de l'électron.

Il faut connaître le lien entre les nombres quantiques :

- n : *nombre quantique principal* (quantifie l'énergie) ;
- l : *nombre quantique secondaire* ($0 \leq l \leq n-1$; quantifie la norme du moment cinétique) ;
- m : *nombre quantique magnétique* ($-1 \leq m \leq +1$; quantifie le vecteur projeté sur l'axe Oz du moment cinétique).

3- Dégénérescence

La dégénérescence des niveaux d'énergie vaut n^2 (c'est-à-dire qu'à un niveau d'énergie E_n est associé n^2 fonctions d'onde). n^2 représente la somme suivante :

$$\sum_1^{n-1} (2l+1) = n^2$$

qui est l'ensemble des nombres quantiques l et m possibles pour un n donné.

4- Nombre quantique de spin

Enfin, pour décrire complètement l'électron (expérience de Stern et Gerlach dans laquelle un flux d'atome d'argent est dévié par un champ magnétique), il faut rajouter un quatrième nombre

quantique s , *nombre de spins* ($s = \pm 1/2$ pour l'électron). Ainsi les électrons possèdent un moment magnétique de spin, ce qui permet d'interpréter leur propriété magnétique et le paramagnétisme de certains atomes.

Un atome est donc dit :

- **paramagnétique** lorsque le nombre total de spin électronique est non nul (nombre impair d'électron par exemple) ;
- **diamagnétique** lorsque le nombre total de spin électronique est nul.

III- Atome à plusieurs électrons : modèle de Slater

1- Approximation et résultats

On se ramène au cas hydrogénoïde, en moyennant les répulsions électroniques : **Approximation Orbitale**.. On calcule alors dans le **modèle de Slater** une charge Z_{eff} , *effectivement* perçue en moyenne par l'électron (écranage de la charge du noyau par les autres électrons). Les positions des électrons deviennent indépendantes les unes des autres.

La fonction d'onde polyélectronique qui dépend des coordonnées de l'espace de tous les électrons se met alors sous forme d'un produit de fonctions monoélectronique (fonction qui ne dépend que des coordonnées de l'espace d'un seul électron), appelée **Orbitale Atomique**..

Il y a **levée partielle de dégénérescence** de l'énergie : l'énergie des O.A. dépend de n et l . Les niveaux d'énergie donnés par la **Règle de Klechkowsky** sont **croissants** selon :

- $(n + l)$;
- à même valeurs de $(n + l)$, selon n .
- Ces niveaux d'énergie sont donnés dans le modèle de Slater :

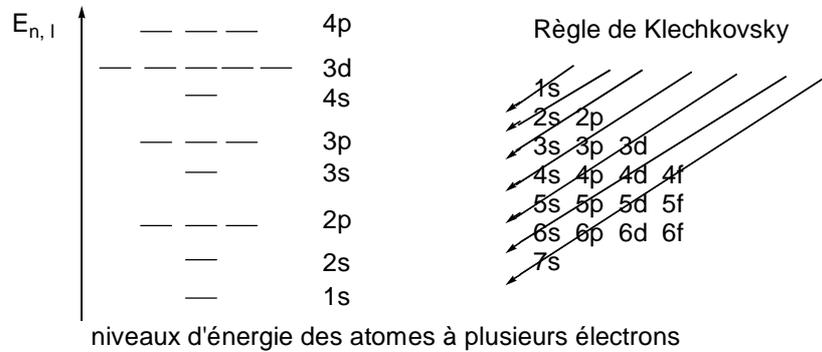
$$E_{n,l} = -13,6 Z_{\text{eff}}^2 / n^2 \quad \text{en eV}$$

2- Configuration électronique : Règle de remplissage des niveaux d'énergie

La configuration électronique est la répartition des électrons dans les différentes O.A. de telle sorte à obtenir l'état fondamental, c'est-à-dire l'état de plus basse énergie.

Les règles de construction ("*Aufbau*") de la configuration électronique sont exposées ci-dessous . Les O.A. sont remplies :

- Par ordre de niveau d'énergie croissant selon la **règle de Klechkovsky** :



- **Règle de Hund** : l'état minimum d'énergie est celui pour lequel le spin est **maximum** ;
- **Règle d'exclusion de Pauli** : 2 électrons diffèrent par au moins 1 des 4 nombres quantiques c'est-à-dire au plus 2 électrons par O.A.

3- Classification périodique

La classification périodique classe les éléments selon leur numéro atomique croissant. Dans une colonne, les électrons de valence (électrons appartenant à des sous-couches en cours de remplissage) sont décrits par le même type d'O.A. avec le même taux de remplissage. Dans une période, le nombre quantique principal, n , est le même pour tous les éléments de cette ligne ou période.

a- Propriétés physiques des atomes

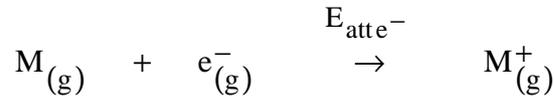
Un certain de grandeurs physiques concernant l'atome sont mesurées expérimentalement. Il s'agit de :

- l'énergie ou potentiel d'ionisation qui est l'énergie nécessaire à fournir à un atome dans l'état gazeux pour lui arracher un électron, lui-même supposé être dans l'état gazeux. La température est de 0 K, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est ainsi nulle :



L'énergie d'ionisation est en général une grandeur positive.

- l'énergie d'attachement électronique (l'affinité électronique est l'opposé de l'énergie d'attachement électronique) est l'énergie à fournir à un atome pour lui rajouter un électron, tous les constituants étant à l'état gazeux, la température étant de 0 K :



L'énergie d'attachement électronique est une grandeur négative (il est favorable de rajouter un électron à un atome et de former son anion) ; l'affinité électronique est donc une grandeur positive.

- l'électronégativité d'un atome est l'aptitude de cet atome à attirer les électrons dans une liaison chimique covalente. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, l'échelle de Mulliken est une moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.
- la polarisabilité d'un atome est l'aptitude des électrons de valence à se déplacer lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur l'atome. L'atome possède alors un moment dipolaire induit puisque le barycentre des charges positives (localisé sur le noyau qui est resté immobile) n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. Le moment dipolaire *induit* est proportionnel au champ électrique externe, la constante de proportionnalité étant nommé la *polarisabilité*. La polarisabilité varie comme la taille d'un atome puisque plus l'atome est volumineux, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et plus ils subissent l'influence de perturbations extérieures.

A noter que la polarisabilité d'un atome permettra d'interpréter dans le cours de chimie organique de PCSI pourquoi une liaison carbone-iodure, C-I, se rompt beaucoup plus facilement qu'une liaison carbone-brome, C-Br, carbone-chlore, C-Cl, ou carbone-fluor, C-F, puisque la polarisabilité de l'iode est plus grande que celle des autres halogènes cités.

- la taille d'un atome est mesurée par le rayon covalent (liaison chimique covalente), le rayon métallique (liaison chimique métallique), le rayon ionique (liaison chimique ionique).

b- Interprétation des propriétés physiques des atomes à l'aide du modèle de Slater

L'évolution des propriétés physiques (voire chimique) s'interprète alors à l'aide du modèle de Slater :

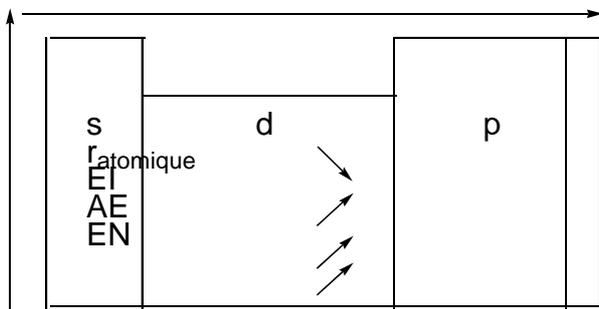
- l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peuvent se calculer dans ce modèle ; en première approximation ces grandeurs sont proportionnelles à l'énergie en valeur absolue d'une orbitale

atomique la plus haute occupée, proportionnelle au carré de la charge effective et inversement proportionnelle au carré de n .

- la taille des atomes (rayons atomiques) ainsi que la polarisabilité s'interprète à partir du rayon de l'O.A. la plus haute occupée (défini au *maximum de densité de probabilité radiale* de présence) :

$$\rho = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \cdot a_0$$

avec a_0 rayon de Bohr



bloc s : alcalin et alcalino-terreux ($1s^1$ et $1s^2$)
bloc d : remplissage de la ss-couche d ($d1$ à d^5)
bloc p : remplissage de la ss-couche p ($p1$ à $p5$)
 dernière colonne : gaz rare (ss-couche complète)

Classification périodique et évolution des propriétés

4- Exceptions aux règles de remplissage

Pour des éléments de numéro atomique élevé et notamment des *éléments de transition* (du *bloc d*, de configuration électronique $ns^2(n-1)d^x$ avec $1 \leq x \leq 10$ ou des *lanthanides ou actinides* de configuration électronique $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^y$ avec $1 \leq y \leq 14$) on observe des exceptions. Elles sont dues au fait que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques diminuent lorsque n augmente et que lorsque les sous-couches ou d ou f sont à moitié ou complètement stabilisée, la structure est particulièrement stable.

Ainsi, on a deux exceptions à connaître :

- le chrome de numéro atomique 24 est de type $[\text{Ar}]4s^13d^5$ et non $[\text{Ar}]4s^23d^4$ (sous-couche à moitié remplie, structure à spin maximale) ;
- le cuivre de numéro atomique 29 est de type $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ et non $[\text{Ar}]4s^23d^9$ (sous-couche d totalement remplie).