

2. INTRODUCTION

A LA

MECANIQUE QUANTIQUE

C'est une nouvelle mécanique qui est venue au début du XX^{ème} siècle se substituer à la mécanique classique ou newtonienne, quand il s'est avéré que cette dernière ne permettait pas d'expliquer les phénomènes à l'échelle atomique.

I – Les concepts

1°/ La relation de De Broglie (1924)

A toute particule en mouvement doit être associée une onde de même nature que les ondes lumineuses, de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$ où h est la constante de Planck et $p = m.v$ la quantité de mouvement de la particule de masse m et de vitesse v .

Ce postulat est à la base d'un concept souvent dénommé *dualité onde-particule*. On savait que les ondes montrent des phénomènes caractéristiques telles les interférences, la diffraction, la réflexion etc... On sait aussi qu'elles transportent leur énergie sous la forme discrète de grains d'énergie appelés photons, c'est l'aspect corpusculaire de l'onde. Le physicien Louis De Broglie affirme qu'une particule avec ses propriétés propres de particule (masse, charge ...) aurait un caractère ondulatoire dès lors qu'elle est en mouvement : on peut lui associer une longueur d'onde.

La vérification expérimentale de la relation de De Broglie est intervenue postérieurement, notamment par des expériences de *diffraction*. Un solide cristallisé soumis à un rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde comme des rayons X, fournit une figure de diffraction composée de rayons diffractés dans des directions données avec une intensité donnée. Ce type de résultats a été retrouvé lorsqu'on soumet un solide cristallisé à un faisceau de particules comme des électrons (*cf* microscopie électronique) ou des neutrons.

Par conséquent, en atomistique, à tout électron en mouvement sera associée une fonction Ψ appelée *fonction d'onde*. C'est un outil mathématique qui servira à décrire le comportement de l'électron. Notamment, nous utiliserons la fonction d'onde pour déterminer la localisation géométrique et l'énergie de l'électron.

2*/ La relation d'indétermination de Heisenberg (1927)

On ne peut connaître à la fois, à un instant donné, la position et la quantité de mouvement d'une particule ; ce qui s'exprime mathématiquement $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ avec Δx l'incertitude sur la position, Δp l'incertitude sur la quantité de mouvement et h la constante de Planck.

On peut facilement appréhender les conséquences de cette relation par deux simples applications numériques, la première à l'échelle macroscopique, la seconde dans le cas d'une particule.

- Imaginons le déplacement d'un objet macroscopique -une bille de 1 gramme ($= 10^{-3}$ kg)- le long d'une droite ; on mesure sa position à $1\mu\text{m}$ près soit $\Delta x = 1\mu\text{m} = 10^{-6}$ m. L'incertitude sur sa quantité de mouvement Δp est égale à $m \cdot \Delta v$

$$\text{soit } m \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi \Delta x} \quad \text{d'où } \Delta v \geq \frac{h}{4\pi \Delta x \cdot m} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{4\pi \times 10^{-6} \times 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ m.s}^{-1}$$

- Intéressons nous maintenant au déplacement rectiligne d'un électron, on connaît sa position à 1 \AA près soit $\Delta x = 1\text{ \AA} = 10^{-10}$ m. L'incertitude sur sa vitesse est

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \Delta x \cdot m} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{4\pi \times 10^{-10} \times 9,1 \cdot 10^{-31}} = 5,8 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

On constate qu'à l'échelle macroscopique, on peut déterminer avec précision la position et la vitesse de la bille. Par contre, à l'échelle corpusculaire, si l'on connaît précisément la position de la particule, on ne sait rien sur sa vitesse et vice-versa. Cette dernière remarque est en contradiction avec les principes de la mécanique classique. Par conséquent, pour une particule en mouvement, décrire sa position sur une trajectoire n'a pas de sens. Cette démarche était celle menée dans le cadre du modèle de Bohr. Il faudra raisonner en termes de *probabilité de présence* de la particule dans une zone donnée de l'espace, cette probabilité de présence se calculant à partir de la fonction d'onde associée à l'électron. En clair, pour une particule, on ne pourra jamais répondre à la question « Où se situe la particule à l'instant t ? », on pourra juste exprimer une probabilité de présence plus ou moins forte qu'elle se trouve dans une certaine partie de l'espace.

3*/ L'équation de Schrödinger (1926)

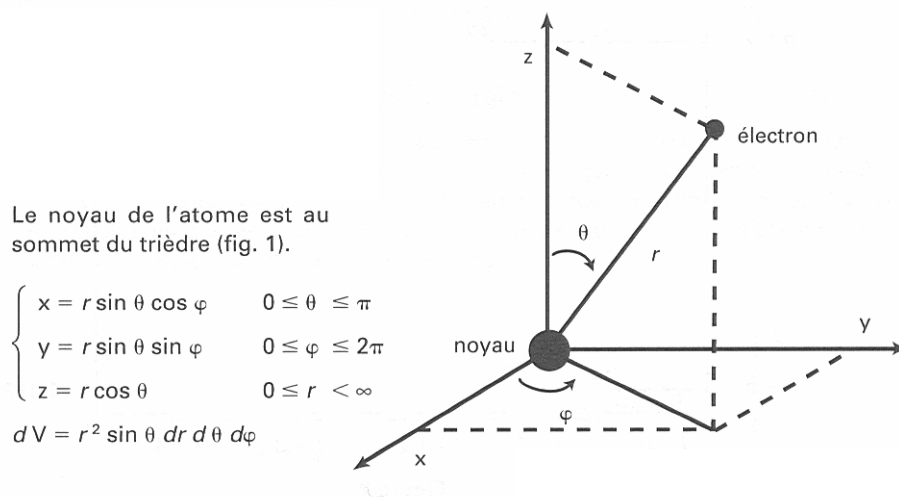
Comme la mécanique classique repose sur la relation fondamentale de la dynamique, la mécanique quantique se fonde également sur une relation de base appelée équation de Schrödinger. Cette équation sert à déterminer les fonctions d'onde associées aux électrons et

leur niveau d'énergie correspondant, elle s'écrit $H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$ avec H l'opérateur Hamiltonien et E un scalaire égal à l'énergie de l'électron. Appliqué à la fonction Ψ que l'on cherche à déterminer, l'opérateur H transforme cette fonction en une nouvelle fonction telle qu'elle soit égale au produit de l'énergie par la fonction initiale. La solution de l'équation de Schrödinger n'est pas unique, la résoudre consiste à trouver la liste des couples (Ψ_i, E_i) qui la satisfasse ; Ψ_i et E_i sont appelés *fonction d'onde propre* et *énergie propre*. Dans la liste des solutions ne sont retenues que les fonctions d'onde qui ont un sens physique, elles doivent obéir aux critères suivants :

- être normées donc satisfaire la relation $\int_{\text{espace}} |\Psi|^2 \cdot dV = 1$
- être continues, finies et dérivables deux fois
- s'annuler aux endroits où l'électron ne peut se trouver (sur le noyau, tendre vers 0 quand l'électron s'éloigne à une distance infinie du noyau).

Parmi les couples (Ψ_i, E_i) retenus, celui de plus faible valeur d'énergie correspond à l'état fondamental, tous les autres décrivent des états excités.

Pour décrire les fonctions d'onde, on préfère utiliser les *coordonnées sphériques* (r, θ, φ) plutôt que les coordonnées cartésiennes (x, y, z) qui sont mal adaptées à la géométrie plutôt sphérique de l'atome.



La fonction d'onde Ψ se présente toujours sous la forme d'un produit de trois fonctions : une fonction par rapport à chaque variable soit $\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ où $R(r)$ représente la *partie radiale* de la fonction d'onde et $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ la *partie angulaire*.

Remarque : La résolution de l'équation de Schrödinger se fait par séparation des variables, c'est un problème très compliqué car l'expression mathématique de l'opérateur Hamiltonien est complexe. Ce problème n'a été résolu parfaitement que dans le cas des espèces

monoélectroniques (atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes), c'est-à-dire lorsque s'exerce une unique interaction électrostatique entre l'électron et le noyau.

II – Applications

1°/ Les orbitales atomiques

Nous savons que le modèle de l'électron en mouvement sur une trajectoire n'a pas de sens en mécanique quantique. Il faut lui substituer la notion d'onde associée à la particule en mouvement décrite par une fonction d'onde ψ . Cette fonction d'onde permet de calculer des probabilités de présence : on exprime dP probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume dV autour du point $M(x, y, z)$ par $dP = \Psi^2(x, y, z).dV$. Cette relation est à la base de la condition de normalisation de la fonction d'onde, car si on l'intègre sur l'espace entier, alors la probabilité de présence de l'électron est de 100 %.

Exprimée en coordonnées sphériques, la probabilité de présence dP de l'électron centrée au point $M(r, \theta, \varphi)$ devient $dP = \Psi^2(r, \theta, \varphi).r^2.\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$ étant donnée l'expression de l'élément de volume $dV = r^2.\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$. Sachant que la fonction d'onde est le produit d'une fonction radiale avec une fonction angulaire, on peut décomposer la probabilité de présence dP en deux probabilités de présence : une radiale $dP(r) = R^2(r).r^2.dr$ et une angulaire $dP(\theta, \varphi) = Y^2(\theta, \varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi$. Chaque fonction devant être normée, ceci nous fournit deux relations supplémentaires correspondant à deux conditions de normalisation :

$$\int_0^\infty R^2(r).r^2.dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^2(\theta, \varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi = 1.$$

La quantité $\frac{dP}{dV}$ s'appelle *densité de probabilité de présence* de l'électron au point $M(x, y, z)$. Elle permet de déterminer des *surfaces d'isodensité*, c'est-à-dire des surfaces où la probabilité de présence de l'électron est la même. Ce sont ces calculs qui aboutissent *in fine* à la caractérisation *d'orbitales atomiques* que l'on définira comme des zones de l'espace où la probabilité de présence de l'électron est forte. Ces orbitales atomiques sont définies par leur géométrie -forme et taille- que l'on examinera plus loin, mais elles sont le résultat d'un calcul où l'on fixe le niveau de forte probabilité que l'on souhaite (90 %, 95%, 99%...). En fonction de ce critère, la taille des orbitales atomiques « gonfle » ou « dégonfle ». On comprend alors que définir la position de l'électron dans l'espace à un instant donné n'est pas possible, on peut seulement déterminer des zones où il y a plus de chances de le trouver. On comprend

aussi que définir rigoureusement la taille d'un atome -son rayon atomique- est une notion de mécanique classique, pas de mécanique quantique.

La coordonnée sphérique r correspond au rayon vecteur qui relie l'électron au noyau, tous deux étant considérés ponctuels. On calcule la probabilité $dP(r)$ de trouver l'électron à une distance du noyau comprise entre r et $(r + dr)$ par la relation $dP(r) = r^2 \cdot R(r)^2 \cdot dr$. On peut ensuite déterminer la densité radiale de probabilité $\frac{dP(r)}{dr} = r^2 \cdot R(r)^2$ qui passe par un maximum pour la distance la plus probable entre l'électron et le noyau.

2°/ Les nombres quantiques

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (cas des espèces monoélectroniques) fournit une liste de solutions (ψ_i, E_i) . Dans cette liste, les valeurs propres d'énergie E_i sont toutes négatives et proportionnelles à la grandeur $\frac{1}{n^2}$ où n est un entier positif non nul. Cet entier n est un *nombre quantique* qui sert à quantifier les niveaux d'énergie dans l'atome, il s'appelle *nombre quantique principal*. L'énergie exprimée en électron-Volt (e.V) s'écrit $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ pour l'atome d'hydrogène ou $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \cdot Z^2$ pour les espèces hydrogénoïdes.

L'utilisation des fonctions propres Ψ_i nécessite l'introduction de deux nombres quantiques supplémentaires. Tout d'abord, le *nombre quantique secondaire* (ou azimutal) noté l , il sert à quantifier le moment cinétique ($\vec{r} \wedge m \cdot \vec{v}$). C'est un entier dont la valeur est comprise entre 0 et $(n - 1)$ soit $0 \leq l \leq (n - 1)$. Enfin, le *nombre quantique magnétique* noté m_l qui quantifie la projection du moment cinétique de l'électron selon la direction d'un champ magnétique extérieur. C'est un entier dont la valeur varie entre $-l$ et $+l$ soit $-l \leq m_l \leq +l$.

Ces trois nombres quantiques sont nécessaires à l'analyse des fonctions d'onde que l'on peut écrire $\Psi(n, l, m_l) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{m_l}(\theta) \cdot \Phi_{l,m_l}(\varphi)$. Ce sont des outils usuels du chimiste, il faut savoir s'en servir couramment.

Le nombre quantique principal n définit le niveau d'énergie qu'on appelle parfois couche (K, L, M...). Le nombre quantique secondaire l définit la sous-couche ou le type d'orbitale atomique ($l = 0$, O.A. de type s ; $l = 1$, O.A. de type p ; $l = 2$, O.A. de type d ; $l = 3$, O.A. de type f).

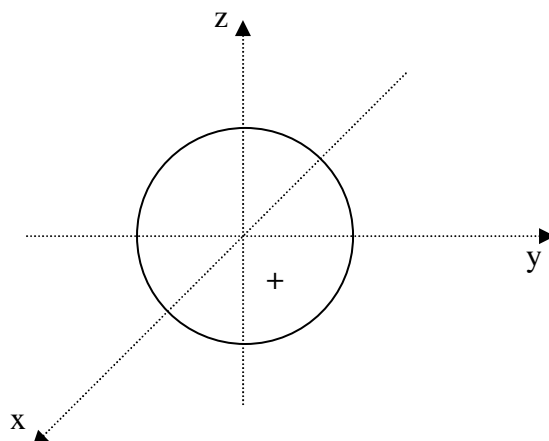
couche n	sous-couche l	fonctions d'onde m _l	Orbitales Atomiques	
n = 1 couche K	l = 0	m _l = 0	$\Psi(1, 0, 0)$	O.A. 1s
n = 2 couche L	l = 0	m _l = 0	$\Psi(2, 0, 0)$	O.A. 2s
	l = 1	m _l = -1, 0, 1	$\Psi(2, 1, -1)$	O.A. 2p
			$\Psi(2, 1, 0)$	O.A. 2p
			$\Psi(2, 1, 1)$	O.A. 2p
n = 3 couche M	l = 0	m _l = 0	$\Psi(3, 0, 0)$	O.A. 3s
	l = 1	m _l = -1, 0, 1	$\Psi(3, 1, -1)$	O.A. 3p
			$\Psi(3, 1, 0)$	O.A. 3p
			$\Psi(3, 1, 1)$	O.A. 3p
	l = 2	m _l = -2, -1, 0, 1, 2	$\Psi(3, 2, -2)$	O.A. 3d
			$\Psi(3, 2, -1)$	O.A. 3d
			$\Psi(3, 2, 0)$	O.A. 3d
			$\Psi(3, 2, 1)$	O.A. 3d
			$\Psi(3, 2, 2)$	O.A. 3d
n = 4 couche N	l = 0	m _l = 0	$\Psi(4, 0, 0)$	O.A. 4s
	l = 1	m _l = -1, 0, 1	$\Psi(4, 1, -1)$	O.A. 4p
			$\Psi(4, 1, 0)$	O.A. 4p
			$\Psi(4, 1, 1)$	O.A. 4p
	l = 2	m _l = -2, -1, 0, 1, 2	$\Psi(4, 2, -2)$	O.A. 4d
			$\Psi(4, 2, -1)$	O.A. 4d
			$\Psi(4, 2, 0)$	O.A. 4d
			$\Psi(4, 2, 1)$	O.A. 4d
			$\Psi(4, 2, 2)$	O.A. 4d
	l = 3	m _l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$\Psi(4, 3, -3)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, -2)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, -1)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, 0)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, 1)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, 2)$	O.A. 4f
			$\Psi(4, 3, 3)$	O.A. 4f

Enfin, le nombre quantique magnétique désigne le nombre d'orbitales atomique sur la sous-couche correspondante. La situation est résumée dans le tableau précédent duquel on peut extraire quelques enseignements généraux.

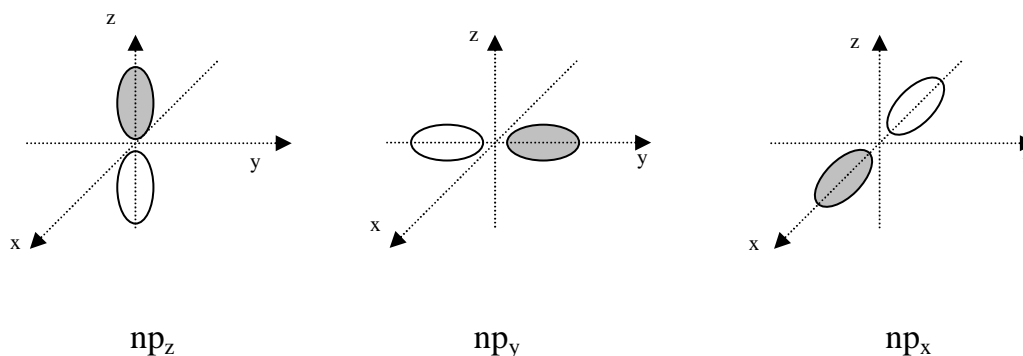
Le nombre d'orbitale par sous-couche est fixé : une sous-couche s ($l = 0$) contient une O.A., une sous-couche p ($l = 1$) contient trois O.A., une sous-couche d ($l = 2$) contient cinq O.A., une sous-couche f ($l = 3$) contient sept O.A.

Une couche de nombre quantique principal n contient n^2 orbitales atomiques. Dans le cas des espèces monoélectroniques, ces n^2 O.A. ont toutes la même énergie qui ne dépend que du nombre quantique principal, on dit que ces n^2 orbitales atomiques sont *dégénérées en énergie*.

Enfin, il est nécessaire de connaître l'allure de quelques orbitales atomiques, on se limitera ici aux orbitales atomiques s et p. Les orbitales s sont toujours de symétrie sphérique. Le signe positif sur la figure ci-dessous correspond au signe de la fonction d'onde. En fait, on représente deux choses différentes sur le même schéma : la densité de probabilité nécessairement positive qui fournit l'allure de l'orbitale, et le signe de la fonction d'onde sur l'orbitale sphérique.



Les orbitales atomiques p au nombre de trois sont toujours dénommées np_x , np_y et np_z . Elles ont la même allure, seule leur orientation dans l'espace diffère.



Comme pour les orbitales s, on superpose sur le même schéma des densités de probabilité qui délimitent les contours géométriques des orbitales et le signe de la fonction d'onde (positif pour les zones grisées et négatif pour les zones blanches).

3°/ Etude des orbitales atomiques 1s et 2s

a – Etude de la fonction d'onde $\psi(1, 0, 0)$

Cette fonction d'onde permet de décrire l'orbitale atomique 1s. Son expression analytique est $\Psi(1,0,0) = \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}$, produit des trois fonctions $R(r) = 2.e^{-r}$, $\Theta(\theta) = \sqrt{2}/2$ et $\Phi(\varphi) = 1/\sqrt{2\pi}$. On constate que la partie angulaire de la fonction d'onde est constante, et que la fonction d'onde est positive pour toute valeur de r.

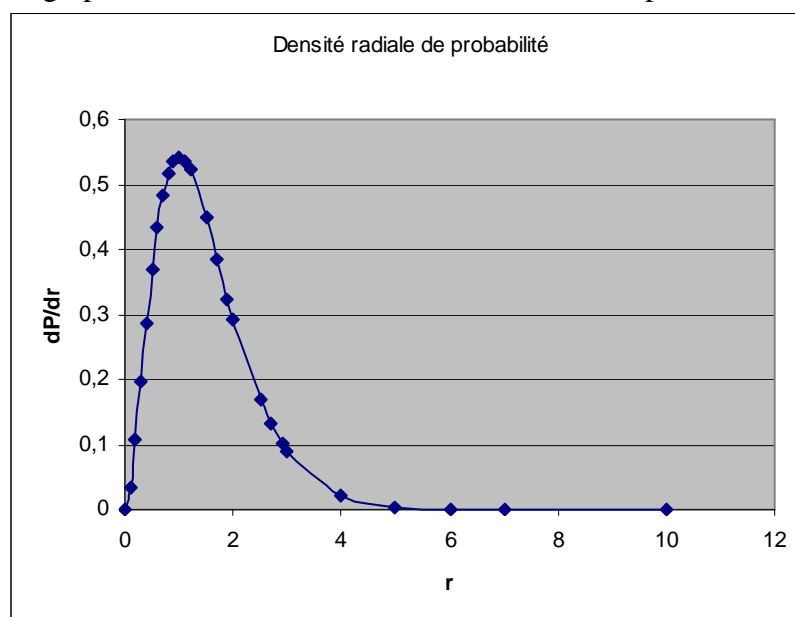
La densité radiale de probabilité s'écrit $\frac{dP(r)}{dr} = r^2 \cdot R(r)^2 = r^2 (2.e^{-r})^2 = 4.r^2 \cdot e^{-2r}$. Elle s'annule pour r égal à zéro (probabilité de présence de l'électron sur le noyau nulle), et tend vers zéro pour r tendant vers l'infini (l'électron très éloigné du noyau correspond à un état ionisé).

Pour connaître les extremums de la densité radiale de probabilité, il faut calculer sa dérivée première et trouver les valeurs de r pour lesquelles elle s'annule.

[rappel mathématique $(f.g)' = f'.g + g'.f$]

$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} = (8.r.e^{-2r}) - (8.r^2.e^{-2r}) = 8.r.e^{-2r} \cdot (1 - r)$ Cette expression s'annule pour r égal à zéro, s'annule et change de signe pour r égal à 1 et tend vers zéro pour r tendant vers l'infini. On peut maintenant tracer sur un graphe l'évolution de la densité radiale de probabilité en fonction du rayon vecteur r.

La distance la plus probable entre l'électron et le noyau correspond au maximum de la fonction, soit $r = 1$, l'unité étant a_0 le rayon de la première orbite de Bohr.



La densité volumique de probabilité est égale à $\frac{dP}{dV} = \Psi^2(1,0,0) = \left(\frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}\right)^2 = \frac{e^{-2r}}{\pi}$. Elle ne dépend pas des angles θ et ϕ , donc à valeur de r donnée, elle est constante dans toutes les directions de l'espace. Ceci correspond géométriquement à une sphère centrée sur l'origine du repère, le noyau.

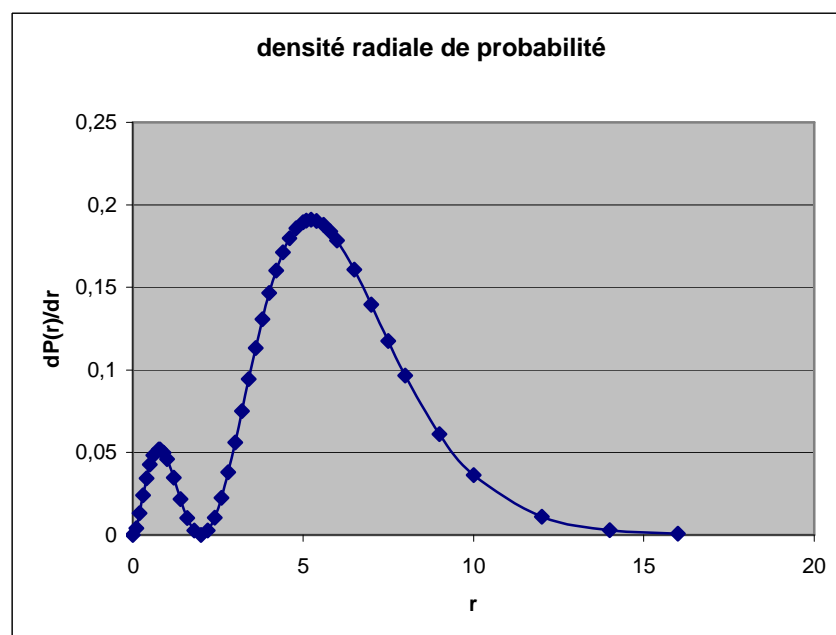
On en conclut que l'orbitale atomique 1s est sphérique, et que la sphère la plus probable a un rayon égal à a_0 .

b – Etude de la fonction d'onde $\psi(2, 0, 0)$

La fonction d'onde $\psi(2, 0, 0)$ permet de décrire l'orbitale atomique 2s. Elle est constituée d'une partie radiale égale à $R(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot (2-r) \cdot e^{-r/2}$ et d'une partie angulaire constante égale à $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, soit $\Psi(2,0,0) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot (2-r) \cdot e^{-r/2}$. On constate que la fonction d'onde est positive pour r inférieur à 2, nulle pour r égal à 2 et négative pour r supérieur à 2.

La densité radiale de probabilité vaut $\frac{dP(r)}{dr} = r^2 \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot (2-r) \cdot e^{-r/2} \right]^2 = \frac{1}{8} \cdot r^2 \cdot (2-r)^2 \cdot e^{-r}$. Elle s'annule pour r égal à zéro et deux et tend vers zéro pour r tendant vers l'infini.

Calculons les extremums de la fonction en cherchant les valeurs pour lesquelles la dérivée première $\frac{d^2P(r)}{dr^2}$ s'annule.



[rappel mathématique $(f.g.h)' = f'.g.h + f.g'.h + f.g.h'$]

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} = 2r \cdot \frac{1}{8} \cdot (2-r)^2 \cdot e^{-r} + \frac{1}{8} \cdot r^2 \cdot (-2) \cdot (2-r) \cdot e^{-r} + \frac{1}{8} \cdot r^2 \cdot (2-r)^2 \cdot (-e^{-r}) = \frac{1}{8} \cdot e^{-r} \cdot (2-r) \cdot r \cdot (r^2 - 6r + 4)$$

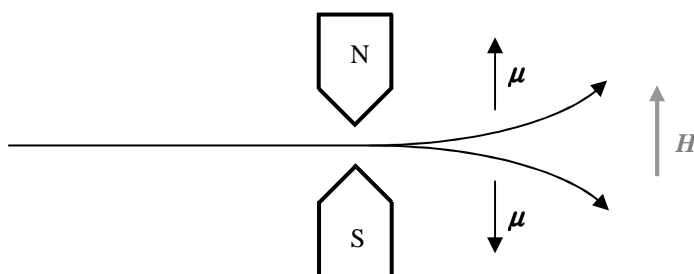
Cette expression s'annule pour les valeurs suivantes de r : 0, 2, $(3-\sqrt{5})$ et $(3+\sqrt{5})$. Elle tend vers zéro quand r tend vers l'infini. La densité radiale de probabilité présente donc deux maximums en $r = (3-\sqrt{5})$ et $r = (3+\sqrt{5})$ avec une probabilité de présence supérieure pour $r = (3+\sqrt{5})$. Ces deux maximums sont séparés par une valeur particulière ($r = 2$) où la probabilité de présence est nulle, ce genre de surface s'appelle *une surface nodale*.

La densité volumique de probabilité est égale à $\frac{dP}{dV} = \Psi^2(2,0,0) = \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot (2-r)e^{-r/2} \right]^2 = \frac{1}{32\pi} (2-r)^2 e^{-r}$. Elle ne dépend pas des angles θ et ϕ , elle est constante pour une valeur de r donnée. L'orbitale 2s est donc sphérique avec un maximum de probabilité de présence pour r égal à $(3+\sqrt{5}) \approx 5,23a_0$. L'O.A. 2s présente également une sphère nodale pour $r = 2$.

Si l'on compare les deux orbitales s étudiées, on constate qu'elles possèdent la même symétrie, mais que le rayon de la sphère la plus probable croît avec la valeur du nombre quantique principal. Plus n est grand, plus l'électron se trouve donc éloigné du noyau.

4*/ Notion de spin électronique

Une expérience particulière menée par les physiciens Stern et Guerlach en 1921 a mis en évidence le moment magnétique élémentaire de l'électron et sa quantification. Ils ont fait passer un faisceau d'atomes d'hydrogène dans un champ magnétique, ils ont constaté que ce faisceau se divisait en deux faisceaux déviés parallèlement et antiparallèlement au champ magnétique appliqué.



Pourtant, dans l'état fondamental, le moment cinétique et le moment magnétique orbital de l'atome d'hydrogène sont nuls puisque l'électron est dans l'orbital 1s ($l = 0$ et $m_l = 0$). La division en deux du faisceau d'atomes d'hydrogène sous champ magnétique s'explique alors

par l'existence d'un moment magnétique propre à l'électron. L'électron, particule chargée en rotation sur lui-même ou *spin de l'électron*, génère un moment magnétique qui peut prendre deux directions d'où les deux faisceaux d'atomes déviés en sens opposés. Ce moment magnétique est quantifié, il lui correspond un *nombre quantique de spin* noté m_s qui peut prendre les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Ainsi donc, le comportement d'un électron est décrit par les trois nombres quantiques n , l et m_l qui caractérisent sa fonction d'onde et son niveau d'énergie, auxquels il faut ajouter le nombre quantique de spin m_s qui peut prendre deux valeurs différentes.

III – Configurations électroniques des atomes et des ions

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion consiste à répartir ses électrons sur des orbitales atomiques classées par ordre d'énergie croissante.

1°/ Règles à suivre

Ce travail ne résulte pas d'une approche intuitive, mais nécessite de suivre rigoureusement une démarche obéissant à un ensemble de règles.

- *le principe d'exclusion de Pauli* : Dans un atome donné, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux.

Une orbitale atomique est occupée par deux électrons au maximum, dans ce cas, les deux électrons sont appariés, ils forment *un doublet électronique*. L'orbitale atomique qu'ils occupent est décrite par trois nombres quantiques communs aux deux électrons, mais ces derniers sont à spins antiparallèles, c'est-à-dire que pour l'un, le nombre quantique de spin est égal à $+\frac{1}{2}$ et à $-\frac{1}{2}$ pour l'autre (notation $\uparrow\downarrow$)

Exemple : la fonction d'onde $\Psi(3,2,0)$ décrit une orbitale atomique 3d qui peut être occupée par deux électrons de nombres quantiques $n = 3$, $l = 2$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$ pour le premier et $n = 3$, $l = 2$, $m_l = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$ pour le second. Ces deux électrons ont trois nombres quantiques égaux, ils diffèrent par le quatrième.

- *le principe de stabilité* : Dans l'état fondamental de l'atome, les sous-couches de plus basse énergie sont les premières occupées.

l	sous-couche	nombre d'O.A.	nombre maximum d'électrons
0	s	1	2
1	p	3	6
2	d	5	10
3	f	7	14

Chaque sous-couche est remplie entièrement par un nombre précis d'électrons. Le nombre maximum possible d'électrons par sous-couche doit être impérativement connu, il est résumé dans le tableau ci-joint.

Notons qu'une couche de nombre quantique principal n contient n^2 orbitales atomiques, soit au maximum $2.n^2$ électrons.

Enfin, cette règle se rapporte à l'état fondamental d'énergie de l'atome ce qui n'exclut pas d'autres configurations électroniques possibles où des niveaux de plus haute énergie sont occupées alors que des niveaux d'énergie plus basse ne sont pas encore pleins. Ces configurations correspondent à des états excités de l'atome, ces derniers obéissent tout de même au principe de Pauli.

- *la règle de Klechkowski* : Il faut maintenant connaître l'ordre croissant d'énergie des orbitales atomiques. Plutôt que d'apprendre une longue liste, la règle de Klechkowski est un moyen mnémotechnique qui permet de la retrouver rapidement. Elle consiste à construire un tableau où les lignes décrivent les couches atomiques et les colonnes les sous-couches classées par nombre quantique secondaire croissant. L'énergie des orbitales atomiques est croissante selon les diagonales du tableau.

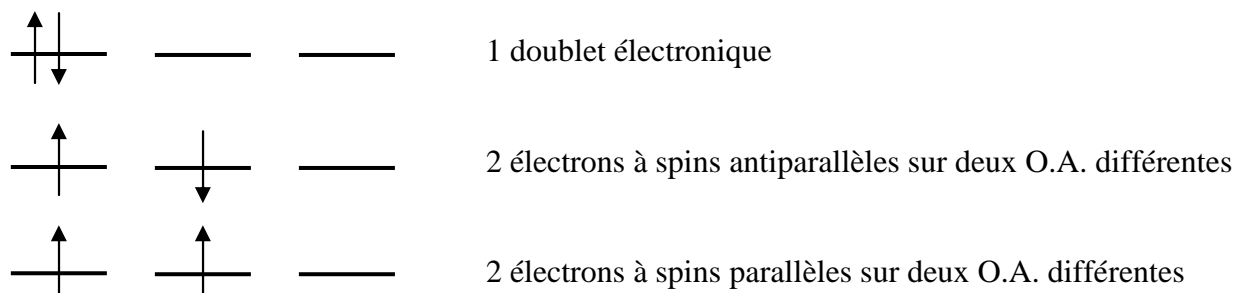
	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	
$n = 1$	1s				
$n = 2$	2s	2p			
$n = 3$	3s	3p	3d		
$n = 4$	4s	4p	4d	4f	
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	...
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	...
$n = 7$	7s	...			

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < \dots$

Cette liste correspond au classement des orbitales atomiques par ordre d'énergie croissante lorsque ces orbitales sont vides. Certaines inversions apparaissent ensuite en peuplant ces orbitales par des électrons, et il faut dans un second temps revenir à l'ordre croissant des nombres quantiques principaux n .

• *la règle de Hund* : L'état fondamental de l'atome suppose l'occupation du plus grand nombre possible d'orbitales atomiques d'une même sous-couche, avec spins parallèles pour les électrons non appariés (appelés *électrons célibataires*).

Si l'on a deux électrons à placer sur une sous-couche p qui contient trois orbitales atomiques dégénérées en énergie, on peut imaginer les situations suivantes :



Seule la troisième situation respecte la règle de Hund. Ceci ne signifie pas que les deux autres cas sont impossibles, simplement, ils ne correspondent pas à l'état fondamental.

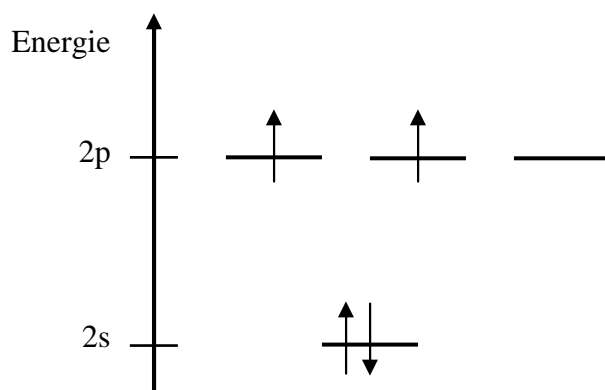
2°/ Exemples

• l'atome de carbone ${}_6\text{C}$: son numéro atomique est égal à 6, il y a donc également 6 électrons à placer sur des orbitales atomiques. La règle de Klechkowski fournit l'ordre $1s < 2s < 2p$ sachant qu'une O.A. s contient au maximum deux électrons et une O.A. p en contient six.

d'où ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ La couche de valence de l'atome de carbone est représentée en rouge. Cette couche de valence est importante à repérer car elle contient les électrons les plus externes de l'atome, soit les électrons qui vont intervenir dans les liaisons chimiques. Ce sont donc ces électrons particuliers qui conditionnent fortement les propriétés chimiques de l'atome.

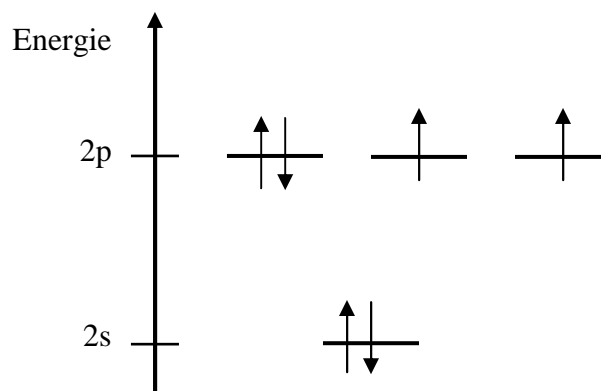
La couche de valence d'un atome est composée des orbitales atomiques de nombre quantique principal n le plus élevé, auxquelles il faut parfois ajouter les sous-couches incomplètes.

On peut dessiner un diagramme en énergie de la couche de valence :

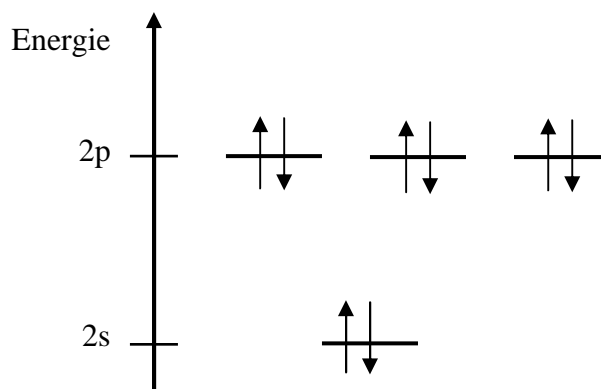


• l'atome d'oxygène ${}_8\text{O}$: son numéro atomique est égal à 8, il y a donc également 8 électrons à placer sur des orbitales atomiques. La règle de Klechkowski fournit l'ordre $1s < 2s < 2p$ sachant qu'une O.A. s contient au maximum deux électrons et une O.A. p en contient six.

d'où ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$



L'atome d'oxygène fournit l'anion oxyde O^{2-} par gain de deux électrons supplémentaires. Sa configuration électronique s'écrit à partir de celle de l'atome correspondant en ajoutant deux électrons sur la couche de valence, soit ${}_8\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$



C'est une configuration un peu particulière dans laquelle toutes les orbitales atomiques sont pleines, de sorte qu'il n'y a que des doublets électroniques. Cette situation confère une grande stabilité à l'anion oxyde.

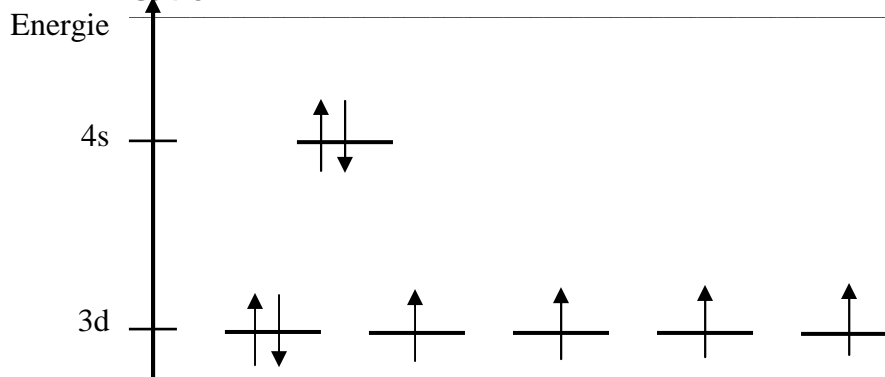
• le fer ${}_{26}\text{Fe}$: son numéro atomique est égal à 26, il faut donc placer 26 électrons sur les orbitales atomiques. La règle de Klechkowski nous fournit l'ordre croissant d'énergie des O.A. $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$, ce qui permet d'écrire une première ébauche compte tenu des normes de remplissage des différentes sous-couches $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

Pour recouvrer l'ordre croissant des valeurs du nombre quantique principal n , il faut inverser les orbitales 4s et 3d pour aboutir à la configuration électronique définitive :

${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

La couche de valence contient l'orbitale 4s (plus forte valeur de n), mais aussi la sous-couche 3d qui avec six électrons est incomplète.

Les cinq orbitales atomiques de la sous-couche 3d sont dégénérées en énergie ce qui permet d'écrire le diagramme en énergie suivant :



Le fer qui est un métal fournit facilement des cations, les plus courants étant le cation ferreux Fe^{2+} et le cation ferrique Fe^{3+} . Leur configuration électronique s'écrit à partir de celle de l'atome en retirant aux orbitales atomiques d'énergie la plus élevée le nombre d'électrons nécessaire.

Par exemple, on forme le cation ferrique en retirant trois électrons à l'atome de fer, d'où une configuration : ${}_{26}\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. À noter que l'inversion des niveaux 3d-4s dans la configuration électronique du fer métallique prend ici toute son importance, car en son absence, la configuration du cation s'écritrait $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ce qui est rigoureusement faux.

- le cuivre ${}_{29}\text{Cu}$: son numéro atomique est égal à 29. La même démarche que celle menée précédemment dans le cas du fer conduit à une ébauche de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, qui après inversion des niveaux 4s et 3d fournit la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$. Cette configuration n'est pourtant pas celle du cuivre à l'état fondamental. Effectivement, il manque un seul électron dans la sous-couche 3d pour qu'elle soit pleine, ce qui lui conférerait une grande stabilité. La configuration de plus basse énergie est celle où la sous-couche 3d est pleine, et l'orbitale atomique 4s ne contient plus qu'un électron célibataire au lieu d'un doublet électronique, soit :

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ Le cuivre est une exception aux règles énoncées précédemment.

Le chrome de numéro atomique égal à 24 présente un comportement un peu similaire avec une configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ à sous-couche 3d demie pleine plutôt que $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ comme le suppose la démarche générale.

IV – Cas des atomes polyélectroniques : Approximation de Slater

Résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas des espèces monoélectroniques est un problème ardu bien que la seule interaction en œuvre soit la force coulombienne attractive entre le noyau et l'unique électron. C'est encore bien plus compliqué dans le cas des espèces polyélectroniques où viennent s'ajouter des interactions répulsives entre les différents

électrons. Ce problème ne peut être rigoureusement résolu par la mécanique quantique, il faut en passer par des approximations. Plusieurs méthodes existent, nous allons expliquer ici la *méthode d'approximation de Slater*.

Pour un atome constitué de Z électrons en mouvement autour d'un noyau contenant Z protons, puisqu'il est impossible de résoudre globalement le problème à Z électrons, nous allons résoudre Z problèmes monoélectroniques. Deux approximations seront utilisées : (i) les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, (ii) chaque électron perçoit une charge effective du noyau plus ou moins affaiblie par *les effets d'écran* exercés par les électrons intercalés entre cet électron particulier et le noyau. Plus un électron est situé loin du noyau (fortes valeurs de n), moins il percevra la charge du noyau car les effets d'écran seront nombreux ; plus l'électron est proche du noyau, moins les effets d'écran sont importants et plus la charge perçue est proche de la charge réelle du noyau. Pour chaque électron, nous calculerons un *numéro atomique effectif* (noté Z^* ou Z_{eff}) qui correspond à la charge réellement perçue par l'électron, selon la formule $Z^* = Z - \sigma$ où σ est une *constante d'écran* calculée à l'aide de coefficients fournis dans le tableau ci-dessous. Ensuite, il suffit de résoudre Z équations de Schrödinger monoélectroniques où chaque électron se déplace librement dans le champ à Z^* charges du noyau. Les solutions sont similaires à celles obtenues pour les espèces hydrogénoïdes, il suffit de remplacer le numéro atomique réel Z par le numéro atomique effectif Z^* .

	(1s)	(2s, 2p)	(3s, 3p)	(3d)	(4s, 4p)	(4d)	(4f)	(5s, 5p)
(1s)	0,31	/	/	/	/	/	/	/
(2s, 2p)	0,85	0,35	/	/	/	/	/	/
(3s, 3p)	1	0,85	0,35	/	/	/	/	/
(3d)	1	1	1	0,35	/	/	/	/
(4s, 4p)	1	1	0,85	0,85	0,35	/	/	/
(4d)	1	1	1	1	1	0,35	/	/
(4f)	1	1	1	1	1	1	0,35	/
(5s, 5p)	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Pour utiliser le tableau ci-dessus, il faut d'abord écrire la configuration électronique de l'atome étudié, puis regrouper les orbitales atomiques par classes. Chaque case du tableau donne la valeur de la constante d'écran σ_{ij} exercée par l'électron i sur l'électron j , sachant qu'un électron ne perçoit d'effet d'écran que par des électrons de même groupe que lui ou de

groupe inférieur. L'énergie de l'électron est ensuite calculée à l'aide de l'équation :

$$E_{n,l} = -\frac{13,6}{n^2} \cdot Z_{\text{eff}}^2 \text{ (e.V.)}.$$

L'énergie totale de l'atome est la somme des énergie électroniques, soit $E_{\text{Totale}} = \sum_{\text{électrons}} E_{n,l}$.

On constate que des électrons appartenant à la même couche caractérisée par son nombre quantique principal n ne perçoivent pas nécessairement la même charge de la part du noyau, car la constante d'écran σ dépend aussi du type d'orbitale atomique donc du nombre quantique secondaire l . Par exemple, la constante d'écran n'est pas la même pour les électrons du groupe (3s, 3p) que pour ceux du groupe (3d) bien qu'ils appartiennent tous à la couche $n = 3$. Par conséquent, ces électrons n'ont pas non plus la même énergie. Ce résultat est très différent de celui des espèces hydrogénoïdes, pour les espèces polyélectroniques, il y a *levée partielle de dégénérescence de l'énergie*. Celle-ci ne dépend plus de la seule valeur de n , mais aussi de l d'où la notation $E_{n,l}$.

♦ Application au cas de l'atome de carbone ${}_6\text{C}$

configuration électronique ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$

regroupement par classes ${}_6\text{C} : (1s)^2 (2s, 2p)^4$ Il y a deux classes représentées donc deux calculs de numéro atomique effectif à réaliser.

- classe (1s) : elle contient deux électrons qui ne sont pas écrantés par la classe supérieure (2s, 2p), mais chaque électron subit un effet d'écran $\sigma = 0,31$ par l'autre électron de la classe. Le numéro atomique effectif est égal à $Z^* = Z - \sigma = 6 - 0,31 = 5,69$

L'énergie des électrons de la classe (1s) est égale à $E(1s) = -\frac{13,6}{1^2} \times (5,69)^2 = -440,31 \text{ eV}$.

- classe (2s, 2p) : elle contient quatre électrons qui sont écrantés par les deux électrons de la classe (1s) avec un coefficient égal à 0,85 et chaque électron est écranté par les trois autres électrons de la même classe avec un coefficient égal à 0,35. La constante d'écran est donc égale à $\sigma = (2 \times 0,85) + (3 \times 0,35) = 2,75$ Le numéro atomique effectif pour cette classe est égale à $Z - \sigma = 6 - 2,75 = 3,25$ et l'énergie $E(2s,2p) = -\frac{13,6}{2^2} \times (3,25)^2 = -35,91 \text{ eV}$.

- l'énergie totale de l'atome de carbone est la somme des énergies électroniques individuelles soit $E_{\text{totale}} = 2.E(1s) + 4.E(2s,2p) = (2 \times -440,31) + (4 \times -35,91) = -1024,26 \text{ eV}$.