

1ère partie : L'atome

- Chap. I : Structure de l'atome
- Chap. II : Les spectres atomiques
Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes
- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome
Bases de la mécanique quantique
- Chap. IV : **Les atomes polyélectroniques**
- Chap. V : Tableau périodique - propriétés

69

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

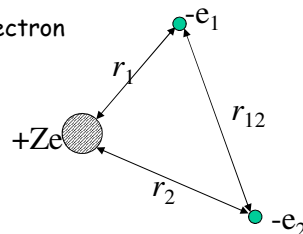
Atome **monoélectronique** (hydrogène et hydrogénoïdes)
 \Leftrightarrow
 Solutions mathématiques de l'équation de Schrödinger

Le problème devient mathématiquement
 insoluble dans le cas des atomes **polyélectroniques**

Problème : atome à Z électrons

- Interactions électrostatiques attractives noyau-électron
- Interactions répulsives électron-électron

Même dans le cas le plus simple comme $Z=2$,
 l'équation de Schrödinger ne peut plus être
 résolue rigoureusement à cause du terme en r_{12}



→ Avec certaines approximations on peut résoudre le problème

70

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.1. Les approximations pour déterminer les O.A.

- ★ **Approximation de Born-Oppenheimer** : le noyau est supposé immobile
- ★ **Approximation monoélectronique** : on néglige les interactions entre les électrons (Z systèmes monoélectroniques)

$$\psi = \prod_{i=1}^Z \psi_i$$

- ★ **L'énergie totale E** du système est prise égale à la somme des énergies E_i de chaque système monoélectronique :

$$E = \sum_{i=1}^Z E_i \quad \text{avec } E_i = -13,6 \frac{Z^2}{n_i^2} \text{ (eV)}$$

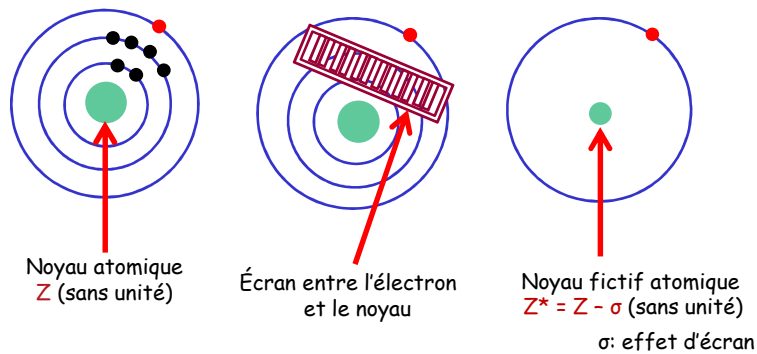
→ Cette méthode d'approximation (négliger les répulsions électroniques) conduit à des valeurs de niveaux d'énergie trop éloignées des valeurs expérimentales

71

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

→ Amélioration du modèle

Modèle dit de **SLATER** (effet d'écran): L'idée est de moyennner (plutôt que de négliger) les répulsions interélectroniques



Pour un atome à Z électrons, chaque électron i est considéré indépendant des autres à condition de remplacer la charge du noyau Ze par une charge effective Z_i^*e telle que :

$$Z_i^* = Z - \sigma_i = Z - \sum \sigma_{i,j} \text{ avec } \sum \sigma_{i,j} : \text{écran de } j \text{ vis-à-vis de } i$$

72

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

Z^*_i varie avec l'électron considéré:

- un électron d'une couche $n = 1$ sera soumis à un faible effet d'écrantage comparé à un électron d'une couche supérieure
- deux électrons d'une même couche (même n) ne seront pas soumis au même effet d'écran s'ils appartiennent à des sous couches s, p, d ou f

Conséquence :

→ Z^* dépend de n et l

→ Energie de l'atome : $E = \sum_{i=1}^Z E_i$

$$\text{avec } E_{i(n,l)} = -\frac{13,6 Z^{*2}_i}{n^2} \text{ (eV)}$$

Pour un atome polyélectronique, l'énergie des O.A dépend de n et de l

73

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

→ Résultats obtenus avec ces approximations

✦ E_i dépend de n et de l : les sous-couches s, p, d et f pour un même nombre quantique principal n n'ont pas la même énergie (dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des hydrogénoïdes, l'énergie était fonction de n uniquement).

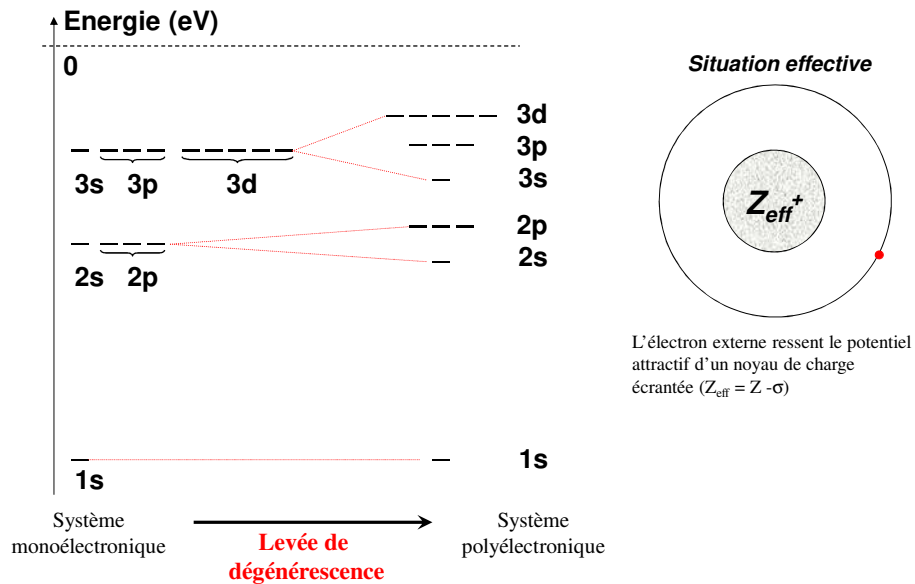
✦ A chaque électron il correspond une fonction d'onde ψ (O.A.) qui fait intervenir les mêmes nombres quantiques n, l et m_l :

- la partie angulaire $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ est identique à celle déterminée pour les hydrogénoïdes ;

- la partie radiale $R_{n,l}(r)$ est modifiée par rapport aux hydrogénoïdes pour tenir compte de la charge effective du noyau atomique (SLATER).

74

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques



72

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.2. Les règles du remplissage électronique des niveaux d'énergies

Un atome (numéro atomique Z) : Z électrons

A chaque électron \Rightarrow 4 nombres quantiques n, l, m_l et m_s

↔ Une O.A. ψ_{n,l,m_l} et une spin O.A. ψ_{n,l,m_l,m_s}

76

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome il est impossible de trouver
2 électrons qui possèdent les 4 mêmes nombres quantiques

Conséquence : Un état défini par le triplet n, l et m_l caractérise une O.A.


Dans cette O.A. 2 électrons peuvent donc prendre place :




- un électron avec $m_s = +\frac{1}{2}$
 - un électron avec $m_s = -\frac{1}{2}$
- On a 2 spin-O.A.

Ex: un électron 1s peut être décrit par $n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +1/2$
ou $n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = -1/2$

77

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

On représente schématiquement une O.A. (caractérisée par le triplet n, l, m_l par une case quantique, un carré :  pouvant contenir :

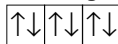
- Soit 0 électron 
- soit 1 électron célibataire : 
- soit 2 électrons appariés de spins opposés (anti-parallèles) : 

Une OA donnée (n, l et m_l donnés) ne peut décrire que 2 électrons et on a donc :

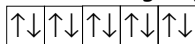
- 2 électrons max au niveau énergétique d'une sous-couche s :



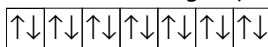
- 6 électrons max au niveau énergétique d'une sous-couche p (3OA):



- 10 électrons max au niveau énergétique d'une sous-couche d (5OA):



- 14 électrons max au niveau énergétique d'une sous-couche f (7 OA):



78

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.2.2. Le principe de stabilité et règle de Klechkowsky

Principe de stabilité

Les électrons occupent les O.A. par ordre d'énergie croissante en commençant par l'O.A. de plus basse énergie. Cela confère à l'atome le maximum de stabilité car une énergie totale minimale.

Les énergies E_i des électrons dépendent de n et de l (mais pas de m_l).

Pour une même valeur de l , E_i augmente avec n ; par exemple $E_{1s} < E_{2s}$

Pour une même valeur de n , E_i augmente avec l ; par exemple $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$



Des chevauchements interviennent à partir de **3d**, on a ainsi $E_{4s} < E_{3d}$

Règle générale :

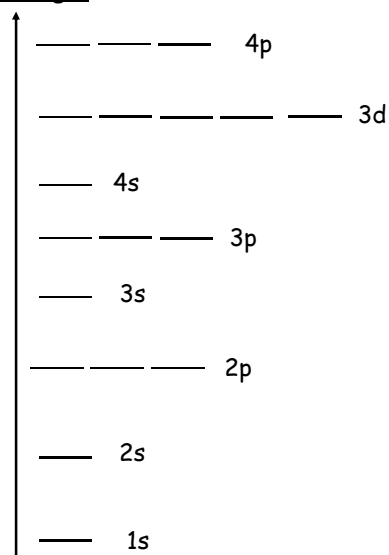
- L'ordre énergétique des orbitales correspond aux valeurs croissantes de $(n + l)$.
- Pour une même valeur de $(n + l)$, on remplit par n croissant.

→ diagramme énergétique à faire

79

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

Energie



Nombres quantiques			Sous-couche
Somme	Principal	Azimutal	
$n + \ell = 1$	$n = 1$	$\ell = 0$	1s
$n + \ell = 2$	$n = 2$	$\ell = 0$	2s
$n + \ell = 3$	$n = 2$	$\ell = 1$	2p
	$n = 3$	$\ell = 0$	3s
$n + \ell = 4$	$n = 3$	$\ell = 1$	3p
	$n = 4$	$\ell = 0$	4s
$n + \ell = 5$	$n = 3$	$\ell = 2$	3d
	$n = 4$	$\ell = 1$	4p
	$n = 5$	$\ell = 0$	5s
$n + \ell = 6$	$n = 4$	$\ell = 2$	4d
	$n = 5$	$\ell = 1$	5p
	$n = 6$	$\ell = 0$	6s
$n + \ell = 7$	$n = 4$	$\ell = 3$	4f
	$n = 5$	$\ell = 2$	5d
	$n = 6$	$\ell = 1$	6p
	$n = 7$	$\ell = 0$	7s
$n + \ell = 8$	$n = 5$	$\ell = 3$	5f
	$n = 6$	$\ell = 2$	6d
	$n = 7$	$\ell = 1$	7p
	$n = 8$	$\ell = 0$	8s

80

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

La règle graphique de **KLECHKOWSKY** permet de retenir aisément l'ordre des niveaux d'énergie

couche \ sous-couche	$\ell = 0$ s (1 OA soit 2 e ⁻ max.)	$\ell = 1$ p (3 OA soit 6 e ⁻ max.)	$\ell = 2$ d (5 OA soit 10 e ⁻ max.)	$\ell = 3$ f (7 OA soit 14 e ⁻ max.)
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	7p	7d	7f

81

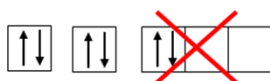
Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.2.3. Le principe de Hund

Quand on dispose de cases quantiques de même niveau d'énergie (mêmes valeurs de n et l), les électrons occupent d'abord le maximum de cases quantiques avec des électrons de spins parallèles (*spin up*), le cas échéant on ajoute des électrons avec des spins opposés (*spin down*) dans les cases simplement occupées.

Exemple du carbone (Z =6)

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



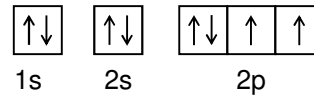
82

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

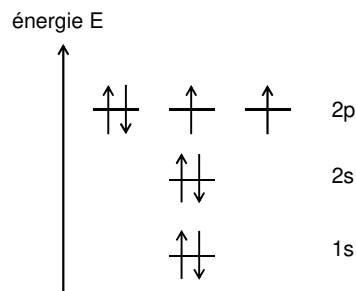
Les orbitales atomiques peuvent donc être représentées sous deux formes :

Exemple de l'oxygène ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$

(1) Sous forme de cases quantiques
(1 case = 1 OA)



(2) Sous forme de tirets dans un diagramme d'énergie
(1 tiret = 1 OA)



83

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

IV.3. La configuration électronique des atomes

Structure électronique de l'atome:

→ répartition des électrons dans les différentes O.A. (cases quantiques)

Configuration électronique: une fois le remplissage accompli selon la règle de Klechkowsky, on présente la répartition dans l'ordre des n croissants

exemple: le Vanadium $Z = 23$

le remplissage donne : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

la configuration électronique s'écrit: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

Exception de remplissage:

$(n-1)d^4 ns^2 \rightarrow (n-1)d^5 ns^1$
 $(n-1)d^9 ns^2 \rightarrow (n-1)d^{10} ns^1$

Une sous-couche d à moitié remplie ($5e^-$)
ou totalement remplie ($10e^-$) est beaucoup plus stable

exemple: le Cuivre $Z = 29$

remplissage : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

configuration électronique :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

84

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

Electrons de valence / électrons de cœur

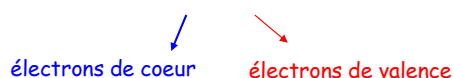
Les **électrons de valence** sont ceux dont le nombre quantique principal n est le plus élevé + ceux qui appartiennent à des sous couches en cours de remplissage

Electrons de valence = électrons des couches externes

Electrons de cœur = électrons des couches internes

Exemple: carbone $Z = 6$

configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^2$


électrons de cœur électrons de valence

Les électrons de valence sont moins liés au noyau que les électrons de cœur
→ Les propriétés chimiques d'un élément sont très souvent liées aux électrons de valence

On se contente d'écrire la configuration électronique des électrons de valence

Exemple: Na $Z = 11 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ s'écrit (Ne) $3s^1$

(Ne) : configuration électronique du Néon $1s^2 2s^2 2p^6$

85

Chap. IV : Les atomes polyélectroniques

Points essentiels (chapitre III et IV):

- Modèle quantique de l'atome : probabilité de présence électronique, notion d'orbitales atomiques.
- Comprendre le principe d'incertitude d'Heisenberg et la notion de dualité onde-corpuscule de De Broglie.
- Connaître les quatre nombres quantiques et leurs conditions mathématiques d'existence.
- Écrire une configuration électronique et représenter les orbitales atomiques sous forme de cases quantiques en respectant 3 règles : règle de Pauli, principe de stabilité (règle de Klechkowski) et règle de Hund.
- Représenter graphiquement les orbitales atomiques s et p.

86

→ Quelques exercices d'application...