

CQ1 – Description quantique de l'atome

1. Fonction d'onde électronique

1.1. Ordres de grandeurs

1.2. Quantification

1.3. Densité électronique

2. Atome d'hydrogène

2.1. Orbitales atomiques et nombres quantiques

2.2. Représentations graphiques et extension spatiale

2.3. Énergie et spatialité

2.4. Ions hydrogénoïdes

3. Atomes polyélectroniques

3.1. Charge nucléaire effective

3.2. Configuration électronique

3.2.1. Principe de Pauli

3.2.2. Règle de Klechkovski

3.2.3. Règle de Hund

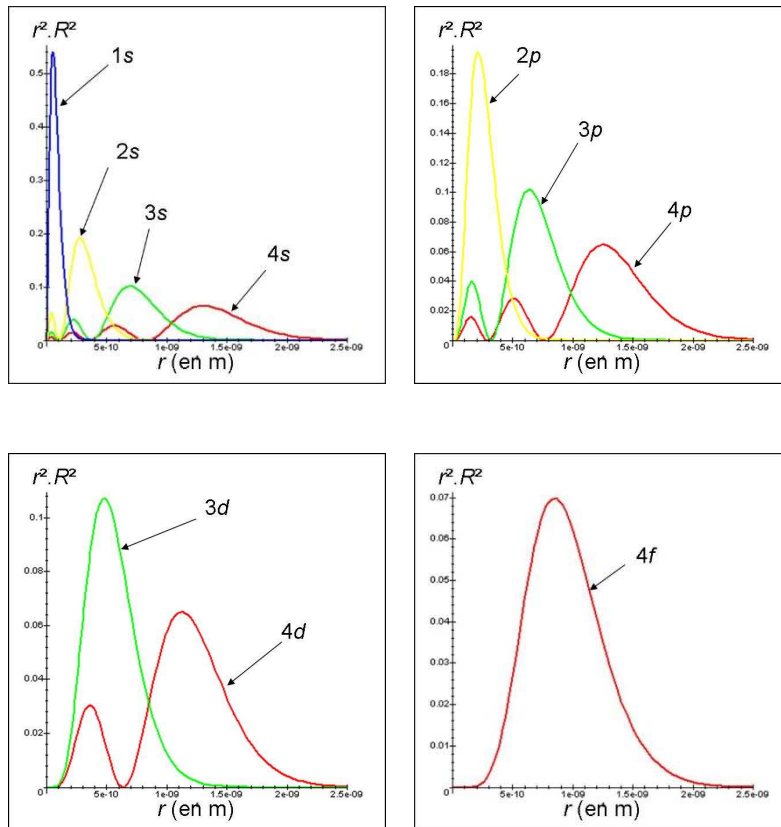
3.2.4. Cas des ions

3.2.5. Electrons de cœur et électrons de valence

3.3. Classification périodique des éléments et configuration

3.4. Extension spatiale et électronégativité

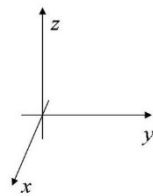
3.5. Densité électronique et interaction de London



Une idée de la probabilité de trouver de la matière à une distance r du noyau pour les premières orbitales de l'atome d'hydrogène regroupées par type s , p , d et f .



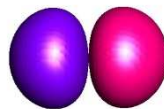
Orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.



2s



2p_x

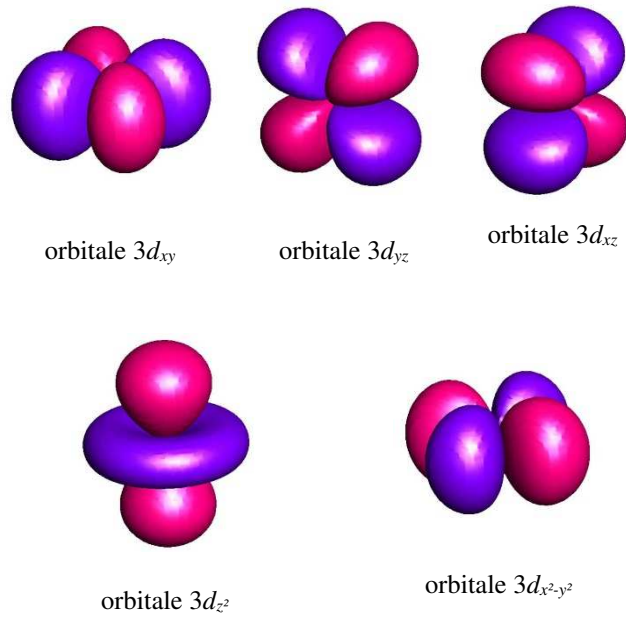


2p_y

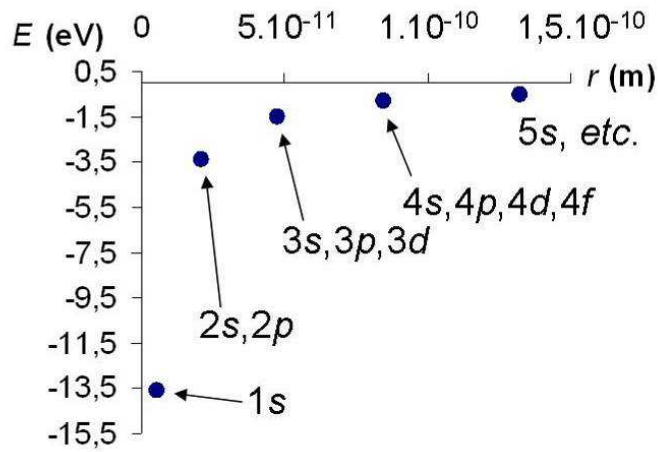


2p_z

Orbitales 2s et 2p de l'atome d'hydrogène (à la même échelle que l'orbitale 1s précédente) : surfaces iso-densité



Orbitales $3d$ de l'atome d'hydrogène (échelle réduite par rapport aux précédentes) :
surfaces iso-densité



Énergie des orbitales de l'atome d'hydrogène en fonction de leur rayon ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

Le spin

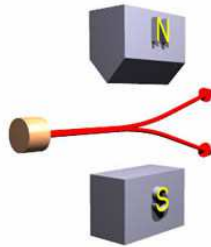
Nécessité expérimentale : expérience de Stern et Gerlach

En 1920, Otto Stern et Walther Gerlach ont mis au point un dispositif de déviation d'un jet d'atome d'argent par un champ magnétique.

NB : Le moment magnétique est relié au moment cinétique. Le moment magnétique est relié au moment cinétique par l'expression :

$$\vec{\mu} = \gamma_e \vec{\sigma} \text{ avec } \gamma_e = -e/(2m_e) \text{ appelé rapport gyromagnétique de l'électron.}$$

Pour l'atome d'argent, il n'existe pas de moment magnétique issu de gravitation des électrons autour du noyau car tout se passe comme s'il ne possédait qu'un seul électron dans une orbitale 5s (on verra pourquoi plus tard) pour laquelle $m_l = 0$. On s'attend à ce qu'il n'y ait pas de déviation du jet atomique. Or on observe le phénomène une séparation du jet en deux sous parties :



On en conclut que l'électron possède un moment magnétique indépendamment de son moment cinétique classique.

Spin d'une particule

Le modèle que constitue l'équation de Schrödinger ne fait pas apparaître le moment magnétique observé dans l'expérience de Stern et Gerlach. Il faut pour cela être plus fin dans la modélisation quantique de l'atome. Paul Dirac a proposé un modèle qui rend compte des observations. Il ressort de son modèle une grandeur nouvelle, intrinsèque aux particules : le *moment cinétique de spin*. Le moment cinétique de spin est une grandeur vectorielle homogène à un moment cinétique comme son nom l'indique mais n'est pas dû à une rotation de la particule contrairement au moment cinétique classique. À ce moment cinétique, on peut associer un moment magnétique qui permet d'expliquer l'observation de Stern et Gerlach :

$$\vec{\mu}_s = g\gamma_e \vec{S} \text{ avec } g \text{ le facteur de Landé } (\approx 2)$$

Comme la plupart des grandeurs associées aux particules, le spin est quantifié. Ceci apparaît dans le fait qu'on n'observe que deux faisceaux à la sortie de l'aimant et non pas un étalement continu du faisceau incident.

On peut associer au moment cinétique de spin un nombre quantique, le *spin*, noté s , de sorte que le module du moment cinétique de spin soit quantifié selon l'expression :

$$|S| = (s(s+1))^{1/2} \hbar$$

La composante verticale du moment cinétique de spin est également quantifiée :

$$S_z = m_s \hbar \text{ avec } m_s \text{ le nombre quantique magnétique de spin.}$$

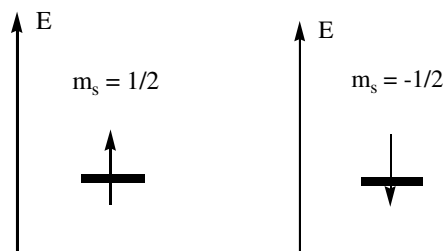
Pour le proton et l'électron, s ne peut prendre que la valeur $1/2$. La valeur de m_s est comprise entre $-s$ et $+s$. Pour l'électron, on a donc deux possibilités : $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$. On retrouve que l'électron ne peut prendre que deux valeurs de la composante du moment cinétique de spin selon l'axe vertical, qu'il n'y a

donc que deux possibilités pour la composante verticale de son moment magnétique, d'où les deux faisceaux en sortie de l'aimant dans l'expérience de Stern et Gerlach.

Spin de l'électron et fonction d'onde

Dans la mesure où le spin de l'électron est toujours le même, on ne le précise pas. En revanche, pour caractériser complètement un électron dans un atome, il faut préciser la valeur de m_s . On regroupe donc les quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s). La donnée de ces quatre nombres définit une *spinorbitale*.

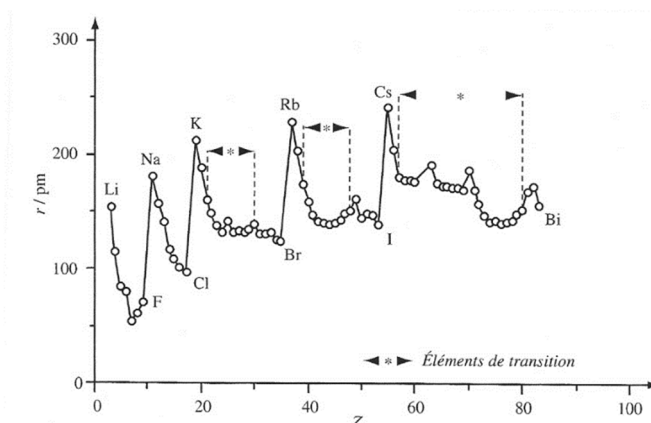
Deux spinorbitales qui ne diffèrent que par la valeur de m_s sont dégénérées. Quand un électron occupe une spinorbitale, on représente la valeur de m_s sur les diagrammes énergétiques par une flèche vers le haut si $m_s = 1/2$ et par une flèche vers le bas si $m_s = -1/2$.



Le spin de l'électron n'affecte pas la distribution spatiale de l'orbitale atomique qu'il occupe dans le cadre des approximations développées ici.

- ~~1s~~
- ~~2s 2p~~
- ~~3s 3p 3d~~
- ~~4s 4p 4d 4f~~
- ~~5s 5p 5d 5f ...~~
- ~~6s 6p 6d~~

Règle de Klechkovski : approche graphique



Évolution du rayon atomique dans la classification périodique

Éléments chimiques en 1869 et tentatives de classification

Avant la découverte des éléments constitutifs des atomes, ceux-ci ont été classés par propriétés analogues. La découverte de nouveaux atomes balayait les premières idées de rationalisation de ces classements.

En 1860, Stanislas Cannizzaro était en mesure de connaître la masse d'une soixantaine d'atomes. Il en a découlé de nombreux classements ayant pour paramètre d'ordre la masse. Plusieurs chimistes ont alors remarqué que les atomes de propriétés analogues sont disposés de façon régulière quand on classe les atomes par masse croissante : c'est le début de la *périodicité*.

Classification de Mendeleïev

La classification de Dmitri Mendeleïev est dans la droite ligne de celles qui l'ont précédée. Après un examen minutieux des propriétés des atomes et des matériaux qui en résultent, le classement par masse croissante de Mendeleïev s'est fait selon des lignes et des colonnes regroupant les atomes selon leurs propriétés et faisant apparaître la périodicité.

Jusque là, rien de très nouveau par rapport au travail de ses prédécesseurs. Mais Mendeleïev a laissé des cases vides dans sa classification : il manquait des atomes dont il a prédit plusieurs propriétés (gallium, germanium, scandium).

Il a également inversé des atomes malgré l'ordre de leur masse pour respecter la périodicité des propriétés (tellure et iode).

REIHEN	GRUPPE I — R ₂ O	GRUPPE II — RO	GRUPPE III — R ₂ O ₃	GRUPPE IV RH ₄ RO ₂	GRUPPE V RH ₃ R ₂ O ₅	GRUPPE VI RH ₂ RO ₃	GRUPPE VII RH R ₂ O ₇	GRUPPE VIII — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	? Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138	? Ce = 140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	—
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	—

Mendeleïev – classification dans la présentation des *Annalen der Chemie und Pharmazie*, 1872

Du vivant de Mendeleïev, plusieurs atomes dont il avait prévu l'existence ont été découverts et les propriétés prédites se sont avérées exactes. Ceci explique le grand succès qu'a connu cette classification périodique des éléments.

Toutefois, Mendeleïev n'a pas tout prévu. Les gaz nobles, inertes chimiquement et non encore découverts à l'époque n'avaient pas leur place dans la classification de Mendeleïev : ces atomes, peu réactifs n'avaient aucune raison d'apparaître dans un système fondé sur les propriétés d'association des atomes entre eux.

Pour la curiosité :

Opérateur hamiltonien modèle pour un atome à N électron :

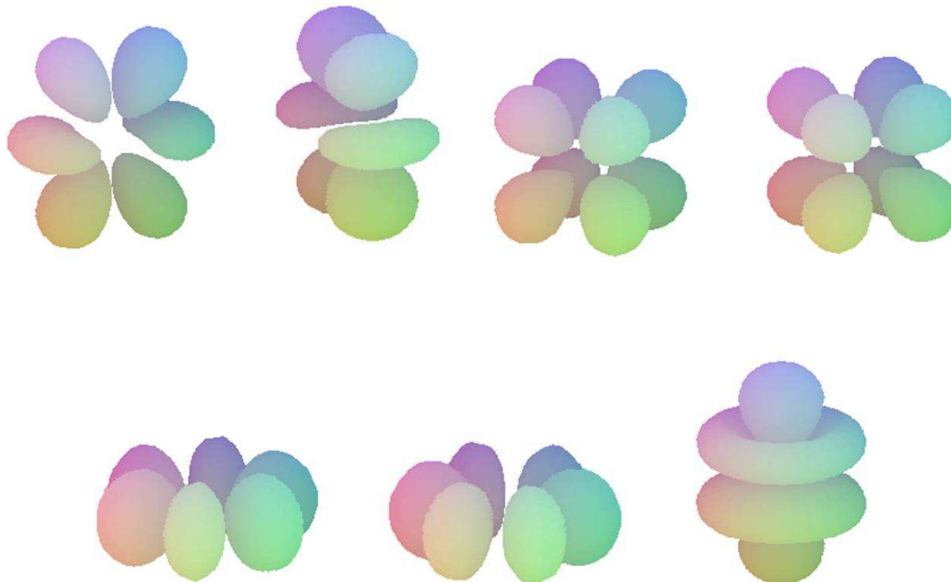
$$H = \underbrace{\frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{z_M}{r_{iM}}}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{répulsion interélectronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi_i \cdot l_i \cdot s_i}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

La fonction d'onde électronique totale φ vérifie $H\varphi = E\varphi$ avec E l'énergie électronique totale.

Dans l'approximation orbitalaire, on décompose φ comme un produit antisymétrique de fonctions mono-électroniques (pour respecter le principe de Pauli), chacune étant le produit d'une orbitale atomique et d'une fonction de spin : $X_i = \chi_i \cdot s_i$

$$\varphi(1, \dots, N) = \begin{vmatrix} X_1(1) & X_1(2) & \dots & X_1(N) \\ X_2(1) & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ X_N(1) & X_N(2) & \dots & X_N(N) \end{vmatrix}$$

Orbitales de type f :



Expressions des parties radiales des orbitales atomiques de l'hydrogène :

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$

Expressions de quelques orbitales atomiques de l'hydrogène :

$$np_z = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n1} \cos \theta$$

$$nd_{z^2} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} R_{n2}$$

$$np_x = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n1} \sin \theta \cos \phi$$

$$nd_{x^2-y^2} = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} R_{n2}$$

$$np_y = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n1} \sin \theta \sin \phi$$

$$nd_{xy} = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{xy}{r^2} R_{n2}$$

(expressions analogues pour nd_{xz} et nd_{yz})