

Chimie quantique

Chapitre 1 : Modèle quantique de l'atome

Savoir	Savoir faire
Description quantique de l'atome	Ecrire la configuration d'un atome ou d'un ion
Orbitales atomiques : représentations des orbitales s, p et d	Représenter les orbitales atomiques s, p et d
Modèle de Slater	Déterminer la charge effective d'un atome
Classification périodique	Justifier l'évolution des propriétés atomiques dans la classification : rayon, électronégativité, polarisabilité,

Introduction

Les orbitales atomiques sont des outils indispensables pour les chimistes car elles décrivent l'état quantique d'un électron. On associe à chaque orbitale atomique une forme et une énergie permettant ainsi de répondre aux deux questions absolument cruciales :

- Où ai-je une chance de trouver l'électron autour d'un atome ?
- Quelle est son énergie ?

I) Description quantique de l'atome d'hydrogène

1) Généralités

La mécanique classique ne peut s'appliquer aux particules comme les électrons → **il est impossible de localiser avec précision le position de l'électron autour du noyau.**

On traite alors la particule comme une onde, dont l'expression du carré du module aura une signification physique: elle donnera la **densité de probabilité de présence.**

2) Les nombres quantiques

Les nombres quantiques sont des ensembles de nombres définissant l'état quantique d'un électron. On les retrouve dans les expressions des fonctions d'onde (ou orbitales atomiques) définissant la « position » de l'électron autour du noyau. Ce sont des nombres entiers ou demi-entiers, de sorte que les grandeurs observables correspondantes sont quantifiées

a) Le nombre quantique principal n

Le nombre quantique principal **n** est un entier strictement positif. Il est utilisé notamment dans l'expression des niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'hydrogène :

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

Conversion :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Diagramme d'énergie électronique de l'atome H :

b) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l

Le nombre quantique secondaire décrit le moment angulaire (grandeur physique) orbital de chaque électron.

Il va définir la forme des orbitales atomiques. **Il prend des valeurs entières positives, comprises entre 0 et $n-1$.**

On fait en général correspondre une lettre à chaque valeur de l :

Nombre quantique l	0	1	2	3
Lettre associée	s	p	d	f

c) Nombre quantique magnétique m_l

Le nombre quantique magnétique, noté m_l , correspond à la projection du moment angulaire orbital de l'électron sur un axe. Il peut prendre des **valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$.**

Il apparaît sous l'effet d'un champ magnétique extérieur.

d) Exemples d'orbitales atomiques

On va utiliser les trois nombres quantiques vus précédemment :

Nombres quantiques	n	l	m_l
Valeurs	Entiers non nuls	Entre 0 et n-1	Entre -l et +l

On pourra ainsi identifier les différentes orbitales atomiques en les nommant avec les nombres quantiques n et l (le nombre quantique m_l sert lui à les dénombrer) :

orbitale : n « lettre associée à l »

Exemple : 4s, 3d, 2p, 1s, etc....

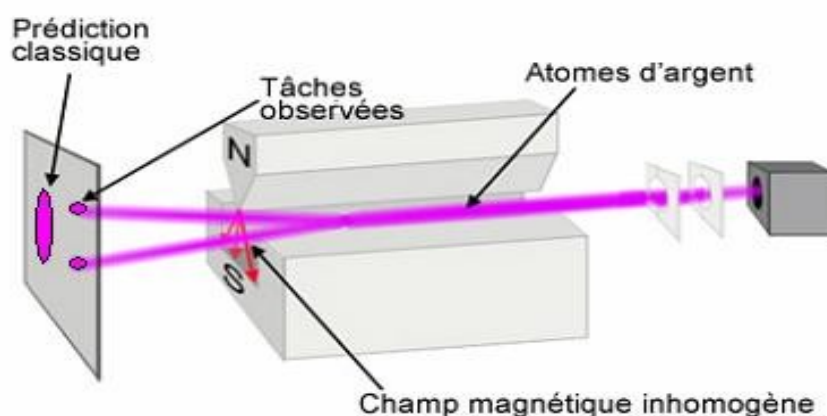
Pour n = 3 :

3) Le spin m_s

Ce nombre a été introduit pour expliquer certaines propriétés des atomes que ne pouvaient expliquer les 3 autres nombres quantiques.

Le spin caractérise le moment cinétique intrinsèque de l'électron. Le nombre de spin m_s correspond à la projection du spin sur un axe et peut prendre deux valeurs : **+1/2 ou -1/2**.

Expérience de Stern et Gerlach (1922) :



Les atomes d'argent possèdent un électron dans l'orbitale 5s.

4) Comment établir une configuration électronique ?

Le principe de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.
Conséquence → Une OA ne peut comporter que deux électrons au maximum.

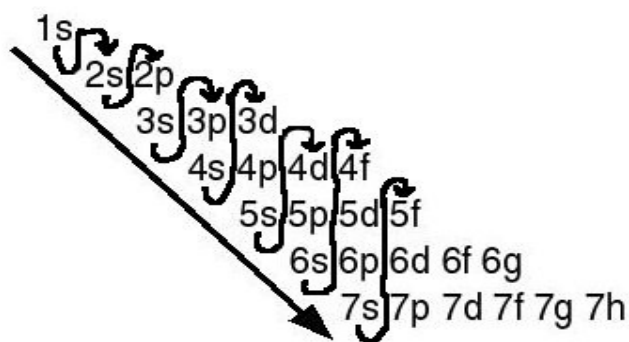
Exemple :

- Orbitale 1s :
- Orbitale 2p :

La règle de Klechkowski

Les OA se remplissent dans l'ordre croissant de $n + l$ et, en cas d'égalité, par ordre croissant de n .

Tracé du diagramme $n = f(l)$:



Configuration électronique : il s'agit de la répartition des électrons au sein d'un atome. Elle est indiquée en notant l'atome concerné entre crochets. On remplit les orbitales en suivant la règle de Klechkowski. On fait bien attention à respecter le principe de Pauli en plaçant au maximum :

Orbitale	s	p	d	f
Nombre d'électrons	2	6	10	14

Exemples :

- Atome ${}_1\text{H}$:
- Atome ${}_6\text{C}$:
- Atome ${}_{13}\text{Al}$:
- Atome ${}_{37}\text{Rb}$:

Attention : il existe des exceptions à la règle de remplissage des orbitales. En effet les orbitales atomiques complètement ou à demi-remplies présentent une stabilité particulière.

Exemples :

- Atome ${}_{24}\text{Cr}$:
- Atome ${}_{29}\text{Cu}$:

La règle de Hund

Lorsque plusieurs OA de même énergie sont disponibles, les électrons occupent d'abord le maximum d'OA avec leurs spins parallèles avant de s'apparier.

On représente alors les OA par des traits (ou des cases) et les électrons par des flèches (vers le haut ou le bas).

Exemples :

- Atome ${}_7\text{N}$:
- Atome ${}_{22}\text{Ti}$:

5) Les électrons de cœur et de valence

Les **électrons de valence** sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé ou ceux qui appartiennent à des orbitales en cours de remplissage.

Les autres électrons sont alors appelés **électrons de cœur**.

Exemples :

- Atome ${}_2\text{He}$:
- Atome ${}_8\text{O}$:
- Atome ${}_{26}\text{Fe}$:
- Atome ${}_{30}\text{Zn}$:

6) Configurations électroniques des ions

On commence par étudier la configuration électronique de l'atome avant de rajouter des électrons dans le cas d'un anion ou d'en enlever dans le cas d'un cation.

Dans le cas d'un cation, on commence par enlever les électrons de valence de nombre quantique principal le plus élevé.

Exemples :

- Ion chlorure ${}_{17}\text{Cl}^-$:
- Ion sodium ${}_{11}\text{Na}^+$:
- Ion fer ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$:

II) Fonctions d'onde et orbitales atomiques

1) Description probabiliste de l'atome d'hydrogène

a) Orbitales atomiques

En mécanique quantique, une **orbitale atomique** est une fonction mathématique qui décrit le comportement ondulatoire d'un **électron** dans un atome. Cette fonction donne la probabilité de présence d'un électron d'un atome dans une région donnée de cet atome.

b) Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été établie sous sa forme primitive en 1926 par Erwin Schrödinger. Appliquée à une particule dans un champ, elle est très proche d'une équation d'onde dans l'espace et le temps, d'où parfois le nom de mécanique ondulatoire pour cette forme particulière et restreinte de mécanique quantique.

Pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est possible. Elle permet d'en déduire les orbitales atomiques et les énergies associées.

2) Etude des fonctions d'onde

a) Expression

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{n,|m_l|}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

b) Exemples

Type d'O.A.	Partie radiale $R_{n,l}(r)$
1s	$R_{1,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} 2 \exp(-\omega/2)$
2s	$R_{2,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{2}) (2 - \omega) \exp(-\omega/2)$
2p	$R_{2,1}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{6}) \omega \exp(-\omega/2)$
3s	$R_{3,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{3}) (6 - 6\omega + \omega^2) \exp(-\omega/2)$
3p	$R_{3,1}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{6}) (4 - \omega) \omega \exp(-\omega/2)$
3d	$R_{3,2}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{30}) \omega^2 \exp(-\omega/2)$

où $\omega = 2Zr/na_0$; $a_0 = 52,92$ pm et Z est le numéro atomique

l	m_l	Partie angulaire $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
0	0	$1/(2\sqrt{\pi})$
1	0	$(1/2)\sqrt{3/\pi} \cos \theta$
1	± 1	$\pm (1/2)\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$(1/4)\sqrt{5/\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\pm (1/2)\sqrt{15/2\pi} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$(1/4)\sqrt{15/2\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

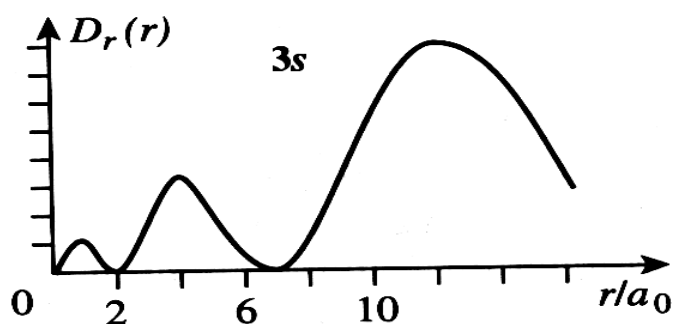
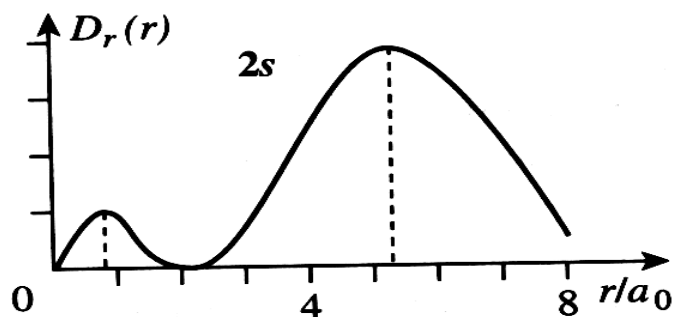
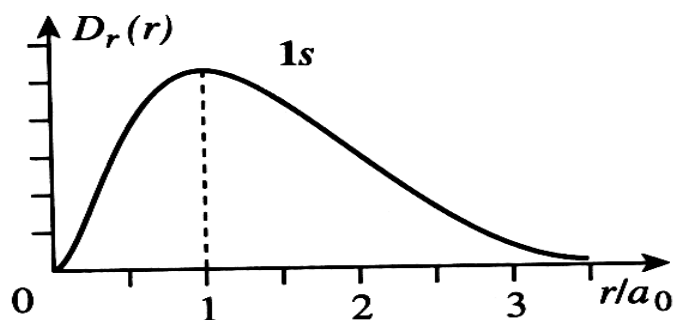
3) Densité radiale de probabilité de présence

La densité radiale de probabilité de présence est définie par :

$$D_r(r) = R^2(r) \cdot r^2$$

Elle permet de définir le **rayon atomique** : il s'agit de la plus grande valeur de r pour laquelle la densité radiale de probabilité $D(r)$ est maximale :

Exemples :

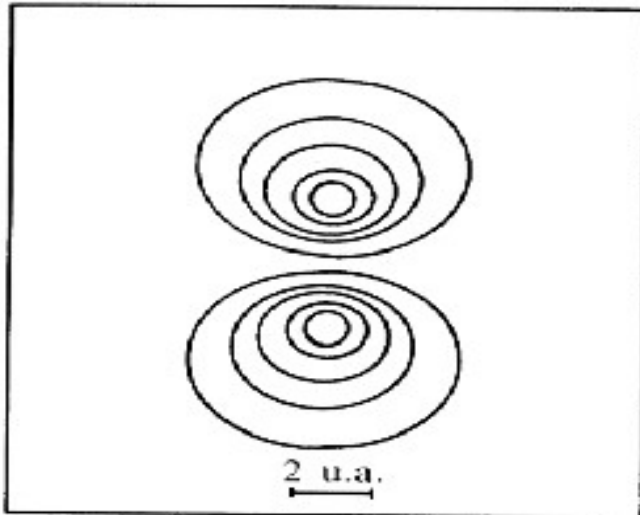


4) Surfaces d'isodensité

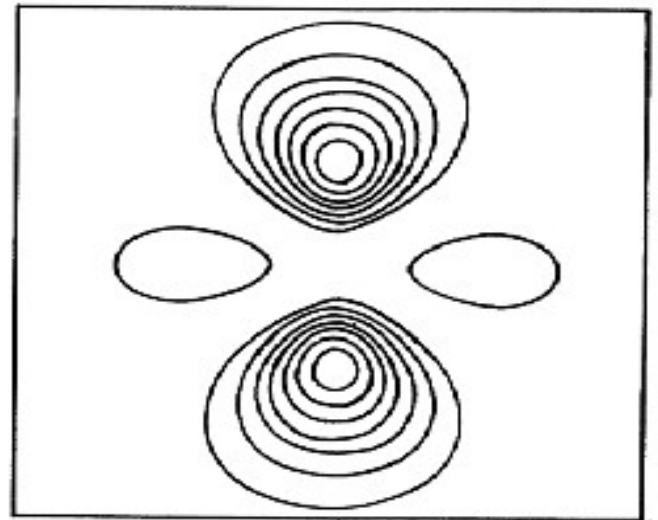
L'ensemble des points de l'espace où Ψ^2 prend une valeur constante est une surface appelée **surface d'isodensité**.

Orbitales s :

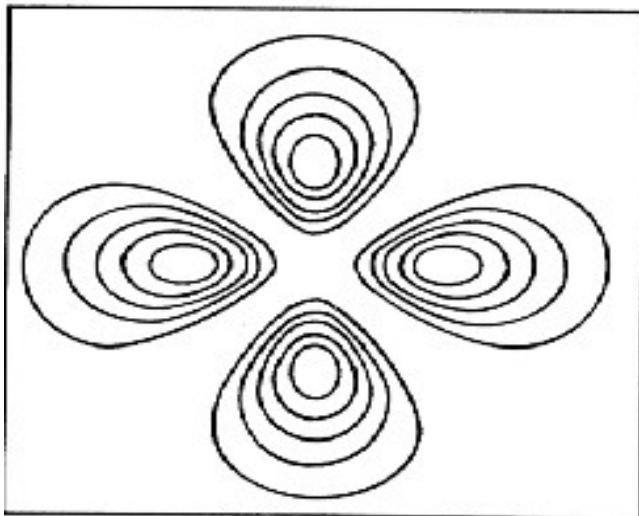
Autres orbitales :



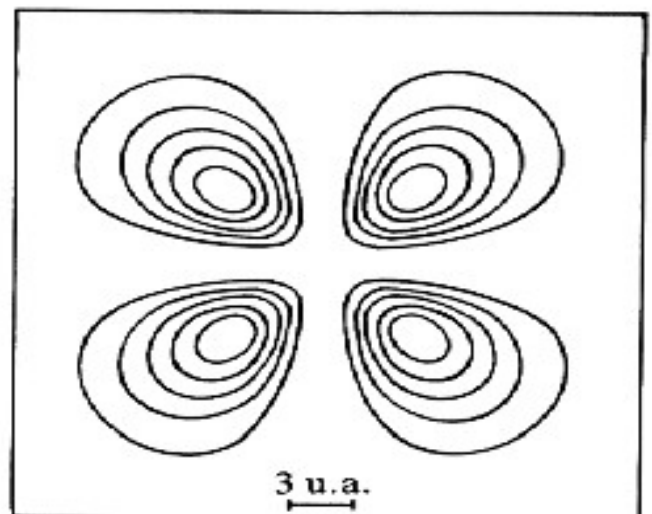
a



b



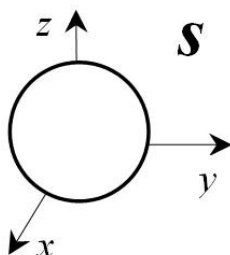
c



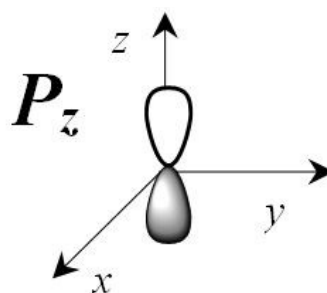
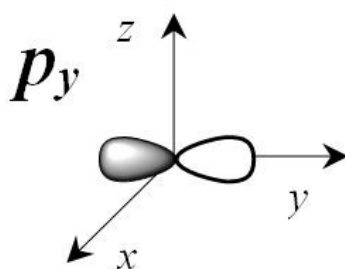
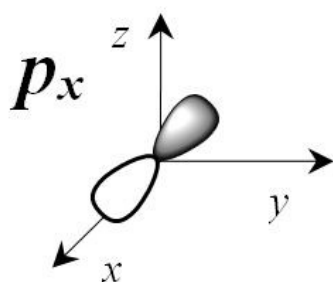
d

Représentation des différentes orbitales

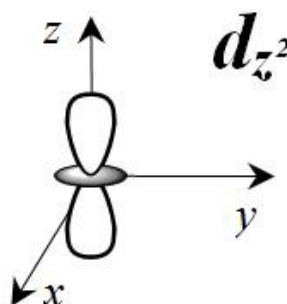
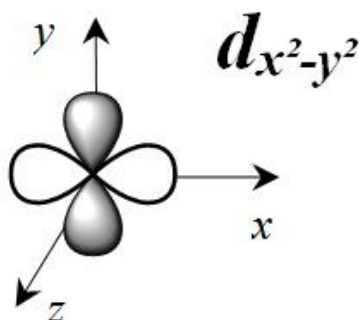
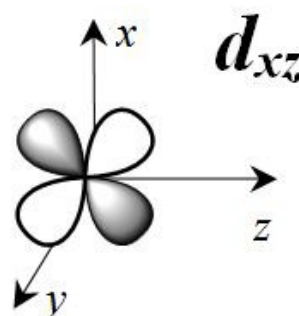
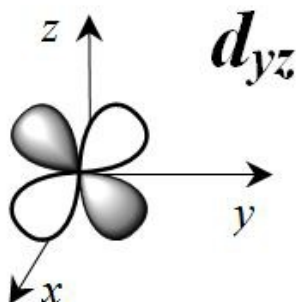
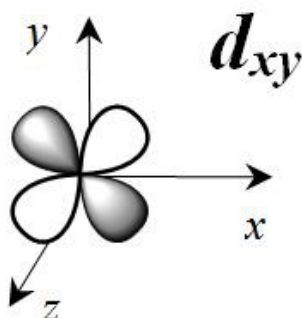
- Les orbitales atomiques de type s sont à symétrie sphérique :



- Les orbitales atomiques de type p sont à symétrie axiale :



- Les orbitales atomiques de type d sont représentées ci-dessous :



III) Les atomes polyélectroniques

1) Notion de constante d'écran

Dans un atome de numéro atomique Z , l'effet sur un électron donné de la présence des $Z-1$ autres électrons est traduit par une charge ponctuelle fictive Z^* , placée sur le noyau.

L'électron soumis à un écran global σ est décrit comme s'il s'agissait d'un électron hydrogénoïde soumis à un noyau de numéro atomique effectif :

La constante d'écran est la somme des constantes d'écran individuelles des électrons qui contribuent à cet écran.

Effet d'écran d'un électron de type j sur un électron de type i :

$i \downarrow \quad j \rightarrow$	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p$	$3d$	$4s, 4p$	$4d$
$1s$	0,31	0	0	0	0	0
$2s, 2p$	0,85	0,35	0	0	0	0
$3s, 3p$	1	0,85	0,35	0	0	0
$3d$	1	1	1	0,35	0	0
$4s, 4p$	1	1	0,85	0,85	0,35	0
$4d$	1	1	1	1	1	0,35

Exemples :

- Constante d'écran des électrons de valence de l'atome de carbone

- Constante d'écran des électrons de valence de l'atome de silicium

2) Aspect énergétique

L'expression de l'énergie d'un électron varie est dans le cas général :

$$E_{n,l} = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 \text{ (en eV)}$$

où Z^* est la charge effective et n^* le nombre quantique effectif.

nombre quantique n	1	2	3	4	5	6
nombre quantique effectif n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Remarques :

- L'énergie dépend des nombres quantiques n (dans l'expression générale) et l (à cause de Z^*).
- On retrouve l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène en prenant $Z^* = 1$.

Calcul d'une énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron :



Prenons le cas de l'atome de silicium :

Remarque : $EI(\text{exp}) = 8,2 \text{ eV}$

3) Rayon atomique

Le modèle de Slater pour la partie radiale s'exprime :

$$R_{n,l}(r) = A \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-Z^* \cdot r}{n \cdot a_0}\right)$$

avec $a_0 = 53 \text{ pm}$.

Par définition du rayon atomique :

On en déduit le rayon atomique :

Les familles

Les **familles** correspondent aux différentes colonnes de classification périodique. Les éléments appartenant à la même colonne ont tous la même structure électronique de valence. Ils auront ainsi les mêmes propriétés physico-chimiques.

Quelques familles sont particulièrement importantes :

- La famille des **alcalins**
- La famille des **alcalino-terreux**
- La famille des **halogènes**
- La famille des **gaz nobles (rares)**

Les périodes

Les **périodes** correspondent aux différentes lignes de la classification périodique.

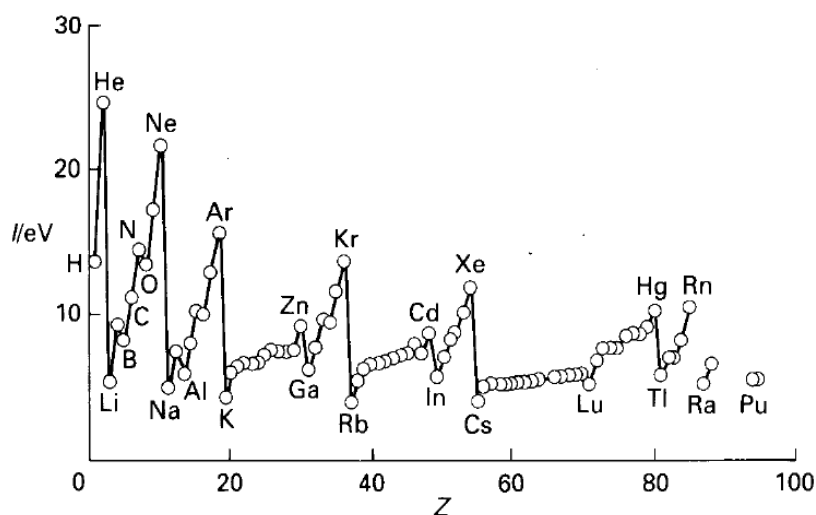
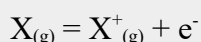
Le programme demande d'apprendre les trois premières lignes....d'où les phrases suivantes :

- 1ère ligne : H – He
- 2ème ligne : Lili Beaucoup But Chez Notre Oncle Fernand Nestor
- 3ème ligne : Napoléon Mangea Allégrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent.

3) Périodicité des propriétés atomiques

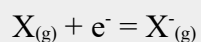
a) Énergie d'ionisation

Définition : L'énergie de première ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher à l'état gazeux un premier électron de l'atome considéré.



b) Affinité électronique

Définition : L'énergie d'attachement électronique est l'énergie nécessaire pour fixer à l'état gazeux un électron à l'atome considéré.



Cette énergie E_{att} est souvent négative. On va donc définir l'affinité électronique qui est l'opposé de l'énergie d'attachement : **$AE = -E_{\text{att}}$** .

Electron affinities of the main-group elements (in electronvolts*)							
H 0.754							He - 0.5
Li 0.618	Be - 0.5	B 0.277	C 1.263	N - 0.07	O 1.461 - 8.75	F 3.399	Ne - 1.2
Na 0.548	Mg - 0.4	Al 0.441	Si 1.385	P 0.747	S 2.077 - 5.51	Cl 3.617	Ar - 1.0
K 0.502	Ca - 0.3	Ga 0.30	Ge 1.2	As 0.81	Se 2.021	Br 3.365	Kr - 1.0
Rb 0.486	Sr - 0.3	In 0.3	Sn 1.2	Sb 1.07	Te 1.971	I 3.059	Xe - 0.8

c) Electronégativité

Définition : L'électronégativité notée χ est une grandeur définie arbitrairement et qui cherche à traduire qualitativement la capacité d'un élément à attirer les électrons.

Plusieurs échelles d'électronégativité existent :

- celle de **Mulliken** basée sur les propriétés atomiques :

$$\chi^M = k_M \frac{EI + AE}{2},$$

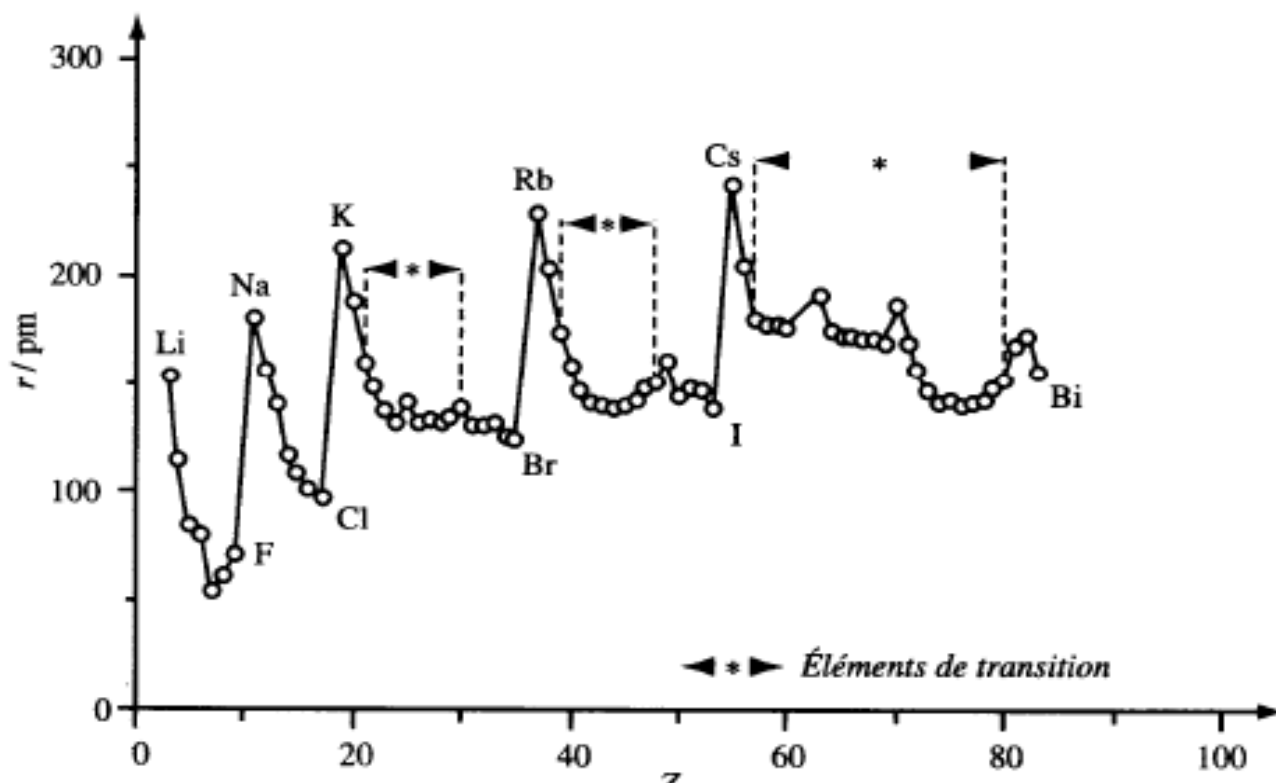
où k_M est une constante s'exprimant en eV⁻¹ (car l'électronégativité est sans dimensions)

- celle de **Pauling** est basée sur les énergies de liaison.

Pauling (<i>italics</i>) and Mulliken electronegativities							
H							He
<i>2.20</i>							
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
<i>0.98</i>	<i>1.57</i>	<i>2.04</i>	<i>2.55</i>	<i>3.04</i>	<i>3.44</i>	<i>3.98</i>	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<i>0.93</i>	<i>1.31</i>	<i>1.61</i>	<i>1.90</i>	<i>2.19</i>	<i>2.58</i>	<i>3.16</i>	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
<i>0.82</i>	<i>1.00</i>	<i>1.81</i>	<i>2.01</i>	<i>2.18</i>	<i>2.55</i>	<i>2.96</i>	<i>3.0</i>
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
<i>0.82</i>	<i>0.95</i>	<i>1.78</i>	<i>1.96</i>	<i>2.05</i>	<i>2.10</i>	<i>2.66</i>	<i>2.6</i>
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
<i>0.79</i>	<i>0.89</i>	<i>2.04</i>	<i>2.33</i>	<i>2.02</i>			

d) Rayon atomique

On appelle **rayon atomique** le rayon de l'orbitale atomique de valence la plus externe.



e) Conséquences sur la réactivité

Il y a deux conséquences importantes sur les propriétés des atomes :

- Plus le rayon atomique augmente, plus l'atome est **polarisable**.
- Plus l'énergie associée à une orbitale atomique est basse, plus l'atome est **électronégatif**.