

MODÈLE BASE SUR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

L'électron c'est une particule élémentaire et très rapide => nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

HYPOTHÈSE DE BROGLIE :

Postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. A toute particule en mouvement, en particulier l'e⁻ doit être associée une onde appelée onde – pilote.

$$\lambda = h/m_e \cdot V \dots \dots \dots (1)$$

PRINCIPE D'INCERTITUDE D'HEISENBERG :

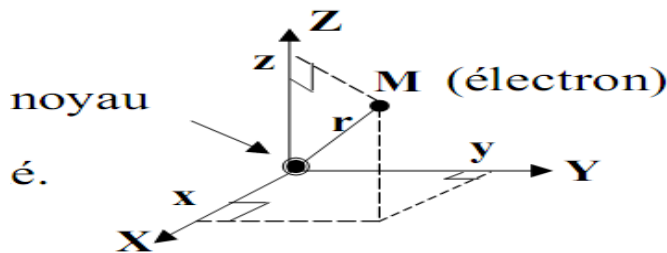
Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule :

$$\Delta P_x = m \cdot \Delta v_x \dots \dots \dots (2) \qquad \text{Il s'écrit :}$$

$$\Delta (mv) \cdot \Delta x \geq h \Rightarrow m (\Delta v) \cdot \Delta x \geq h \text{ avec } h = h/2\pi \dots \dots \dots (3)$$

FONCTION D'ONDE

Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée fonction d'état (d'onde). Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point M (x, y, z) de l'espace à un instant t. Elle est notée $\psi(x, y, z, t)$. C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique, il représente la densité de probabilité de présence de la particule.



Probabilité de présence :

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M (x, y, z) s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 dV \dots \dots \dots (4)$$

La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int \psi^2 dV = 1$$

EQUATION DE SCHRÖDINGER

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(t, z, y, x)$ est une solution de l'équation suivante :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_P \psi = E \psi \dots\dots\dots(5)$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m est la masse de la particule et $E_P = -Z k e^2/r$ son énergie potentiel. Cette équation traduit, la conservation de l'énergie total E . si on note :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_P \equiv \text{Hamiltonien}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H \psi = E \psi \dots\dots\dots(6)$

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique. Dans cette équation les inconnus sont E et $\Psi(x)$.

Les nombres quantiques

a) Le nombre quantique principal : n

n est l'entier qui est lié au niveau énergétique de l'O.A. Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, il permet de calculer les niveaux d'énergie E_n (voir cours précédent).

$n > 0$ ($n \in \mathbb{N}^*$) $\leftrightarrow n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (K, L, M, N, O, ...). n détermine la couche et intervient uniquement dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais il ne donne pas sa forme.

b) Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) : ℓ

ℓ est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital $\|\vec{\ell}\|$ de l'électron en rotation autour du noyau :

$$\|\vec{\ell}\| = \|\vec{r} \wedge m_e \vec{v}\| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi}$$

ℓ est un nombre entier positif, strictement plus petit que n , ($\ell < n$) et ses valeurs sont comprises entre 0 et $n-1 \Rightarrow \ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell < n$ soit n valeurs différentes

Comme ℓ intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

Comme ℓ intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

Valeurs de ℓ	0	1	2	3	4
Sous-couches associée	s	p	d	f	g

Ainsi : $n = 1, \ell = 0$, il existe donc une seule sous-couche s.

$n = 2, \ell = 0$ et 1 , il existe donc 2 sous-couches s et p.

$n = 3, \ell = 0, 1$ et 2 , il existe donc 3 sous-couches s, p et d

c) Le nombre quantique tertiaire (ou magnétique) : m_ℓ

m_ℓ est lié à la quantification de la projection ℓ_z du moment cinétique orbital de l'électron sur la direction du champ magnétique appliqué selon la direction Oz :

$$\ell_z = m_\ell \frac{h}{2\pi}$$

m_ℓ est un entier positif et négatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$. Il peut prendre $2\ell + 1$ valeurs.

$$\Rightarrow m_\ell \in \mathbb{Z} \text{ et } -\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

Comme m_ℓ intervient dans la partie angulaire de l'O.A. il donne l'orientation de l'O.A. par rapport à une direction de référence Oz (imposée par un champ magnétique dirigé selon Oz).

Par exemple quand $\ell = 1$ on est en présence de la sous-couche p, m_ℓ peut prendre les 3 valeurs suivantes $m_\ell = -1, m_\ell = 0$ et $m_\ell = +1$.

\Rightarrow il existe 3 O.A. p de directions différentes (p_{-1}, p_0 et p_{+1}).

d) Le quatrième nombre quantique s : le nombre quantique de spin

Ce moment cinétique intrinsèque peut être associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. Pour un électron dans une O.A., il existe 2 niveaux énergétiques différents qui correspondent à 2 moments cinétiques intrinsèques différents. Pour un électron : s ne peut prendre que les 2 valeurs : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$

Notion de spin orbital : il nous faut à présent remplacer la fonction d'onde monoélectronique ou O.A. par la spin orbitale atomique $\psi_{n,\ell,m,s}$ \Rightarrow probabilité de trouver l'électron dans l'état : n, ℓ, m, s

Conclusion : à un niveau n il correspond n^2 O.A. $\psi_{n,\ell,m}$ et donc $2n^2$ spin-O.A. $\psi_{n,\ell,m,s}$

Configurations électroniques d'un édifice monoatomique

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des Z électrons dans les différentes spins orbitales monoélectroniques $1s, 2s, 2p, \dots$ etc., le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple : $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital $1s$. Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

1. Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possible (Principe l'énergie minimale)

Conséquence pratique : 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f...

2. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n , l , m et s .

Conséquence pratique :



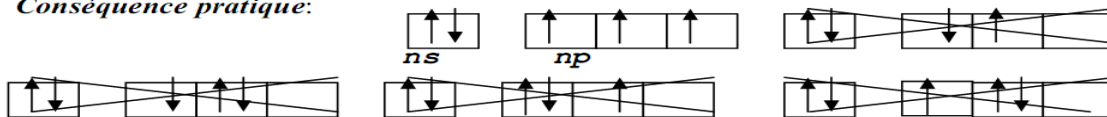
Dans une même case n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

3. Règle de Hund

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence pratique:



4. Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n + l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

Représentation de la règle de Klechkowski : On écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur l . Le remplissage se fait selon les diagonales.

n \ l	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g

Schéma de la Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Electrons de cœurs et électrons de valence

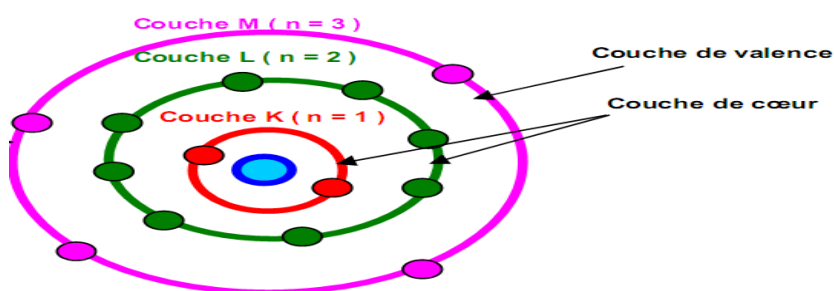
Définitions

- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.

Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple : Pour $Z = 14$, la configuration électronique correspondante est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.



Remarques :

Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : $ns^2 np^6$.

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Hélium (He, Z=2), Néon (Ne, Z=10), Argon (Ar, Z=18), Krypton (Kr, Z=36) Xénon (Xe, Z=54) Radon (Ra, Z=86) .

Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.

Cette règle s'applique particulièrement aux configuration du type $(n-1)d^9 ns^2$ (Cu, Ag et Au) et $(n-1)d^4 ns^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $(n-1)d^{10} ns^1$ et $(n-1)d^5 ns^1$ (un électron de la sous couche s transite vers la sous couche d pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale

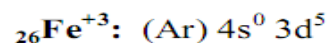
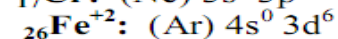
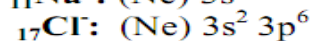
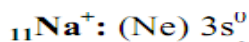
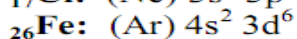
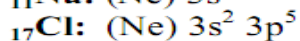
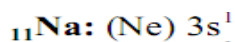
Dans le cas des électrons de type f, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir.

Exceptions à la Règle de Klechkowski :

Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	(Ar) 3d ⁴ 4s ²	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
29	Cuivre	Cu	(Ar) 3d ⁹ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
41	Niobium	Nb	(Kr) 4d ³ 5s ²	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹
42	Molybdène	Mo	(Kr) 4d ⁴ 5s ²	(Kr) 4d ⁵ 5s ¹
44	Ruthénium	Ru	(Kr) 4d ⁶ 5s ²	(Kr) 4d ⁷ 5s ¹
45	Rhodium	Rh	(Kr) 4d ⁷ 5s ²	(Kr) 4d ⁸ 5s ¹
46	Palladium	Pd	(Kr) 4d ⁸ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰
47	Argon	Ag	(Kr) 4d ⁹ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹
57	Lanthane	La	(Xe) 4f ¹ 6s ²	(Xe) 5d ¹ 6s ²

Structure électronique des ions

Chercher la configuration électronique de l'élément, si il s'agit d'un cation (+) enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion (-) ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas attention à l'ordre de remplissage.



Classification périodique des éléments chimiques

Principe de construction

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique (Z) croissant en respectant de plus la règle de Kleckowski de telle sorte que :

Chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal (n). Elle débute par le remplissage de la sous couche s et s'achève toujours par celui de la sous-couche p correspondante (à l'exception de la première période), tout en suivant la règle de Klechkowski. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique $ns^2 np^6$. Cette configuration constitue la configuration de cœur de la période suivante.

n	Structure électronique des éléments de la période n	Gaz rare
1	ns^x avec $1 \leq x \leq 2$	${}_2\text{He}$
2	${}_2[\text{He}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{10}\text{Ne}$
3	${}_{10}[\text{Ne}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{18}\text{Ar}$
4	${}_{18}[\text{Ar}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{36}\text{Kr}$
5	${}_{36}[\text{Kr}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{54}\text{Xe}$
6	${}_{54}[\text{Xe}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	${}_{86}\text{Rn}$
7	${}_{86}[\text{Rn}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	

- Chaque colonne comporte des éléments ayant la même configuration électronique de valence et formant une famille. D'un point de vue chimique, cela leur confère des propriétés équivalentes.

Les 18 colonnes de la classification périodique sont réparties en 9 groupes suite au classement des colonnes dont les éléments ont même configuration électronique externe. 8 d'entre eux sont notés en chiffres romains I, II, III, VIII .Le chiffre romain représente le nombre d'électrons de valence.

- Le groupe **VIII_A** constitue les éléments chimiques des gaz rares (G.R) de configuration électronique de la couche périphérique **$ns^2 np^6$** .

- Les groupes allant de I à VIII sont divisés chacun en deux sous-groupes. Le premier est indexé de la lettre A et le second de la lettre B. On aura ainsi 16 sous-groupes notés IA, IIA, VIIIA et IB, IIB, VIIB. Chacun de ces sous-groupes correspond à une colonne donnée.

Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence.

Groupe A : Remplissage de la sous-couche s ou s et p .

Groupe B : Remplissage de la sous-couche s et d.

Le groupe VIII_B est formé de trois colonnes voisines appelées **triades**. Ces éléments possèdent des propriétés physico-chimiques analogues dans le sens horizontal et vertical. Ils jouent un rôle très important en catalyse hétérogène.

- La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :
 - ❖ Bloc s : ns¹ ou ns² ; colonnes 1 et 2.
 - ❖ Bloc p : ns², np^x (avec : 1 ≤ x ≤ 6) ; colonnes 13 à 18.

Remarque :

²He (configuration : 1s²) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

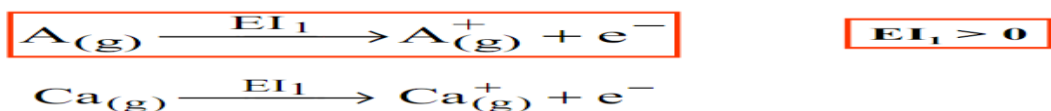
- ❖ Bloc d : (n-1)d^x, ns^y (avec : 1 ≤ x ≤ 10 et 0 ≤ y ≤ 2) ; colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".
- ❖ Bloc f : (n-2)f^x, (n-1)d^y, ns² (avec n = 6 ou 7, 0 ≤ x ≤ 14 ; y = 0 ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ⁹⁰Th).
- ❖ Les éléments pour lesquels n = 6 sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels n = 7 sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc p																															
1	2	13	14	15	16	17	18																										
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																
H	He	B	C	N	O	F	Ne	Bloc d																									
3	4	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48														
Li	Be	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
11	12	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71									
Na	Mg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
19	20	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Bloc f								
K	Ca	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	K	Ca	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
37	38	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103															
Rb	Sr	Ac	Unq	Unp	Unh																												
55	56																																
Cs	Ba																																
87	88																																
Fr	Ra																																

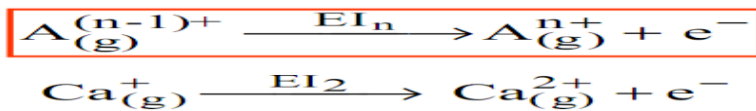
Caractéristiques atomiques et périodicité.

Energie d'ionisation.

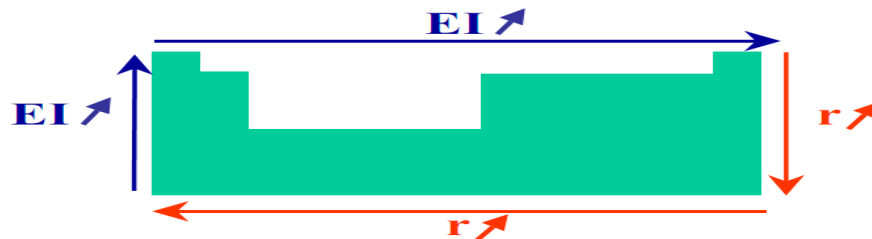
- L'énergie de première ionisation, EI₁, est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, A(g) (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



- L'énergie de n^{ème} ionisation E_{I_n} correspond à la réaction :

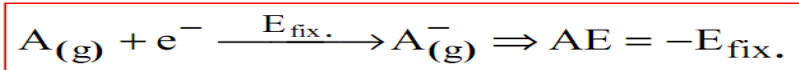


Résumé :



Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique Efix.

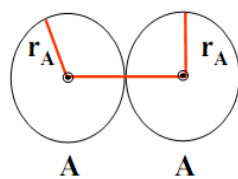
L'affinité électronique : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation Efix. d'un électron sur un atome isolé $A(g)$: $AE = -E_{fix}$.



Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative. Si $AE > 0$: $A^{-}(g)$ a alors une énergie plus faible que $A(g)$: l'ion $A^{-}(g)$ est plus stable que $A(g)$.

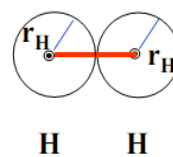
Rayon atomique (rayon de covalence) r_c .

Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



$$d_{A-A} = 2 r_A$$

Ex : $H_2(g)$



$$d_{H-H} = 2 r_H = 74 \text{ pm}$$

$$\Rightarrow r_H = 37 \text{ pm}$$

Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans $H_2O_2(g)$ ($d_{O-O} = 148 \text{ pm}$) et non pas dans $O_2(g)$ ($d_{O=O} = 121 \text{ pm}$).

Z	Li	Be	B	C	N	O	F
r_c (pm)	3 123	4 89	5 80	6 77	7 75	8 74	9 71
Z	F	Cl	Br	I	At		
r_c (pm)	9 71	17 100	35 114	53 134	85 ---		

On observe que :

- a) r_c diminue dans une période (effet de charge)
- b) r_c augmente dans une colonne (effet distance)

Résumé :



Electronégativité « EN ».

C'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence \Rightarrow apparition de charges partielles.

EN \nearrow	1H 2,2							
	3Li 1,0	4Be 1,5	5B 2,0	6C 2,5	7N 3,0	8O 3,5	9F 4,0	
	11Na 0,9				15P 2,2	16S 2,2	17Cl 3,1	
	19K 0,8						35Br 2,9	
	37Rb 0,8						53I 2,6	
	55Cs 0,8						85At 2,2	
	87Fr 0,7							
								EN \rightarrow

*Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling
(valeurs indiquées en $eV^{1/2}$)*

EN augmente : de gauche à droite dans une période de bas en haut dans une colonne