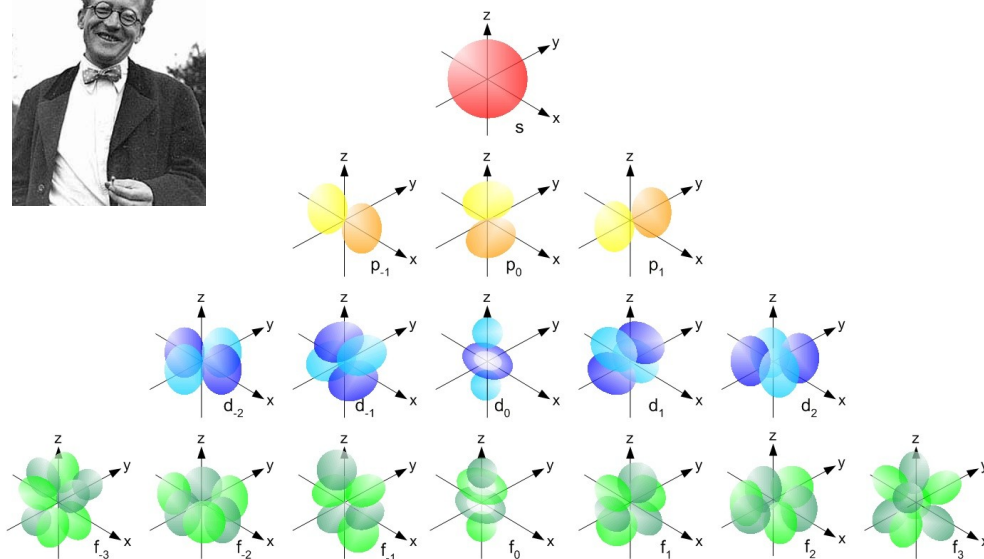


Modèle quantique de l'atome

Plan du chapitre

- I. Fonction d'onde
 - I.1. Cadre de l'étude
 - I.2. Densité de probabilité de présence
 - I.3. Densité de charge
 - I.4. Normation
- II. Solutions de l'équation de Schrödinger
 - II.1. Pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes
 - II.2. Solutions pour les atomes polyélectroniques
- III. Géométrie des OA
 - III.1. Surface d'isodensité
 - III.2. Représentation des OA
- IV. Lien avec les propriétés de l'atome
 - IV.1. Charge effective
 - IV.2. Rayons orbitaire et atomique
 - IV.3. Polarisabilité
 - IV.4. Energie orbitale
 - IV.5. Relation entre énergie orbitale et électronégativité



Les structures de Lewis sont agréables à utiliser pour le chimiste, notamment en chimie organique, car les électrons sont représentés de manière simple, un trait symbolisant un doublet d'électrons. Néanmoins cela suppose une vision localisée des électrons dans une molécule.

Un premier niveau de raffinement consiste à utiliser plusieurs structures de Lewis que l'on moyenne pour traduire la délocalisation possible des électrons, c'est la théorie de la mésomérie étudiée précédemment.

Une manière plus complète de décrire la structure des électrons dans une molécule consiste à utiliser les résultats de la mécanique quantique, dont les équations sont adaptées pour décrire la matière à cette échelle.

I. Fonction d'onde

I.1. Cadre De L'étude

En chimie, comprendre la réactivité des espèces chimiques exige d'analyser le comportement de leurs électrons. À la différence de la physique classique, la mécanique quantique ne perçoit plus l'électron comme un simple grain de matière, mais comme une onde : c'est la dualité onde-corpuscule. Ce changement de regard impose d'utiliser de nouveaux outils pour décrire un système.

	Mécanique classique	Mécanique quantique
Paramètres nécessaires pour décrire l'état des électrons	- Masse m - Coordonnées (x,y,z) - Temps t	- Fonction d'onde $\Psi(x,y,z,t)$ - Energie E
Equation	PFD : $\sum \vec{F}_{ext} = m \cdot \vec{a}$	Equation de Schrödinger : $\hat{H} \psi = E \cdot \psi$

On ne s'intéressera dans la suite qu'à des phénomènes stationnaires pour lesquels Ψ est donc une fonction réelle ou complexe indépendante du temps: $\Psi(x, y, z)$.

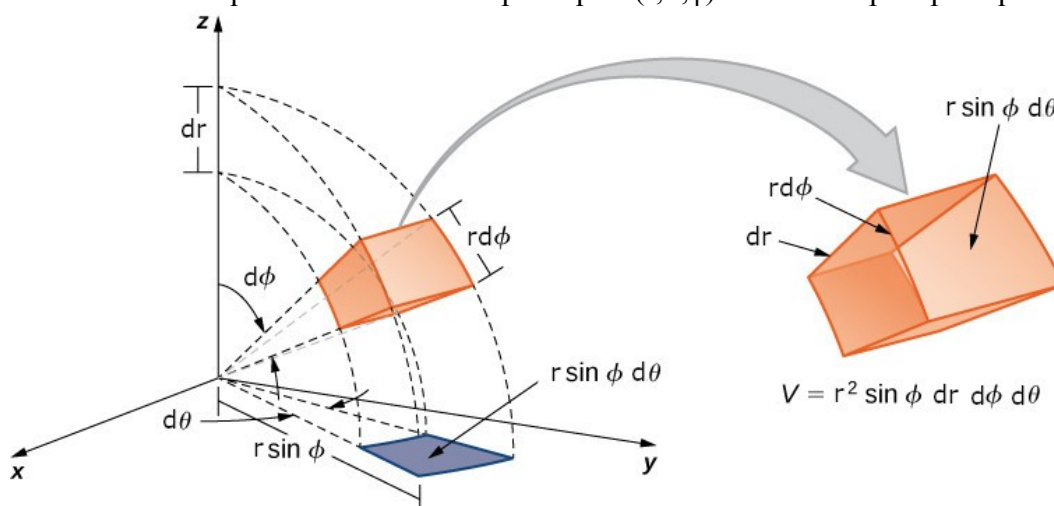
I.2. Densité De Probabilité De Présence

Étudier la fonction d'onde directement n'apporte pas d'informations (pas de signification physique). En revanche, le carré de son module $|\Psi(M,t)|^2$ représente la densité de probabilité de présence (densité électronique) en un point $M(x, y, z)$.

♥ Densité de probabilité de présence

La probabilité de trouver une particule décrite par la fonction d'onde en un point M de l'espace et à un instant t est proportionnelle au carré de la norme de la fonction d'onde : $|\Psi(M,t)|^2$. Cette grandeur est appelée densité de probabilité de présence.

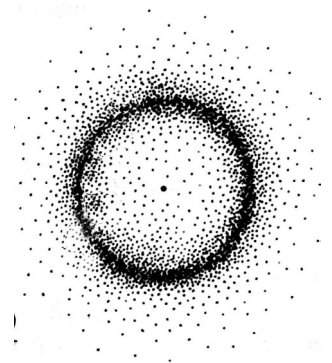
La géométrie de l'atome fait que les coordonnées sphériques (r,θ,ϕ) se révèlent plus pratiques



♥ Probabilité élémentaire

La probabilité élémentaire dP de trouver l'électron dans le volume $d\tau$ centré autour du point M s'écrit :

L'interprétation physique de la densité de probabilité de présence s'illustre à travers une expérience de pensée : Imaginez que l'on photographie un atome d'hydrogène une infinité de fois : en superposant tous les clichés de son électron, on fait apparaître un « nuage électronique ». Les zones les plus denses en points indiquent simplement les endroits où l'électron a le plus de chances de se trouver.



I.3. Densité De Charge

L'électron étant une particule chargée (de charge $-e$), on peut relier la **densité de charge** $\rho(M,t)$ autour de l'atome à la densité de probabilité de présence de l'électron

♥ Densité volumique de charge

Le lien entre la densité de charge et la fonction d'onde est :

I.4. Normation

L'interprétation probabiliste de Ψ lui impose de vérifier certaines conditions: si nous étendons notre étude à l'univers entier, nous sommes certains d'y trouver la particule; la probabilité de trouver la particule dans l'univers est égale à 1. Ψ doit donc vérifier la condition suivante, appelée condition de normation (ou de normalisation) :

$$\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

II. Solutions De L'équation De Schrödinger

Pour déterminer le comportement des électrons dans les atomes, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger. En pratique, cette résolution fournit des couples de solutions (Ψ_i, E_i) composés d'une **fonction d'onde** et de son **énergie associée**. Ainsi, l'équation ne donne pas seulement la description mathématique du système, mais aussi ses niveaux d'énergie (sur le plan mathématique, Ψ_i est une fonction propre de l'opérateur et E_i la valeur propre correspondante).

II.1. Pour L'hydrogène Et Les Hydrogénoïdes

a. Expression

Pour l'atome d'hydrogène, le système étudié est composé d'un **proton** (seul nucléon du noyau) et d'un **électron**. Afin de déterminer la densité de probabilité de présence de l'électron, il est nécessaire de résoudre, pour obtenir les fonctions d'onde de l'électron.

La résolution analytique de l'**équation de Schrödinger** est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène ainsi que des **ions hydrogénoïdes** (ions ne possédant qu'un seul électron), et ses solutions sont appelées **orbitales atomiques OA**.

De façon générale, la fonction d'onde stationnaire (fonction complexe, voir cours de physique) d'un électron est

de la forme $\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$.

- Les nombres (n, l, m) sont les nombres quantiques vus précédemment.
- $R_{n,l}(r)$ rend compte de la dépendance radiale de la fonction d'onde
- $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ rend compte de la dépendance angulaire.

Les orbitales atomiques décrivent les **régions de l'espace** où l'électron a la plus forte probabilité de se trouver. Elles sont décrites par une **couche** (1, 2, 3, 4...) dont dépend la **taille** de l'orbitale et une **sous-couche** (s, p, d, f...) dont dépend la **forme** de l'orbitale.

Application 1

Sur le document suivant sont regroupées les expressions de quelques fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger appliquée à l'atome d'hydrogène (avec $a_0 = 52,9$ pm, le rayon de Bohr).

- 1) À quelle orbitale atomique de l'atome d'hydrogène correspond la fonction d'onde $\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi)$?
- 2) Vérifier que la partie radiale de la fonction d'onde ne dépend bien que des nombres quantiques n et l .
- 3) Quelle est l'expression de la densité de probabilité de présence d'un électron situé sur une orbitale $2p_z$?

n	ℓ	$R_{n,\ell}(r)$	m_ℓ	$Y(\theta, \varphi)$	orbitale
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2 e^{-\frac{r}{a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1 s
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2 s
2	1	$R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3 s
3	1	$R_{3,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \frac{2r}{3a_0} \cdot \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	3 p_z
3	2	$R_{3,2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4r^2}{9a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$	3 d_{z^2}

b. Quantification de l'énergie et de r

Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul électron, l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement. Dans ce cas on dispose de relations exprimant l'énergie et le rayon d'une orbitale atomique.

Application 2 Citer 3 ions hydrogénoïdes.

♥ Énergie d'orbitale atomique

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une expression pour l'énergie associée à chaque orbitale atomique d'un hydrogénoïde :

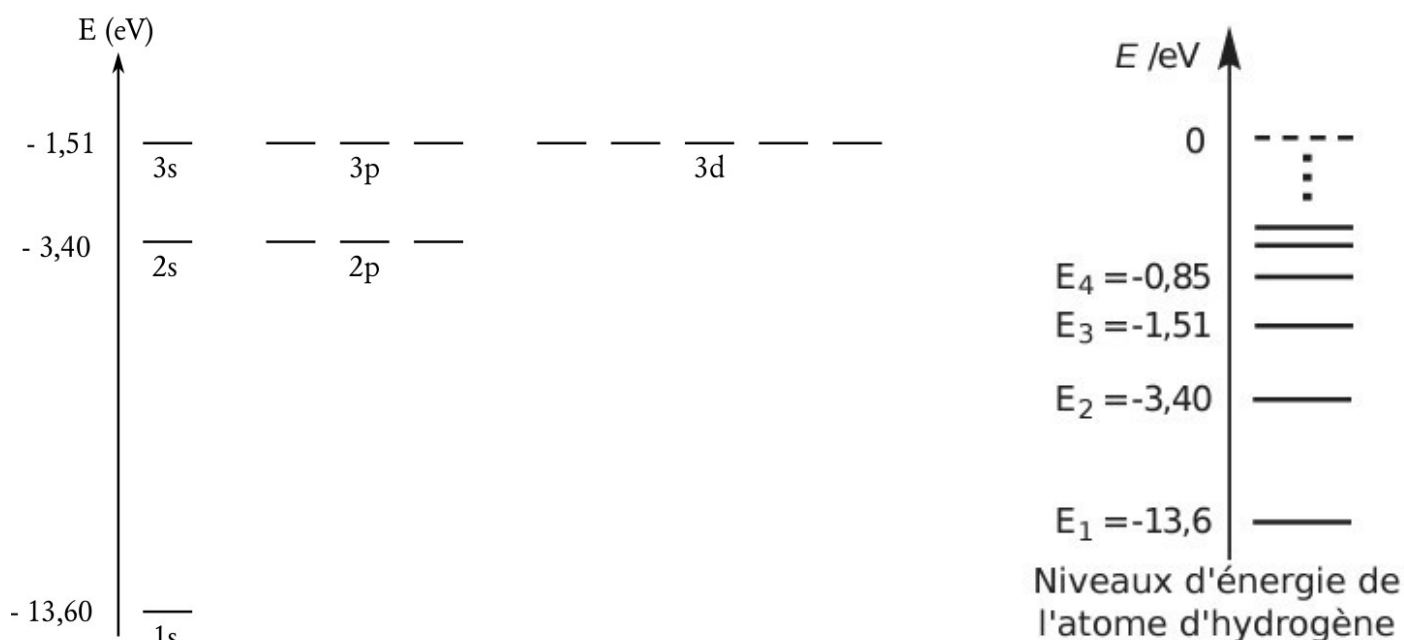
• L'électron-Volt (eV) est une unité plus pratique que le Joule pour quantifier l'énergie des électrons, qui sont de l'ordre de grandeur de l'électron-Volt. Un électron-Volt représente l'énergie acquise par un électron soumis à une tension égale à 1 V :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

- L'état de référence $E = 0 \text{ eV}$ correspond à une distance infinie entre l'électron et le noyau, sans énergie cinétique. L'interaction entre l'électron et le noyau est stabilisante, donc la valeur de l'énergie E_n est négative.
- E_n augmente quand n augmente : un électron 2s possède une énergie supérieure à celle d'un électron 1s. La réactivité chimique sera conditionnée par les électrons d'énergie la plus élevée, soit ceux des couches de plus grand nombre quantique principal.
- Pour un hydrogénoïde, les orbitales atomiques d'une même couche possèdent la même valeur du nombre quantique principal n , donc la même énergie. Elles sont alors dites dégénérées.

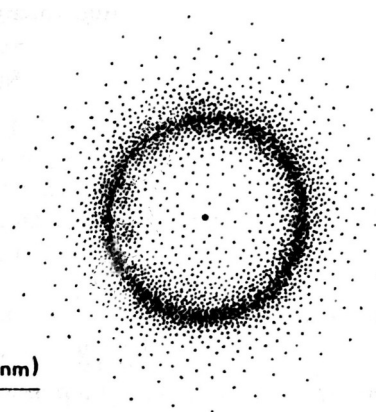
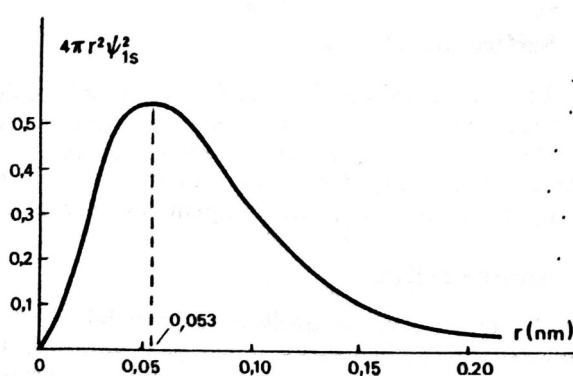
Application 3 Calculer l'énergie associée à $n = 3$ pour l'ion Li^{2+} .

Il est alors possible de construire le diagramme d'énergie électronique pour l'atome d'hydrogène, tracé en figures suivantes. On développe les niveaux selon les besoins.



Application 4 En quoi le diagramme pour l'ion He^+ serait-il différent ?

Le rayon d'une orbitale atomique est la distance du noyau pour laquelle la probabilité de trouver l'électron est maximale.



♥ Rayon d'une orbitale atomique

Le rayon d'une orbitale atomique d'un hydrogénoïde vaut :

avec $a_0 = 52,9$ pm rayon de Bohr

- Le rayon dépend fortement du nombre quantique principal n : une orbitale $2s$ est dite plus **diffuse** qu'une orbitale $1s$, qui inversement est dite plus **contractée**.
- Tous les orbitales de même nombre quantique principal ont le même rayon. Cela correspond d'une certaine manière à la vision en couches successives d'électrons du modèle de Bohr.
- Lorsque la charge du noyau augmente, l'électron est plus attiré par celui-ci, donc le rayon diminue : il est ainsi divisé par deux en passant de l'hydrogène H à l'ion hélium He^+ .
- Pour $n \rightarrow \infty$ on retrouve la situation de référence utilisée pour les énergies : l'électron et le noyau n'interagissent plus.

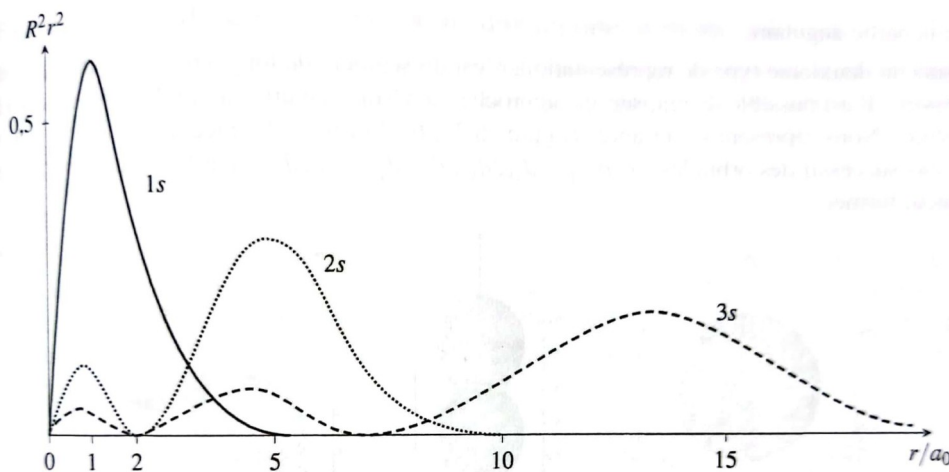


FIGURE 6.22 – Évolutions comparées des densités radiales (orbitales atomiques $1s$, $2s$ et $3s$ de l'atome H)

Application 5 Calculer le rayon de l'orbitale $3s$ de l'ion Be^{3+} .

c. Retour sur la spectroscopie UV-Visible

La quantification des niveaux d'énergie électronique dans l'atome d'hydrogène se traduit de manière expérimentale par l'existence d'un spectre de raies. En effet, un photon ne peut être émis (ou absorbé, selon la situation expérimentale étudiée) que si son énergie est égale à la différence entre deux niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

♥ Condition de résonance

Un photon ne peut être absorbé ou émis que si son énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ est égale à la différence d'énergie électronique entre un niveau peuplé et un niveau vacant de l'espèce considérée :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \Delta E_{\text{électronique}} = E_{n'} - E_n$$

h est la constante de Planck, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s

Attention !

Il s'agit d'une égalité entre une énergie, celle du photon, et une différence d'énergies, électroniques. En

particulier ce n'est PAS une égalité entre l'énergie d'un photon et l'énergie d'un niveau électronique.

Application 6 Prévoir les 3 longueurs d'ondes les plus élevées pour les transitions par absorption au départ de $n = 2$.

Donnée : Célérité de la lumière $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

II.2. Solutions Pour Les Atomes Polyélectroniques

a. Position du problème

Dans un atome polyélectronique, le système est bien plus complexe que dans l'atome d'hydrogène : aux attractions noyau-électrons s'ajoutent les répulsions entre électrons. Chaque interaction ajoutant un terme à l'équation de Schrödinger, sa résolution exacte devient impossible.

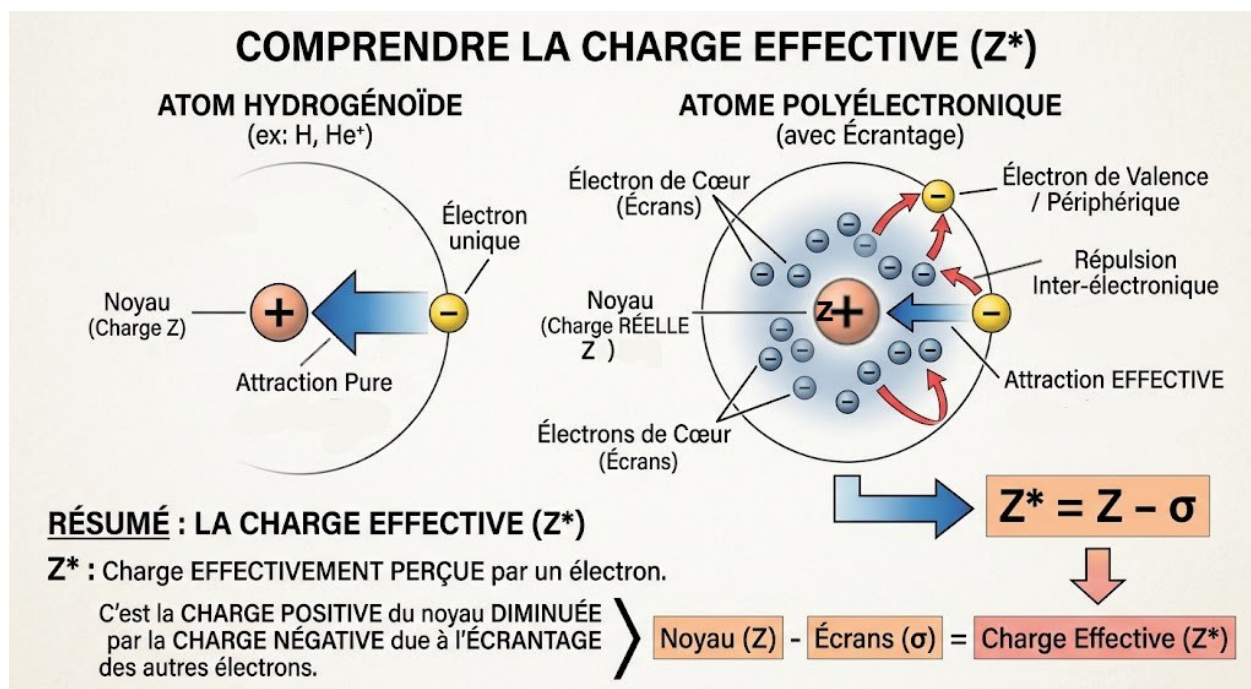
Pour estimer la forme des orbitales et l'énergie électronique de ces atomes, le recours à des approximations est indispensable.

b. Approximation de Slater

♥ Approximation monoélectronique

Dans le cas d'un atome polyélectronique, on va considérer que les électrons ne ressentent pas la charge des autres électrons, mais seulement la **charge du noyau Z diminuée par un effet d'écran** des autres électrons.

La charge réellement ressentie par les électrons est appelée charge effective.



♥ Charge effective

La **charge effective** c'est à dire la charge effectivement perçue est la charge positive du noyau diminuée par la charge négative due à l'**écrantage** des autres électrons.

Approximation de Slater et calcul de facteur d'écran

Dans cette approximation, on ramène l'étude de l'atome polyélectronique à l'étude d'un noyau fictif de charge effective Z^* et d'un seul électron. On a alors un effet d'écran et $Z^* = Z - \sigma$ avec σ la constante d'écran résultant de l'influence des autres électrons. L'approximation monoélectronique peut donc se résumer ainsi : On utilise les coefficients de Slater pour déterminer σ . Ces coefficients sont résumés dans le tableau suivant .

Électron étudié	Écrantage des autres électrons							
	1s	2s et 2p	3s et 3p	3d	4s et 4p	4d	4f	5s, 5p
1s	0,30	0	0	0	0	0	0	0
2s et 2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
3s et 3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0	0	0
4s et 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
4d	1	1	1	1	1	0,35	0	0
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	0
5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Remarque:

- Les électrons moins proches du noyau que l'électron considéré n'ont aucune influence sur la charge effective.
- L'écrantage provoqué par les électrons de cœur est beaucoup plus grand que celui provoqué par les électrons de valence, car ces derniers sont plus éloignés du noyau.
- σ dépend fortement du nombre quantique principal n , faiblement du nombre quantique secondaire ℓ mais est indépendant du nombre quantique magnétique m_ℓ .
- Comme σ dépend à la fois de n et de ℓ , il y a levée de dégénérescence des orbitales de même n mais de ℓ différent par rapport aux cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes.

Dans le cadre du modèle de Slater, les solutions approximées de l'équation de Schrödinger sont les couples

- $\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
- $E_{n,l} = -\frac{13,6 Z^{*2}}{n^2} (en eV)$

Suite à cette approximation, les différents électrons vont être décrits par les mêmes fonctions d'ondes que celles de l'atome d'hydrogène, qui sont donc les orbitales atomiques.

Application 7

1) Pour chacun des systèmes suivants, calculer l'énergie des orbitales 3s et 3d ; Commenter.

L'atome d'hydrogène, l'ion He^+ , l'atome de brome

2) Que peut-on dire de la partie angulaire de l'orbitale 3d de l'hydrogène et de celle de l'atome de brome ?

3) Même question pour la partie radiale.

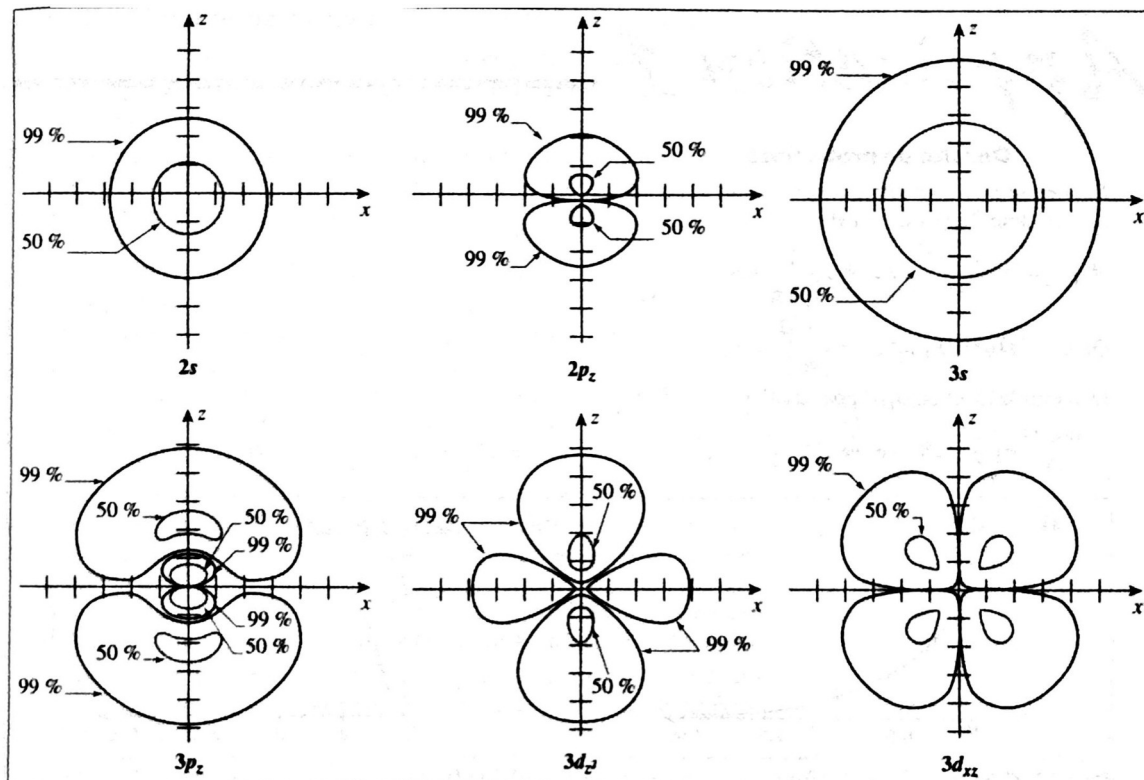
Données : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{He}) = 2$; $Z(\text{Br}) = 35$; $\sigma_{3s}(\text{Br}) = 9,15$; $\sigma_{3d}(\text{Br}) = 21,5$.

III. Géométrie Des OA

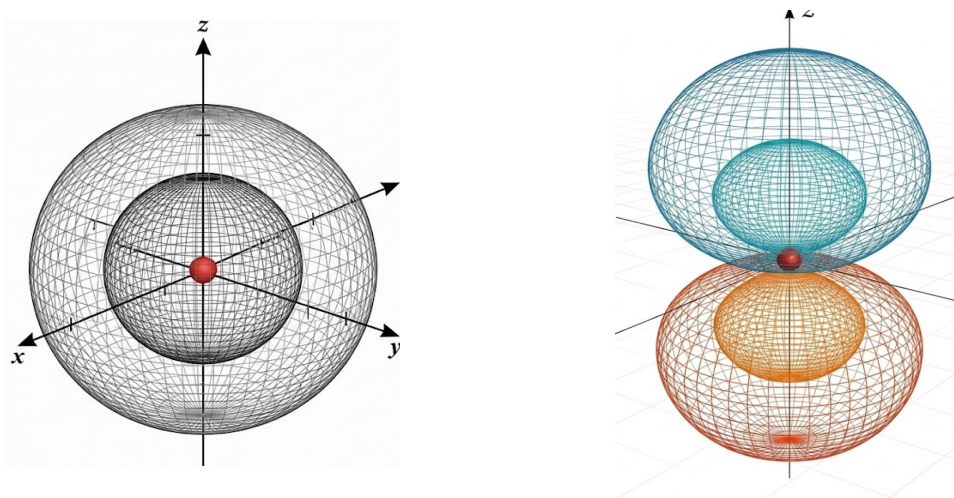
III.1. Surface D'isodensité

Pour obtenir une représentation tridimensionnelle des orbitales atomiques, on commence par choisir $\Psi^2 = \text{cte}$ (par exemple 0,90, ce qui correspond à une densité de probabilité de présence de 90 %) et on représente tous les points pour lesquels $\Psi^2 = \text{cette cte}$. On obtient ainsi une surface, appelée surface d'isodensité sur laquelle la probabilité de présence de l'électron est très grande.

Isodensité dans un plan



Isodensité en 3D



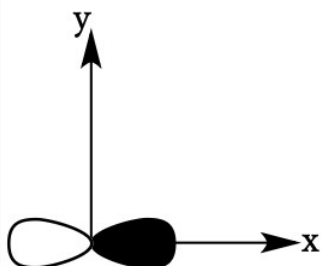
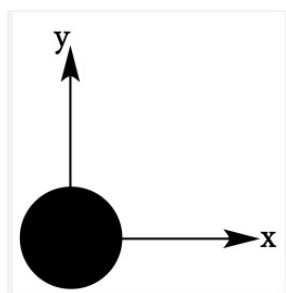
♥ Surface nodale

La fonction d'onde s'annule et change de signe au niveau de certains plans (la densité de probabilité de présence est nulle au niveau du noyau par exemple). On dit alors que ce plan est une **surface nodale**.

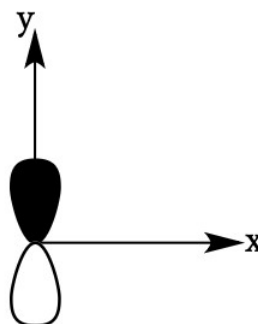
III.2. Représentation Des OA

L'analyse des surfaces d'isodensité dans toutes les directions a permis de se faire une idée précise de la structure spatiale des OA et d'établir une représentation conventionnelle pour chacune d'entre elles :

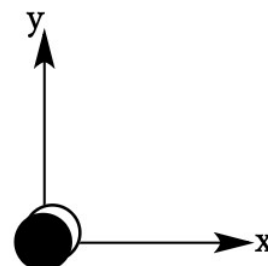
Ci-dessous, on représente les orbitales s et p en traçant la surface à l'intérieur de laquelle l'électron a 95% de probabilité de se trouver.



p_x



p_y



p_z

Remarques :

- La différence de couleur entre les lobes de certaines orbitales atomiques traduit un changement de signe de la fonction d'onde : par exemple, sur p_y , si celle-ci est positive pour $y > 0$, elle devient négative pour $y < 0$, et inversement. On parle alors de lobes en opposition de phase. (Pour mieux le visualiser, il suffit de regarder la composante angulaire de l'orbitale $2p_y$: $\psi(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$ Selon la valeur de l'angle θ , ce terme peut être positif ou négatif !). Les couleurs noire et blanche n'ont pas de sens en elles-mêmes. C'est la différence de couleur qui a un sens.

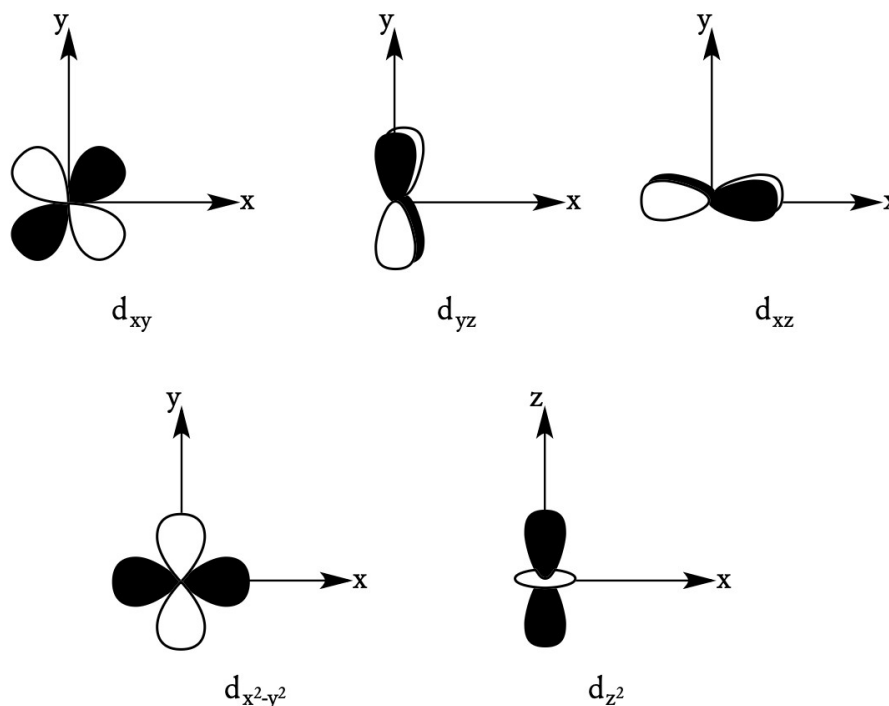
- C'est la partie angulaire de la fonction d'onde qui est responsable de la forme des OA. Nous avons vu que celle-ci ne varie pas lorsqu'on passe de l'atome d'hydrogène aux hydrogénoïdes et très peu lorsqu'on passe aux atomes polyélectroniques: nous pouvons donc utiliser les mêmes représentations conventionnelles quel que soit l'atome ou l'ion étudié !

- Les OA $2p_0$, $2p_{-1}$ et $2p_1$ sont imaginaires. Pour pouvoir représenter les orbitales p, les chimistes ont dû effectuer des combinaisons linéaires de ces OA de façon à obtenir des fonctions d'ondes réelles : les OA $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Nous n'utiliserons plus que celles-ci par la suite.



Aller plus loin

A titre informatif, l'allure pour les orbitales d. Plus la valeur du nombre quantique secondaire ℓ augmente, plus les représentations sont évoluées !



IV. Lien Avec Les Propriétés De L'atome

IV.1. Charge Effective

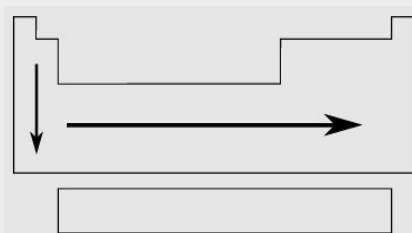
Pour comprendre l'évolution des différentes propriétés de l'atome dans la classification périodique, il faut s'intéresser aux propriétés des électrons de valence. La charge effective qu'ils ressentent permet de quantifier à quel point les électrons de valence sont retenus par le noyau.

La charge effective des électrons de valence correspond à la charge positive du noyau diminuée par la charge négative due majoritairement à l'écrantage des électrons de cœur (les autres électrons de valence écrantant peu).

- De gauche à droite dans une ligne de la classification périodique, Z augmente et les électrons de valence qui s'ajoutent écrantent peu, donc **Z^* augmente**.
- Du haut en bas dans une colonne, Z augmente fortement et le nombre d'électrons de cœur (qui écrantent) augmente fortement aussi, donc **Z^* augmente modérément**.

Évolution de la charge effective dans la classification périodique

La charge effective **augmente de gauche à droite** dans une période et **augmente faiblement de haut en bas** dans une colonne.



IV.2. Rayons Orbitaire Et Atomique

Si la composante angulaire de la fonction d'onde reste quasi identique d'un atome à l'autre, la composante radiale varie fortement, reflétant le fait que tous les atomes n'ont pas la même taille. Une analyse plus approfondie de cette partie radiale est donc indispensable pour déterminer le rayon des orbitales et comprendre leurs variations.

Étude de la partie radiale

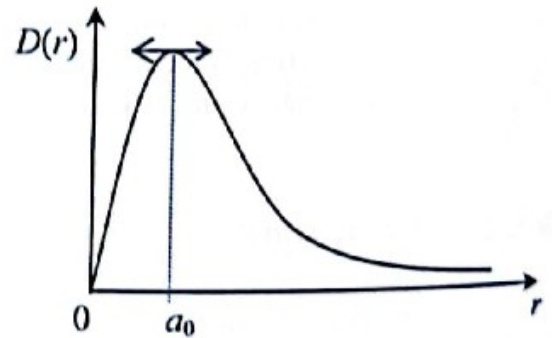
La probabilité élémentaire s'exprime en coordonnées sphériques :

$$dP = |\Psi|^2 d\tau = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m_l}^2(\theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

On définit alors la densité radiale de probabilité de présence: $D(r) = R_{n,l}^2(r) r^2$. Elle permet de déterminer la probabilité de présence de l'électron à une distance r du noyau.

Pour une orbitale atomique 1s, l'allure de la densité radiale de probabilité de présence $D(r)$ est représentée ci-contre.

La probabilité maximale de trouver l'électron à une distance r du noyau correspond au maximum de la fonction $D(r)$. Sur l'exemple, cela correspond à $r = a_0 = 52,9 \text{ pm}$. Il s'agit du rayon de Bohr.



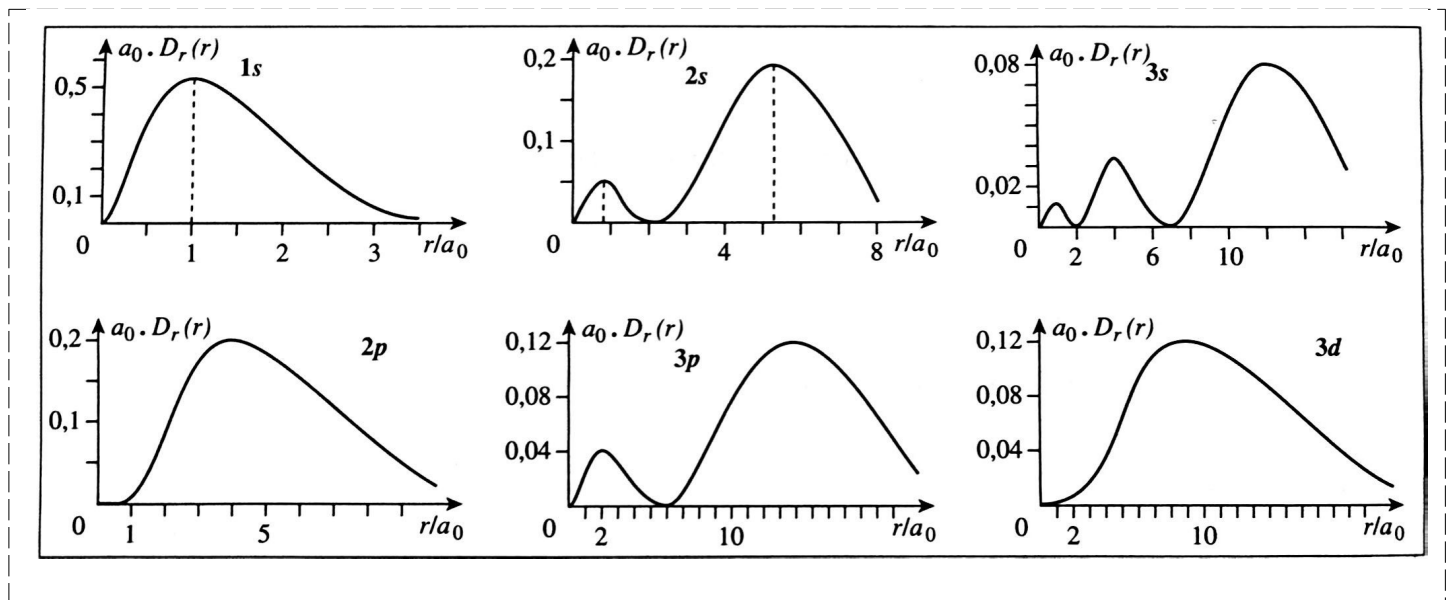
La représentation de $D(r)$ peut faire apparaître les **surfaces nodales**: surfaces où la probabilité de présence radiale de l'électron est nulle: $D(r) = 0$. On détermine le rayon d'une orbitale atomique à l'aide de la densité radiale de probabilité de présence.

♥ Rayon orbitaire

Le rayon d'une orbitale atomique (ou orbitaire) ρ est la plus grande valeur de r pour laquelle la densité radiale de probabilité $D(r)$ est maximale : $\left(\frac{dD(r)}{dr} \right)_{r=\rho} = 0$

Application 8

Sur les courbes ci-dessous sont tracées les fonctions $a_0 D(r) = f(r/a_0)$ pour différentes orbitales atomiques de l'hydrogène. Pour chaque orbitale, déterminer son rayon et commenter.



Remarques :

La notion de rayon est plus complexe pour les orbitales non sphériques (comme les p ou d). En pratique, il faut l'interpréter comme l'extension spatiale de l'orbitale, ce qui donne une indication du volume qu'elle occupe.

♥ Cas des atomes polyélectroniques

Dans le cas d'un atome polyélectronique, l'utilisation du modèle de Slater permet d'établir une expression littérale approximative du rayon orbitalaire moyen, noté $\rho_{n,l} : \rho_{n,l} = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$

où $a_0 = 52,9$ pm correspond au rayon de Bohr.

- D'une couche n à la couche $n+1$: n augmente et Z^* diminue (en raison d'un écrantage accru). Par conséquent, le rayon orbitalaire augmente considérablement.
- Au sein d'une même couche : le nombre quantique principal n est constant et Z^* varie peu (car l'écrantage dépend faiblement du nombre quantique secondaire l). Le rayon orbitalaire reste donc sensiblement le même.

♥ Evolution du rayon orbitalaire

Le rayon des orbitales atomiques croît avec le nombre quantique n ; les couches de plus faible n étant situées au plus près du noyau.

Application 9

L'expression de la partie radiale de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène est donnée par : $R_{1,0}(r) = 2 a_0^{3/2} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$

Calculer le rayon de cette orbitale.

♥ Rayon atomique

Le **rayon atomique** est défini comme la distance la plus probable entre les électrons de valence de l'atome et son noyau. Il est d'autant plus grand que la couche de valence est diffuse (n grand).

Le rayon atomique est donc le rayon de l'orbitale atomique la plus externe occupée.

Application 10

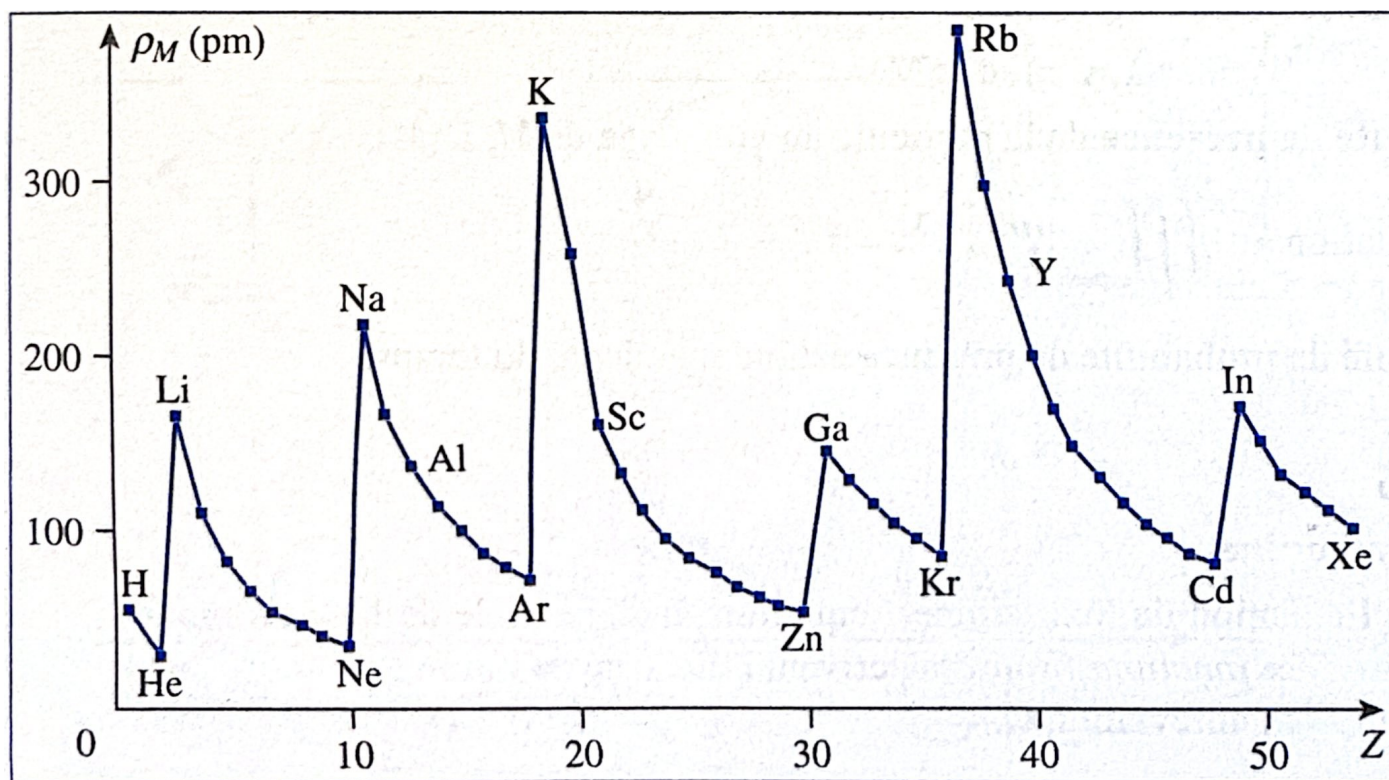
Calculer le rayon de l'orbitale 1s de l'ion Be^{3+} et le rayon de l'atome d'oxygène.

Données : $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Be}) = 4$; $\sigma_{1s}(\text{O}) = 0,30$; $\sigma_{2s2p}(\text{O}) = 3,45$.

La formule du rayon de Slater permet de raisonner pour suivre l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique :

- Pour les éléments d'une même ligne (à n constant), l'augmentation de Z^* est due à celle de Z : d'un atome au suivant Z augmente d'une unité et σ varie peu car le nombre d'électrons de valence augmente d'une unité mais ces derniers ont un faible écrantage.
- Pour les éléments d'une même colonne, Z^* varie peu d'une ligne à l'autre car, bien que Z augmente beaucoup, σ augmente considérablement du fait que ce sont des électrons de cœur de fort écrantage - qui sont ajoutés.

Evolution du rayon atomique des premiers éléments de la classification périodique

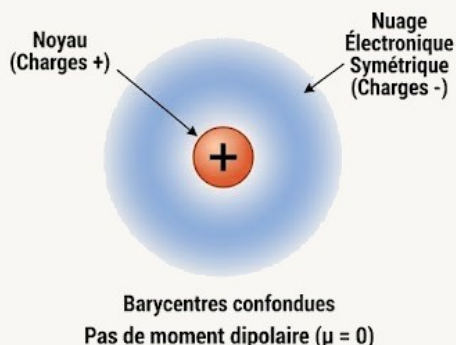


IV.3. Polarisabilité

La connaissance des rayons atomiques et des énergies orbitales permet de prédire la variation de la polarisabilité, ainsi que le lien entre l'énergie des orbitales et l'électronégativité le long du tableau périodique :

COMPRENDRE LA POLARISABILITÉ ATOMIQUE (α)

SANS CHAMP ÉLECTRIQUE ($E = 0$)



La **polarisabilité** traduit la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un **champ électrique** extérieur.

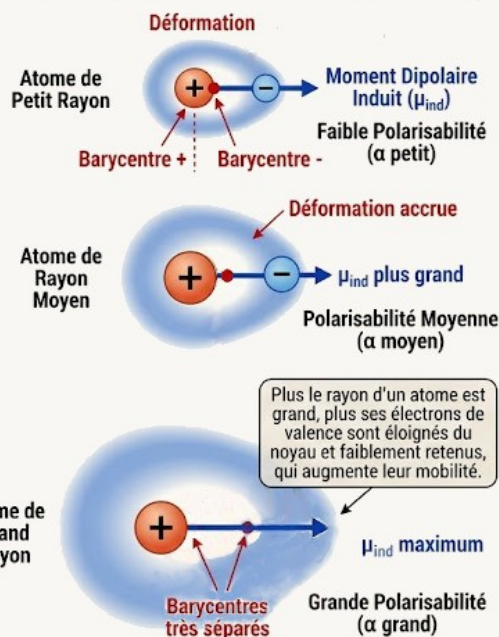
RÉSUMÉ ET ÉQUATION

Ce déplacement génère un moment dipolaire induit μ_{ind} , directement proportionnel au champ appliqué :

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E$$

μ_{ind} = Moment Dipolaire Induit
 E = Champ Électrique Extérieur
 α = **POLARISABILITÉ** (Facteur de proportionnalité)
 La polarisabilité augmente avec le rayon atomique.

SOUS UN CHAMP ÉLECTRIQUE EXTÉRIEUR ($E > 0$)



Application 11

Le tableau ci-dessous contient les volumes de polarisabilité et rayons des atomes d'halogène :

	F	Cl	Br	I
r (pm)	72	100	114	133
$\alpha \epsilon_0 \cdot 10^{30} \text{ m}^3$	0,4	2,3	3,3	5,1

En déduire comment évolue la polarisabilité dans la classification périodique.

IV.4. Énergie Orbitale

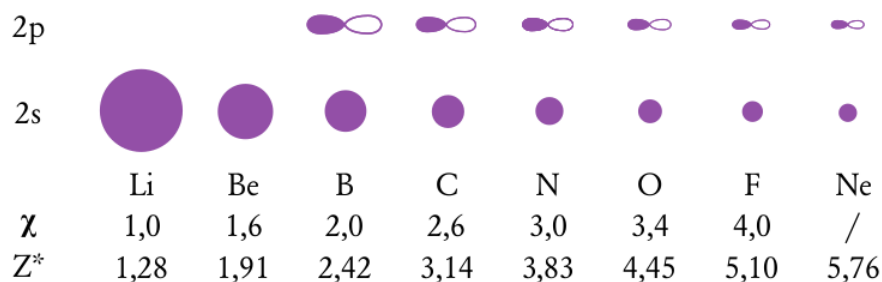
Dans le cadre du modèle de Slater, l'énergie d'une orbitale atomique (1s par exemple) varie donc d'un atome à l'autre. Elle est d'autant plus basse que la charge effective Z^* est grande (attention au signe - !) et le nombre quantique principal de l'orbitale considérée est faible.

On peut en déduire que :

- Dans une période (ligne) de la CP, l'énergie d'une même orbitale atomique diminue de gauche à droite car n est constant et Z^* augmente.
- Dans une famille (colonne) de la CP, l'énergie des OA de valence augmente de haut en bas car n augmente d'une unité et Z^* varie peu car les électrons de cœur écrantent très fortement.

IV.5. Relation Entre Énergie Orbitale Et Électronégativité

L'étendue des orbitales atomiques est liée à la capacité du noyau à attirer les électrons décrits par cette orbitale, et aux répulsions entre électrons. Une orbitale donnée (2s par exemple) est donc d'autant plus contractée que la charge effective ressentie est élevée, mais aussi que l'atome est électronégatif. La figure suivante illustre l'évolution des rayons des orbitales atomiques 2s et 2p pour les éléments de la seconde période.



De plus, l'électronégativité est liée à l'**énergie des orbitales atomiques** : plus l'énergie des orbitales atomiques de valence est basse, plus il faut fournir d'énergie pour céder un électron, et donc plus l'atome est électronégatif.

Application 12 Prévoir le sens de variation de l'énergie d'une orbitale atomique 2p en fonction de l'électronégativité de l'élément.

	B	C	N	O	F
E (2p) en eV	-5.7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6
χ (Pauling)	2,0	2,6	3,0	3.4	4,0

En outre l'écart énergétique entre orbitales atomiques 2s et 2p augmente au fur et à mesure que l'électronégativité augmente. La figure suivante illustre cette tendance pour les orbitales 2s et 2p des éléments de la seconde période.

