



Chapitre 3 : Structure électronique des atomes

I Nombres quantiques

A) Origine théorique

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour les électrons dans les atomes donne un certain nombre de solutions ψ , qu'on peut indexer par quatre entiers n, l, m_l, m_s , appelés nombres quantiques.

1) Quantification d'espace

- $n \in \mathbb{N}^*$: nombre quantique principal ou numéro de couche, directement lié à la distance moyenne entre l'électron et le noyau ou à l'énergie de l'électron.

Exemple :

L'hydrogène

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (3.1)$$

$$R_n = n^2 R_1 \quad (R_1 : \text{rayon de Bohr})$$

- $l \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket$: nombre quantique azimutal ou numéro de sous-couche. L'énergie de l'électron dépend (un peu) de l ($E(n, l)$). l est lié à la quantification du moment cinétique $\|\vec{\sigma}_0\|$

On représente l par une lettre :

$$l = 0 \leftrightarrow s \qquad l = 1 \leftrightarrow p \qquad l = 2 \leftrightarrow d \quad (3.2)$$

$$l = 3 \leftrightarrow f \qquad l = 4 \leftrightarrow g \qquad \dots (h, i \dots) \quad (3.3)$$

- $-l \leq m_l \leq l$: nombre quantique magnétique. E dépend aussi de m_l si l'atome est plongé dans un champs magnétique. (m_l est lié à la quantification de $\sigma_z = \vec{\sigma}_0 \vec{e}_z$)

Le triplet (n, l, m_l) est appelé orbitale ou case quantique ; il contient toute l'information sur la particule quantique.

Exemple :

Orbitales associées à $n = 3$: $l = 0, 1$ ou 2

- $l = 0 \implies m_l = 0$; notation : $3s$ (sans ambiguïté car on a forcément $m_l = 0$)
- $l = 1 \implies m_l \in \{-1, 0, 1\}$; $3p_{-1}, 3p_0, 3p_1$
- $l = 2 \implies m_l \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$; $3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_1, 3d_2$

Nombre d'orbitales : $1 + 3 + 5 = 9 = 3^2$

$$\text{Nombre d'orbitales pour } n : \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

2) Quantification de spin

Vision classique du spin : correspond à la rotation propre de la particule :



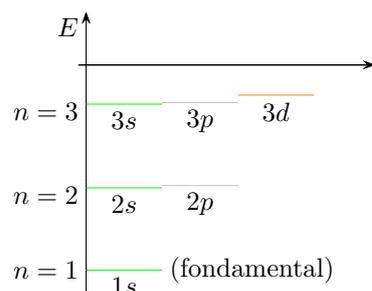
En mécanique quantique, le spin est quantifié. On a deux possibilités :

- ; alors $m_s = +1/2$, notation : \uparrow
- ; alors $m_s = -1/2$, notation : \downarrow

Le quadruplet (n, l, m_l, m_s) est un état quantique. Pour une orbitale, on a ainsi deux états quantiques, et à un numéro de couche n seront associés $2n^2$ états quantiques.

B) Niveaux d'énergie de l'atome

À un état quantique correspond une fonction d'onde ψ_{n,l,m_p,m_s} , d'énergie $E(\psi_{n,l,m_p,m_s}) = E(n, l)$ (on suppose qu'on a pas de champs magnétique, ainsi E ne dépend pas de m_l)



Un niveau d'énergie est dit dégénéré lorsque plusieurs orbitales sont associées à cette énergie. À n fixé, $E(n, l)$ est une fonction légèrement croissante de l .

On n'a pas d'enchevêtrement des niveaux d'énergie associés à des n différents (ici, par exemple, on aurait $E(3, d) < E(4, s)$)

II Configuration électronique des atomes

Comment se répartissent les électrons dans les différents états quantiques ψ_{n,l,m_p,m_s} accessibles?

A) Principe de stabilité

Les électrons se disposent dans les différents états quantiques de sorte que $E_{\text{total}} = \sum_i \text{électrons } E_i$ soit le plus faible possible (la masse du noyau est très grande devant celle de l'électron, donc $E_{\text{noyau}} \ll E_{\text{électron}}$: voir cours de mécanique sur les systèmes de deux particules)

Exemple :

Pour l'hydrogène, on a un électron, situé dans l'état $n = 1$ d'énergie $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.

B) Principe de Pauli

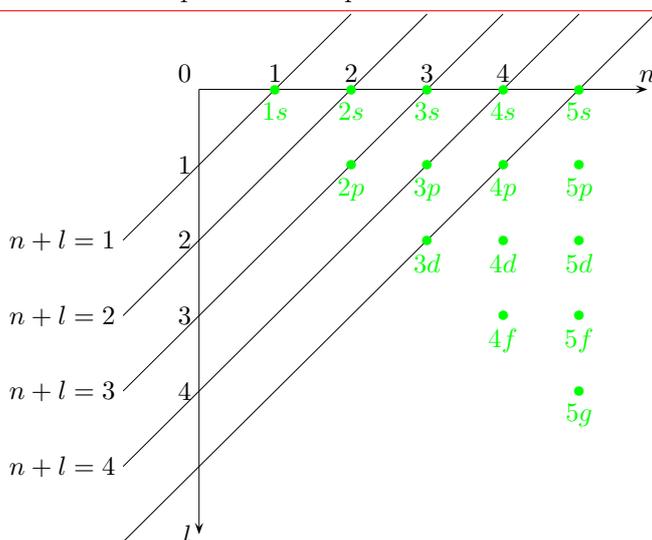
Chaque état quantique est occupé par 0, ou 1 électron.

Ainsi, chaque orbitale contient :

- 0 électron
- 1 électron ↑
- 2 électrons ↑ ↓

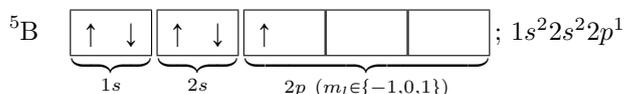
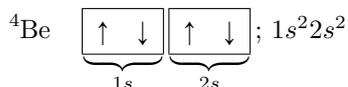
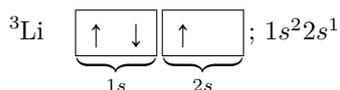
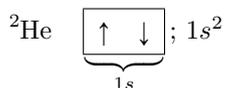
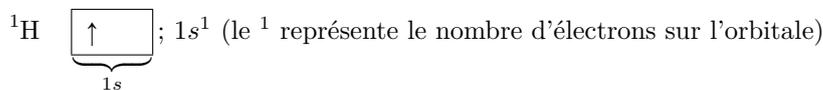
C) Règle de Klechkowski (empirique)

Le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $n + l$. A égalité, on remplit les orbitales du n le plus faible en premier.



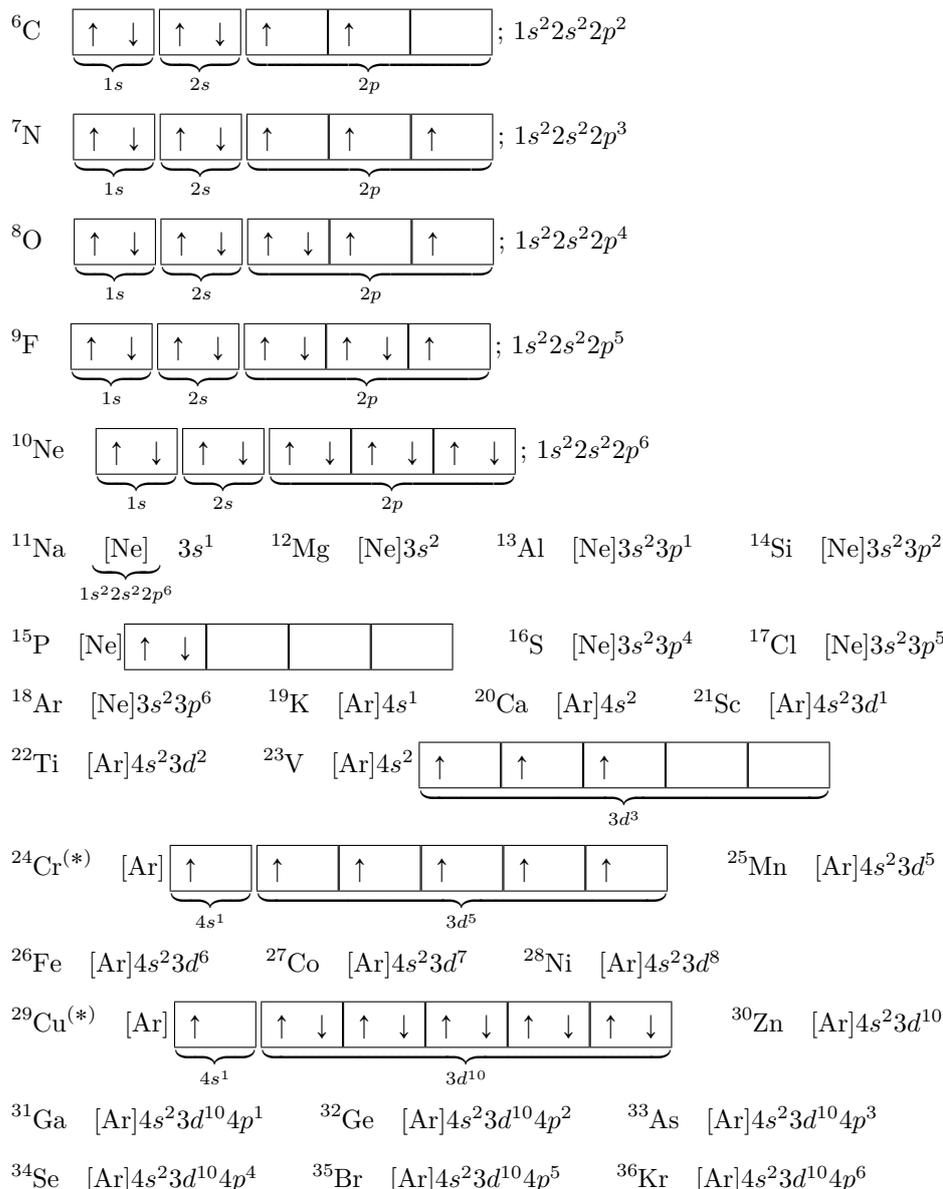
$$\text{Remplissage de : } \frac{1s}{n+l=1}, \frac{2s}{2}, \frac{2p, 3s}{3}, \frac{3p, 4s}{4}, \frac{3d, 4p, 5s}{5} \quad (3.4)$$

D) Configuration électronique des atomes



Règle de Hund Lorsqu'un niveau d'énergie est dégénéré, l'état le plus stable correspond au maximum d'électrons non appariés. $\uparrow \uparrow$ est plus stable que $\uparrow \downarrow$.

Lorsqu'il existe des électrons célibataires (non appariés), l'atome est dit paramagnétique. Si au contraire tout les électrons sont appariés, il est dit dimagnétique.



E) Électrons de cœur et électrons de valence

Électrons de valence ce sont les électrons associés à la plus grande valeur de n et les électrons en cours de remplissage (ou qui viennent de l'être).

Électrons de cœur ce sont les autres électrons (il ne participent pas aux réactions chimiques)

F) Configuration électronique des ions

1) Cations

On enlève les électrons les moins liés à l'atome/ les plus énergétiques pour obtenir la configuration électronique du cation.

Exemples

- Na $[\text{Ne}]3s^1$
Donc $\text{Na}^+ [\text{Ne}] = 1s^2 2s^2 2p^6$
- C $1s^2 2s^2 2p^2$
Donc $\text{C}^+ 1s^2 2s^2 2p^1$
- *Attention* : Fe $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$
Et $\text{Fe}^{2+} [\text{Ar}]3d^6$ ($4s$ est plus énergétique que $3d$)

2) Anions

On utilise le principe de Pauli, les règles de Klechkowski et Hund.

Exemple :

Cl $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$, donc $\text{Cl}^- [\text{Ne}]3s^2 3p^6$.

G) Lien avec le tableau périodique

Chaque période correspond au remplissage d'une nouvelle couche.

Chaque colonne contient les éléments qui ont la même configuration électronique de valence.

On observe une structure en blocs (voir chapitre 1 : classification périodique des éléments).