

Configuration électronique des atomes

I. Généralités

La mécanique classique (Newtonienne) étudie avec précision les mouvements des objets macroscopiques. Les lois de cette mécanique n'ont pas pu être étendues à l'échelle microscopique.

La théorie de Bohr qui postule que les électrons en mouvement décrivent des orbites autour du noyau a échoué en vue de la complexité du mouvement de ces derniers.

La mécanique classique n'a pas pu donner des explications à certains phénomènes qui ont été observés à cet échelle.

A ce stade nécessité de nouvelles lois pouvant régir le mouvement de telles particules énormément petites, ce qui a mené aux lois de la mécanique quantique.

II. Elément de la mécanique quantique

La mécanique classique décrit les objets en mouvement comme étant des points matériels par contre la mécanique quantique décrit les objets en mouvement comme des ondes matériels.

1. postulat de Debroglie: 1924

A toute particule en mouvement de masse m se déplaçant à une vitesse v est associé une onde de longueur λ tel que : $\lambda = h/m.v$

Ou : λ représente la longueur de l'onde.

h la constante de Planck ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J.S)

m la masse de la particule.

v la vitesse de la particule.

Exemple:

Trouver les longueurs des ondes d'une balle de tennis et d'un électron sachant que:

	Balle de tennis	Electron
Masse(g)	200	$2 \cdot 10^{-31}$
Vitesse (m/s)	30	$3 \cdot 10^8$

Réponse: $\lambda_{\text{Balle}} = 10^{-34} \text{m}$; $\lambda_{\text{électron}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{m}$

On remarque que l'effet ondulatoire est négligeable pour le cas de la balle mais il est important avec l'exemple de l'électron.

Conclusion : l'effet ondulatoire n'a de signification qu'à l'échelle microscopique.

2. Principe d'incertitude d'Heisenberg: 1926

Il est impossible de déterminer avec précision au même temps la position et la vitesse d'un objet en mouvement à l'échelle microscopique.

Si : Δx représente l'incertitude sur la position et Δv l'incertitude sur la vitesse, on a :

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

Le mieux que l'on puisse faire est de déterminer la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace.

C'est ainsi que la notion d'orbite connue en mécanique classique se remplace en mécanique quantique par la partie de l'espace où il est probable que l'électron existe.

III. Notion d'orbitale atomique

La notion d'orbite perd son sens en mécanique quantique et va être remplacée par l'orbitale atomique.

1. L'équation de Schrödinger

La probabilité de présence de l'électron peut être exprimée à l'aide d'une fonction notée ψ qui représente l'amplitude de l'onde associée au mouvement de l'électron.

Cette fonction est la solution d'une fameuse équation différentielle du second ordre appelée équation de Schrödinger donnée par l'expression :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Opérateur mathématique appelé le laplacien}$$

E :Energie totale du système étudié.

V :Energie potentielle.

ψ :Fonction d'onde.

2. L'orbitale atomique

Une orbitale atomique est conventionnellement représentée par une surface fermée limitant le volume dans lequel la probabilité de présence de l'électron est 95%.

A chaque orbitale atomique est associé trois nombres n , l et m appelés nombres quantiques :

1. Le nombre quantique principal : Noté n
 - Il caractérise le niveau d'énergie associé à l'orbitale.

- $n \in \{1,2,3,4,5,6,7\}$
2. Le nombre quantique secondaire ou azimutale : Noté l
- Il caractérise la forme de l'orbitale.
 - $0 \leq l \leq n - 1$
 - $l = 0$ Correspond à l'orbitale atomique s .
 - $l = 1$ Correspond à l'orbitale atomique p .
 - $l = 2$ Correspond à l'orbitale atomique d .
 - $l = 3$ Correspond à l'orbitale atomique f .
3. Le nombre quantique magnétique: Noté m
- Il caractérise l'orientation de l'orbitale dans l'espace
 - $-l \leq m \leq +l$

Exemple :

$$l = 1(\text{orbitale } p) \rightarrow m = -1,0,1.$$

$m = -1$ Correspond à l'orbitale atomique p orienté selon l'axe des x , cela est associé à l'orbitale p_x .

$$m = 0 \rightarrow p_y$$

$$m = 0 \rightarrow p_z$$

D'une façon générale l'orbitale atomique est toujours notée par le symbole nX_b

Ou n : désigne le nombre quantique principal.

X : Symbole de l'orbitale atomique.

b : Symbole de l'axe de coordonnées($x, y, z, xy, yz, xz, \dots$).

Remarque :

Une orbitale atomique est toujours représentée par un carré qui est appelée case quantique. : case quantique

3. L'électron et le nombre spin

Le mouvement de rotation rapide de l'électron autour de lui-même permet de quantifier son moment cinétique intrinsèque on lui associant un nombre dit nombre quantique de spin noté s .

- Il caractérise l'orientation de l'électron dans un champ magnétique.

- $s = +1/2$ où $s = -1/2$ selon le sens de rotation de l'électron.

Remarque :

Un électron est caractérisé par quatre nombres quantiques n, l, m et s dont les trois premiers caractérisent l'orbitale ou probable son existence et le dernier quantifie son mouvement.

Exemple :

Orbitales atomiques associées aux niveaux énergétiques caractérisés par :

$n = 1, n = 2$ et $n = 3$ et leurs représentations en cases quantiques.

n	couche	l	m	représentation	
1	K	0	0	\square 1s	1.0.A
2	L	0	0	\square 2s	4.0.A
		1		$\square \square \square$ $2p_x 2p_y 2p_z$	
3	M	0	0	\square 3s	9.0.A
		1	-1, 0, 1	$\square \square \square$ $3p_x 3p_y 3p_z$	
		2	-2, -1, 0, 1, 2	$\square \square \square \square \square$ $3d_{xy} 3d_{yz} 3d_{xz} 3d_{z^2} 3d_{x^2-y^2}$	

IV. La structure électronique des atomes

La disposition des Z électrons d'un atome dans son état fondamental autour de son noyau de charge $+Ze$ obéit aux règles suivantes :

1. Règles de remplissage des orbitales atomiques

a. Règle de Klechkovsky (principe de stabilité)

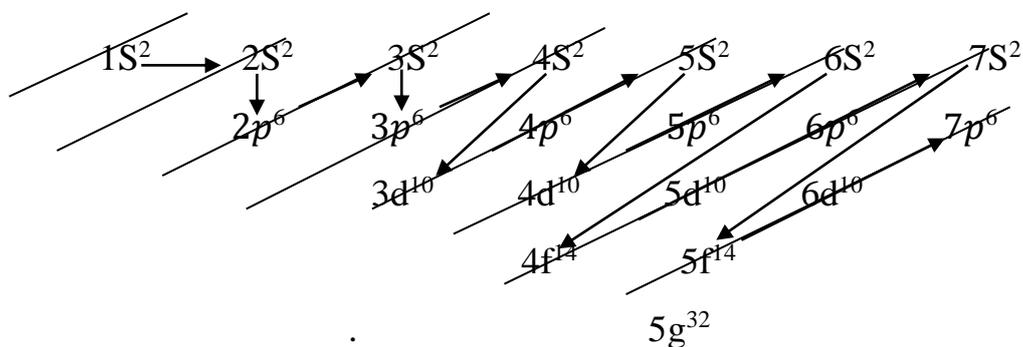
Les électrons occupent à l'état fondamentale les orbitales atomiques de plus basses énergie ce qui confère à l'atome une énergie minimale associée à une stabilité maximale.

Remarque :

X Le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre croissant de $n+l$.

X Dans le cas où les sommes $n+l$ soient égaux le remplissage se fait dans l'ordre croissant de n .

L'ordre de remplissage des orbitales atomiques se fait comme indiqué sur le diagramme suivant, appelé diagramme de Klechkovsky.



b. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent jamais avoir leurs nombres quantiques identiques.

Cela entraîne, à la limite, que deux électrons probables dans une même orbitale atomique doivent différer au moins par leur nombre quantique de spin s .

Remarque :

Comme modèle de notation, l'électron en mouvement dans un sens choisit positif est représenté par une flèche orientée vers le haut (spin up) et vers le bas pour une rotation de l'électron dans le sens inverse (spin down).

Electron en spin up. \uparrow

Electron en spin down. \downarrow

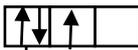
Selon le principe d'exclusion de Pauli :

Notation non permise. $\uparrow\uparrow$

Notation permise. $\uparrow\downarrow$

c. Règle de Hund (règle de haute multiplicité de spin)

Les électrons se répartissent dans les orbitales atomiques de façon à occuper le maximum de cases du niveau avant de saturer totalement chaque orbitale.

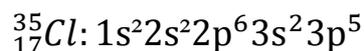
Répartition non permise. 

Répartition permise. 

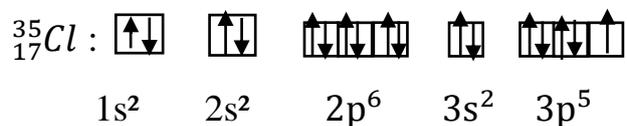
2. Représentation des structures électroniques

Exemple :

Prenons le cas de la représentation électronique de l'atome de ${}_{17}^{35}\text{Cl}$.



On peut aussi utiliser la représentation par les cases quantiques



Remarque :

On utilise souvent le terme « configuration électronique » ou bien « structure électronique »

Une case quantique peut être noté, contenant un électron ou bien deux électrons.


Case vacante


électron célibataire


électrons appariés

Si dans la configuration électronique d'un atome tous les électrons son appariés, s'il existe au moins un électron célibataire, l'atome est dit paramagnétique.

Les électrons des couches internes sont dits électrons internes ou de cœur par contre ceux des couches externes sont appelés électrons externes ou de valences, ils déterminent la réactivité de l'élément (propriétés chimiques).

Exemple :

Etablir la configuration électronique du ${}_{29}\text{Cu}$.

Représenter les électrons externes par des cases quantiques.

S'agit-il d'un atome paramagnétique ou diamagnétique ?