

CHIMIE GENERALE ET ORGANIQUE

Chapitre I

Cours 3 : La Configuration électronique des atomes

Enseignant : DAOUD Ismail

TABLE DES MATIERES

1. Configuration électronique des atomes

1.1. Introduction des nombres quantiques	3
1.2. Principes régissant la structure électronique d'un atome	8
1.3. Règle de Klechkowski ($(n + l)$ minimal)	9
1.4. Principe d'exclusion de Pauli (Cases quantiques)	9
1.5. Règle de Hund	11
1.6. Limites de la règle de Klechkowski et exceptions aux règles de remplissage	12
1.7. Electrons de cœur et de valence	13
1.8. Configuration électronique d'un ion	14

1. Configuration électronique des atomes

1.1. Introduction des nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques**.

Couche électronique et nombre quantique principal (n)

En 1913, BOHR élaborera une théorie basée sur l'hypothèse selon laquelle "l'énergie d'un électron ne varie pas de façon continue, mais par bonds". Lorsque l'électron est à son niveau d'énergie le plus faible, on dit qu'il est à son niveau de base ou **niveau fondamental**.

Ces niveaux d'énergie des électrons ou couches électroniques sont numérotés 1, 2, 3...7 à partir du niveau de base et le numéro d'ordre des différents niveaux est appelé **nombre quantique principal**.

Le nombre **n**, **nombre quantique principal** définit par :

➤ $n > 0 \Rightarrow n = 1, 2, \dots, 7$

➤ Un niveau d'énergie signifie une couche ou période ou ligne dans le tableau périodique.

➤ Les niveaux d'énergie correspondant à $n = 1, n = 2, \dots, n = 7$ sont appelés **couches K, L, M, N, O, P, Q**.

➤ Quantifie et définit un niveau d'énergie de l'électron $E_{(eV)} = -13.6 * \frac{Z^2}{n^2}$

➤ Calculer le nombre des OAs : n^2

➤ Le nombre d'électrons dans les différents niveaux est limité à $2n^2$.

Exemple : il n'y aura pas plus de 2 électrons et 1 Orbitale atomique au niveau le plus bas car : ($n = 1 \Rightarrow 2n^2 e^- = 2 * 1^2 = 2 e^-$ et $n^2 = 1^2 = 1$ OAs).

Sous-couche électronique et nombre quantique secondaire (l)

De telles irrégularités dans le remplissage des couches ou niveaux d'énergie électroniques nous obligent à admettre qu'il existe, dans chaque couche, des sous-niveaux d'énergie différents. Chaque couche doit être envisagée comme un ensemble de **sous-couches**, (**l**) dont les énergies diffèrent. Le nombre de sous-niveaux est donné par la valeur du nombre

quantique principal n .

Le nombre l , **nombre quantique secondaire** définit par :

➤ $0 \leq l \leq n-1$

➤ Un sous-niveau d'énergie signifie une sous-couche.

➤ Les sous-niveaux d'énergie correspondant à $l = 0, n = 1, \dots, n = 4$ sont appelés **sous-couches** s, p, d, f .

➤ l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

Orbitale et nombre quantique magnétique (m)

En outre, pour chaque sous-niveau, le **nombre quantique magnétique (m)** caractérise les diverses **orbitales** électroniques, dont chacune présente la même énergie électronique mais une orientation spatiale différente. Il y a, pour chaque sous-couche, $[2l+1]$ orbitales de formes proches mais d'orientation différente.

Le nombre m , **nombre quantique magnétique** définit par :

➤ $-l \leq m \leq +l$

➤ Définit l'orientation de l'orbitale.

Exemple :

$l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale $s \Rightarrow 1$ case quantique

$l = 1 \Rightarrow m = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie $\Rightarrow 3$ cases

quantiques.

a. Fonction d'onde

: est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,

- elle est fonction des coordonnées de l'électron,

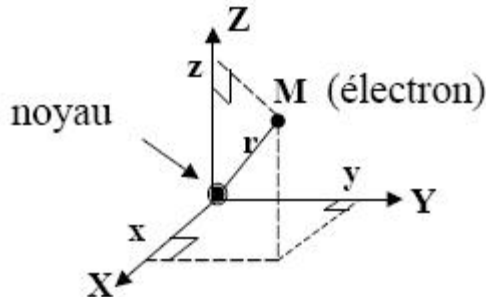
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : **n, l et m_l** : n, l, m

Exemple : l'orbitale $2s$ est représentée par la fonction d'onde : $2, 0, 0$

Equation de Schrödinger : c'est une équation fondamentale dans la mécanique ondulatoire : $H \psi = E \psi$, elle permet de calculer ψ .

b. Densité de probabilité

L'électron est caractérisé par : son état énergétique et par sa probabilité de présence à un endroit donné.



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

$$dP = |\psi|^2 dV$$

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

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence ou densité électronique.

La condition de normalisation par définition est la probabilité de trouver l'e- dans tout l'espace $=1 \Rightarrow \int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dV = 1$.

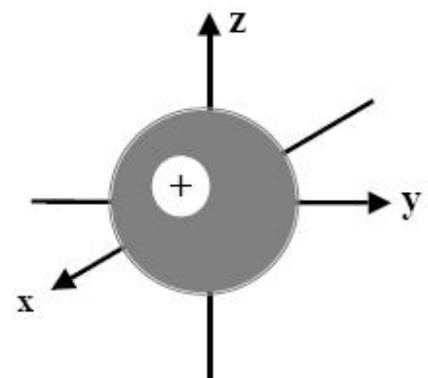
c. Représentation graphique des fonctions $\psi_{n,l,m}$

Description de l'orbitale « s »

L'orbitale « s » correspond à la condition $l = 0$ implique $m = 0$. et ces fonctions d'onde s'écrivent : $\psi_{n,0,0}$ ou ψ_{ns} .

Pour les orbitales s , la densité de probabilité de présence $|\psi|^2$ de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r . L'orbitale est dite de **symétrie sphérique**.

Remarque : le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde ψ_{1s}

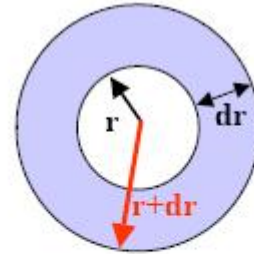
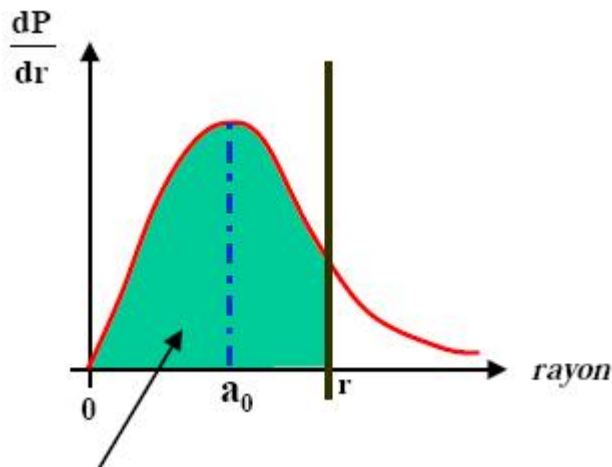


Orbitale "1s"

Densité de probabilité radiale

$$D = \frac{dP}{dr}$$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.



volume compris entre deux sphères de rayon r et $r + dr$

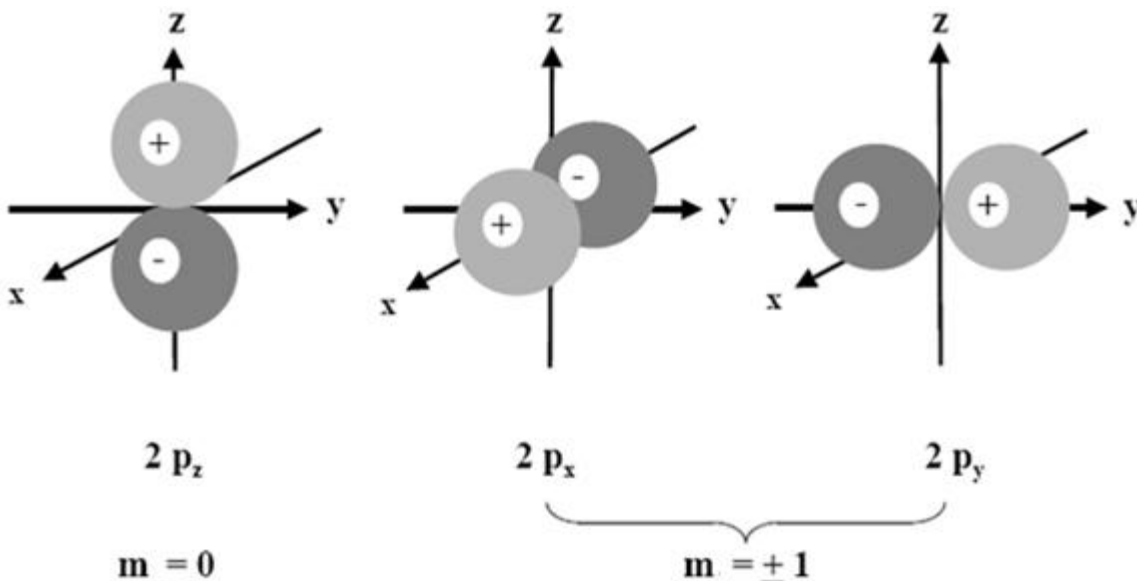
Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau.

a_0 = rayon de l'atome de Bohr = $0,53 \text{ \AA}$, Pour $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA} \Rightarrow$ on a 33 % de chance de trouver l'e⁻ à l'intérieur de la sphère. **Pour $r = 4,2 a_0$, $P = 99 \%$ et $r = 6 a_0$, $P = 99,9 \%$**

Description des orbitales « p »

Les orbitales p ($l = 1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x , y et z du trièdre de référence.

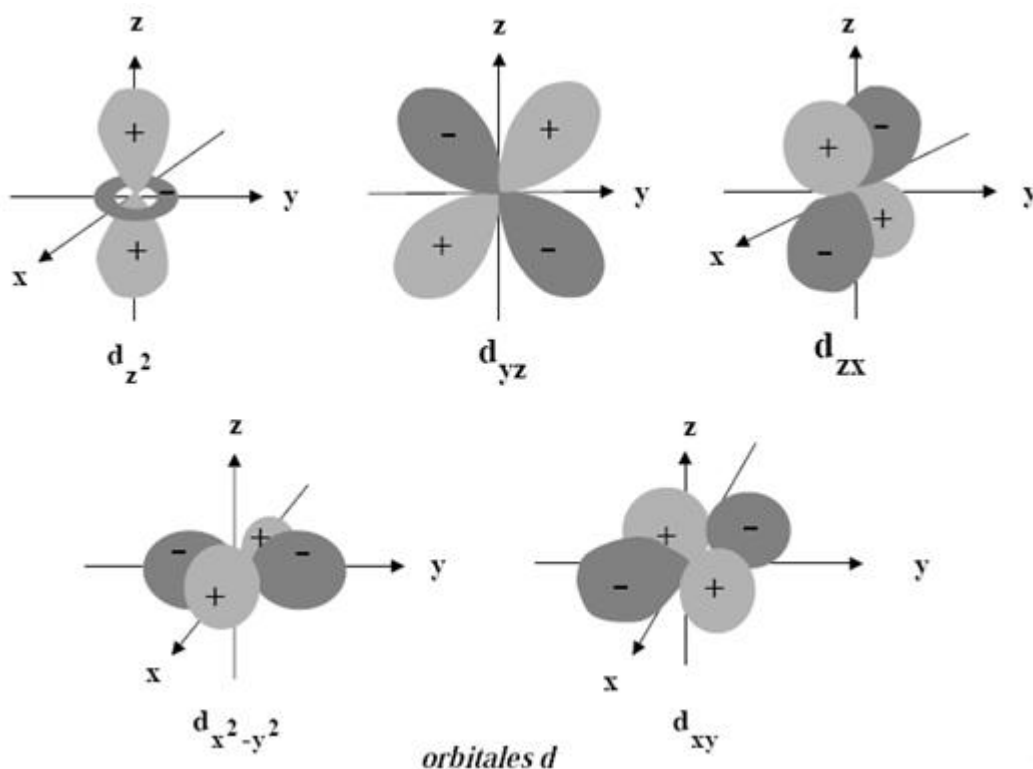
On les appelle donc " $n p_x$ ", " $n p_y$ " et " $n p_z$ " selon la valeur de m ($n \geq 2$).



Remarque : le signe + ou – indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ .

Description des orbitales « d »

$$l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \text{ (n}^3 \text{ 3)}.$$



Nombre d'électrons par orbitale et spin (s)

En plus des trois nombres quantiques nécessaires pour décrire dans l'espace la position de l'électron par rapport au noyau, il existe un quatrième nombre quantique, interne à l'électron lui-même, qui décrit la rotation (on conserve souvent le mot anglais "**spin**") de l'électron sur lui-même. Etant donné le fait que cette rotation ne peut s'effectuer que dans le sens positif ou le sens négatif, ce nombre ne peut prendre que deux valeurs.

↑ : électron de $S = +1/2$, ↓ : électron de $S = -1/2$

Exemple

- Déterminer les nombres quantiques associés au nombre quantiques principal $n=3$?

- Combien d'orbitales atomiques sont associées à $n=3$? Combien d'électron ?

Réponse : On a : $n > 0$ et $0 \leq l < n-1$, $-l \leq m \leq +l$, $S = \pm 1/2$

$n > 0$:

$n=3 \Rightarrow$ Couche M (Ligne 3 ou période 3)

$0 \leq l < n-1 \Rightarrow 0 \leq l < 2$

$l=0 \Rightarrow$ Sous-couche s \Rightarrow 1 OA ou 1 case quantique \Rightarrow

$l=1 \Rightarrow$ Sous-couche p \Rightarrow 3 OAs ou 3 cases quantiques \Rightarrow

$l=2 \Rightarrow$ Sous-couche d \Rightarrow 5 OAs ou 5 cases quantiques \Rightarrow

$-l \leq m \leq +l$:

$l=0 \Rightarrow -0 \leq m \leq +0 \Rightarrow m = 0$

$l=1 \Rightarrow -1 \leq m \leq +1 \Rightarrow m = -1, 0, +1$

$l=2 \Rightarrow -2 \leq m \leq +2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$

} Il y a 9 valeurs de $m \Rightarrow$ 9 OAs

$S = \pm 1/2$:

$S = +1/2 \Rightarrow$ et $S = -1/2 \Rightarrow$

➤ On a : $2n^2$ électrons et n^2 orbitales atomiques (cases quantiques)

Nombre des électrons : $2(3)^2 = 18 e^-$

Nombre des orbitales atomiques (cases quantiques) : $(3)^2 = 9$ OAs.

1.2. Principes régissant la structure électronique d'un atome

Donner la **configuration électronique** (ou **structure électronique**) d'un atome, c'est préciser la répartition des électrons dans les diverses couches et sous-couches de cet atome à l'état fondamental, énoncées par ordre d'énergie croissante. La configuration électronique est avantageusement complétée par la représentation des **cases quantiques** figurant les orbitales.

Les configurations électroniques ne sont établies que pour l'atome dans son état fondamental.

Les électrons sont répartis de manière à obtenir la configuration de minimum d'énergie.

Les électrons sont répartis par ordre croissant d'énergie en commençant par la sous-

couche de plus basse énergie. Cet ordre des sous-couches donné par la règle de Klechkowski.

Les règles à respecter sont : la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et, types de représentation de la configuration électronique et la règle de Hund.

1.3. Règle de Klechkowski (($n + l$) minimal)

L'ordre des énergies croissantes des orbitales est l'ordre des valeurs croissantes de la somme ($n + l$). Lorsque la somme ($n + l$) est identique pour 2 sous-couches, la sous-couche de plus basse énergie est celle pour laquelle n est le plus petit. Cet ordre correspond à l'ordre d'attribution des sous-couches aux électrons (Fig.4).

L'expérience a montré que cette règle présente certaines exceptions.

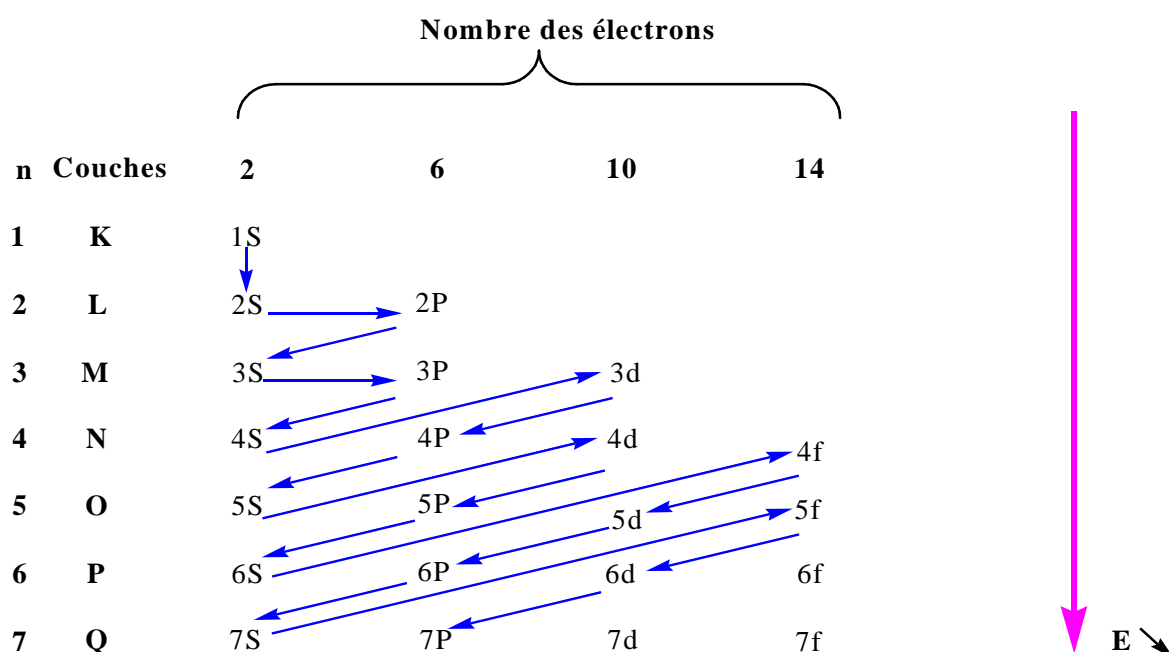


Fig. 4 : Ordre d'attribution des sous-couches aux électrons selon la règle de Klechkowski

1.4. Principe d'exclusion de Pauli (Cases quantiques)

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les mêmes quatre nombres quantiques.

Cela régit la représentation des électrons dans les cases quantiques, représentation qui

permet de distribuer les électrons en fonction des valeurs de m dans une sous-couche donnée.

Il y a autant de cases quantiques que de valeurs de m possibles ; chacune contient au maximum deux électrons de même valeur de n , l et m , mais de spins opposés. Par convention, on écrit \uparrow pour un électron de $S = +1/2$, et \downarrow pour un électron de $S = -1/2$.

Conséquence \Rightarrow Une OA donnée (n , l et m donnés) ne peut décrire que 2 électrons, et donc :

\Rightarrow 2 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche s

\Rightarrow 6 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche p

\Rightarrow 10 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche d

\Rightarrow 14 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche f.

Il existe 3 types de représentation de la configuration électronique, dans notre cas on va illustrer ces 3 types en utilisant l'exemple de l'atome de Bore (${}_5\text{B}$) dans son état fondamental.

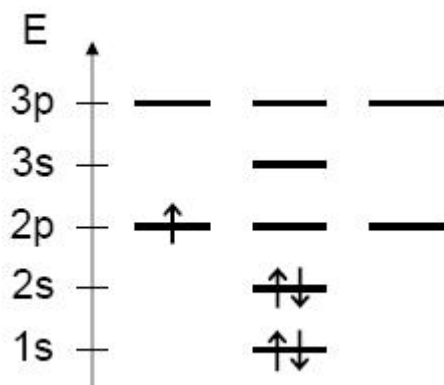
Représentation dans le diagramme énergétique

Représentation dans le diagramme énergétique les électrons sont représentés par des flèches verticales.

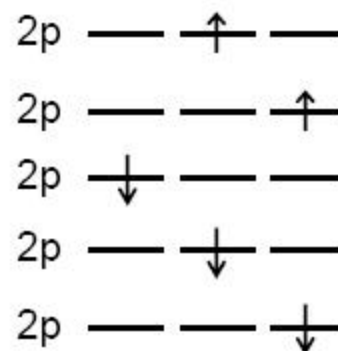
\uparrow : électron de $m_s = +1/2$, \downarrow : électron de $m_s = -1/2$

$\uparrow\downarrow$: deux électrons décrits par la même OA : doublet d'électrons appariés. Deux électrons appariés ont nécessairement des nombres quantiques de spin opposés «**spins anti-parallèles**» pour respecter le principe d'exclusion de Pauli.

Une représentation possible



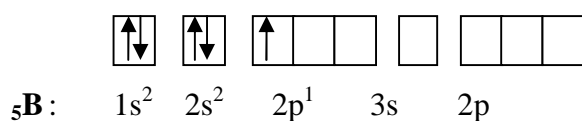
Les 5 autres représentations équivalentes (les niveaux 1s et 2s étant les mêmes).



Nous remarquons que l'atome de bore a 2 doublets d'électrons appariés et un électron célibataire.

Représentation en cases quantiques

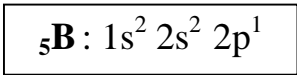
Cette représentation basée sur l'utilisation des cases quantiques car les OA sont représentées par des cases appelées « cases quantiques ». Ces cases sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie, en plus, les cases accolées représentent des OA dégénérées.



Écriture simplifiée de la configuration électronique

Cette écriture simplifiée de la configuration électronique est basée sur le diagramme de Klechkowski.

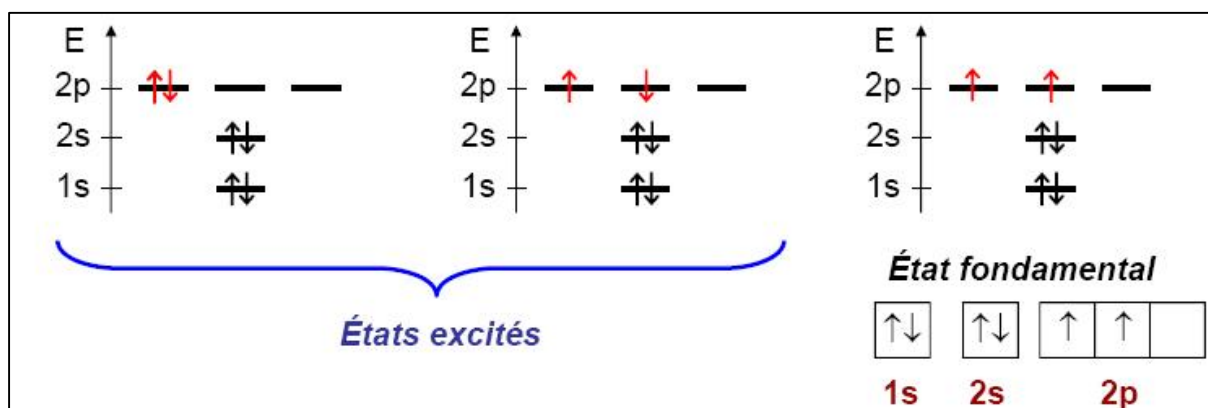
Les sous-couches sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie, le nombre d'électrons peuplant chaque sous-couche étant indiqué en exposant.



1.5. Règle de Hund

Pour des orbitales atomiques dégénérées, l'état de stabilité maximum est obtenu lorsque les électrons occupent le maximum de ces OA dégénérées, leurs nombres magnétiques de spin étant de même signe (« spins parallèles »).

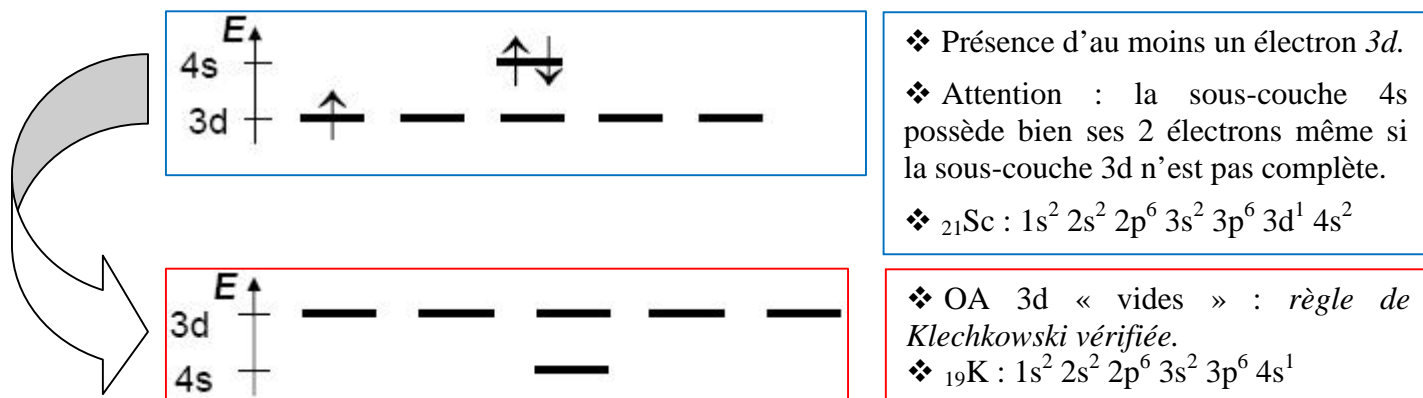
Exemple : Configuration électronique de l'atome de carbone (${}_6\mathbf{C}$) dans son état fondamental ?



1.6. Limites de la règle de Klechkowski et exceptions aux règles de remplissage

Inversions de sous-couches

Parmi les exceptions de la règle de Klechkowski est l'inversion des sous-couches 4s et 3d, c.à.d. une variation de l'ordre de la règle de Klechkowski.

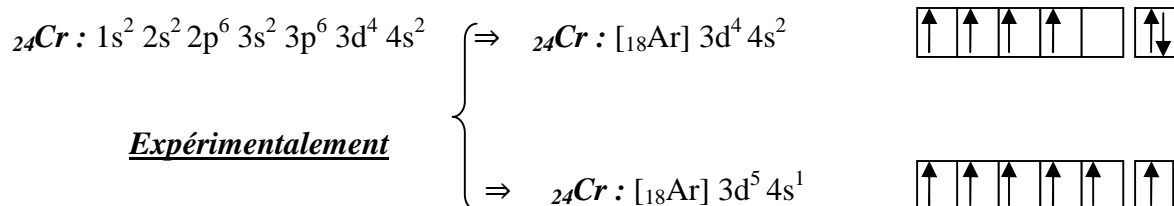


Remarque : L'inversion est identique pour les sous couches 5s et 4d (puis 6s et 4f, puis 7s et 5f, etc.).

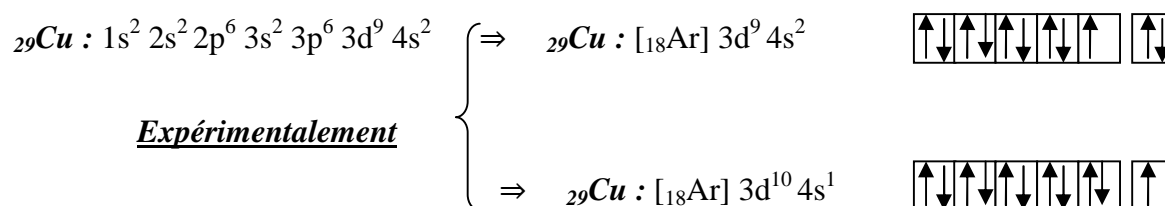
Exceptions aux règles de remplissage de Klechkowski

La sous couche d est plus stable lorsqu'elle est pleine (d^{10}) ou à moitié pleine (d^5), règle valable uniquement pour cette sous couche (cas des groupes du chrome et du cuivre).

Cas du chrome (${}_{24}\text{Cr}$) :



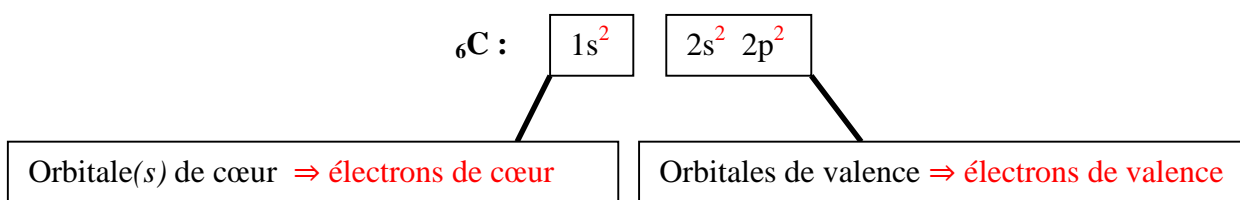
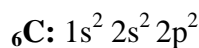
Cas du cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) :



1.7. Electrons de cœur et de valence

Définitions

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ceux qui appartiennent à des sous-couches d et f en cours de remplissage.



Les électrons de valence sont moins liés au noyau que les électrons de cœur et eux qui sont responsables de la formation des liaisons des molécules.

La représentation de Lewis des atomes ne tient compte que des **électrons de valence**. Les **électrons célibataires** sont représentés par des **points** et **doublets d'électrons** sont représentés par des **tirets**.

D'après la représentation de Lewis une OA de valence vide peut-être représentée par un rectangle vide (= lacune électronique).

Exemples

