

L'organisation des électrons dans les atomes



I – Introduction: le modèle quantique de l'atome

Equation de Schrödinger, Fonction d'onde, Probabilité de présence

II – Atomes hydrogénoïdes

1) *Orbitales atomiques et nombres quantiques*

2) *Nomenclature des OA*

3) *Expressions analytiques*

4) *Représentation des OA*

5) *Energie des OA*

6) *Le nombre quantique de spin*

7) *Le formalisme des « cases quantiques »*

III – Atomes polyélectroniques

1) *Energie des OA*

2) *Configuration électronique des éléments : règles de Pauli, Kleshkovski et Hund*

3) *Exceptions aux règles de remplissage des OA*



Le modèle quantique de l'atome

Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$


Fonction d'onde, probabilité de présence

Les modèles actuels de l'atome sont issus des principes de la mécanique quantique

Dualité onde/corpuscule (De Broglie) $\lambda = h/m.v = h/p$

Principe d'indétermination (Heisenberg) $\Delta x.\Delta p > h/2\pi$

Le concept de trajectoire n'existe pas en mécanique quantique

Le comportement ondulatoire d'une (d'un ensemble de) particule(s) est décrit par une fonction d'onde (Ψ).

Fonction d'onde, probabilité de présence

Pour un système hydrogénoïde (comportant un seul électron), le carré de la fonction d'onde représente la *densité de probabilité de présence* de l'électron dans l'espace

$$\Psi^2 = \frac{dP}{dV} \quad dP = \text{probabilité de trouver la particule dans un volume élémentaire } dV$$

Probabilité de trouver la particule dans un volume V_0

$$P = \int_{V_0} \Psi^2 \cdot dV$$

Si V_0 correspond à tout l'espace accessible à la particule, $P = 1$

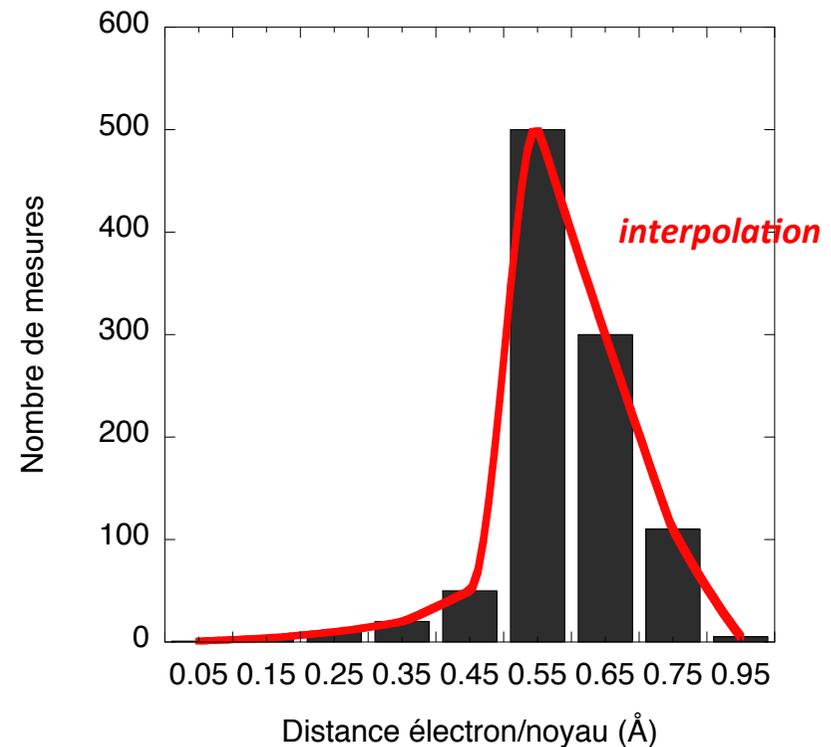
$$\int_{V_0} \Psi^2 \cdot dV = 1 \quad \text{La fonction d'onde est normalisée}$$

Fonction d'onde, probabilité de présence

Exemple: On effectue 1000 mesures de la distance électron-noyau dans l'hydrogène

*Résultats : Nombre de mesures
N comprises entre d1 et d2*

d1	d2	N
0.0000	0.10000	1.0000
0.10000	0.20000	4.0000
0.20000	0.30000	10.000
0.30000	0.40000	20.000
0.40000	0.50000	50.000
0.50000	0.60000	500.00
0.60000	0.70000	300.00
0.70000	0.80000	110.00
0.90000	1.0000	5.0000



Probabilité que l'électron se trouve à une distance inférieure à 0.6 Å du noyau ?

Fonction d'onde, probabilité de présence

Pour un système à N électrons, la fonction d'onde dépend des coordonnées d'espace des N électrons

$$\Psi(x_1, y_1, z_1 \dots x_N, y_N, z_N)$$

Le carré de la fonction d'onde représente la *densité de probabilité de présence simultanée* des électrons dans l'espace

C'est-à-dire la probabilité que l'électron 1 se trouve dans le volume dV_1 pendant que l'électron 2 se trouve dans le volume dV_2 , etc.

Equation de Schrödinger

Une fonction d'onde décrit **un état** dans lequel se trouve un atome.

Chaque état est associé à une énergie E. Pour déterminer les fonctions d'onde d'un atome, il faut résoudre **l'équation de Schrödinger** :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

E: Energie totale des électrons (énergie cinétique + énergie potentielle)

V: Energie potentielle du système (les interactions entre les particules)

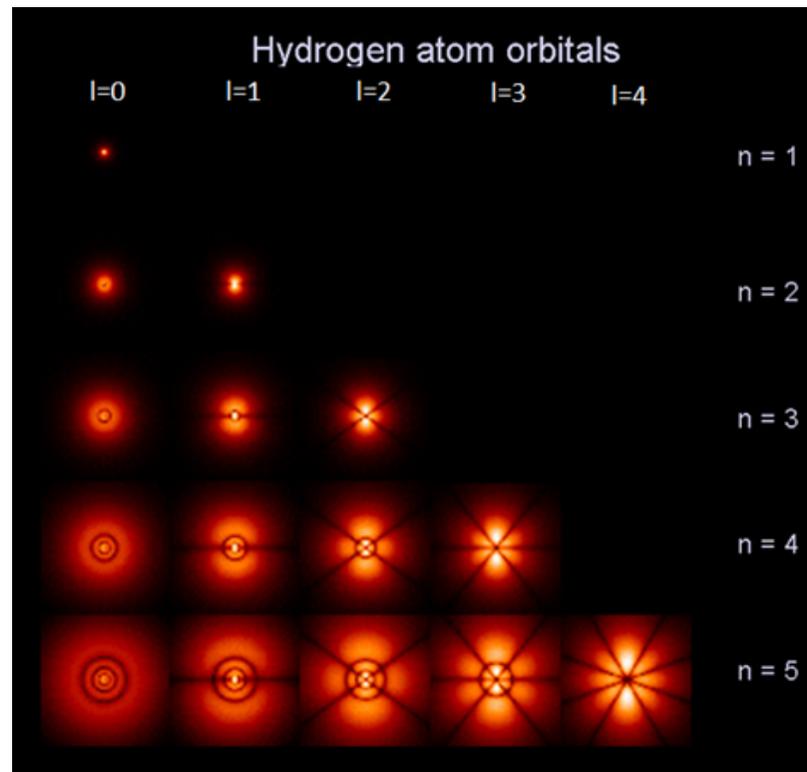
h: Constante de Planck

L'équation de Schrödinger possède une infinité de solutions.

Elle n'est soluble de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes (1 noyau + 1 électron)

H	He⁺	Li²⁺	Be⁴⁺	B⁵⁺	...
Z=1	Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	...

Les systèmes hydrogénoïdes



Nombres quantiques

Il est possible de déterminer l'expression exacte des fonctions $\Psi(x,y,z)$ solutions de l'équation de Schrödinger qui satisfont la contrainte de normalisation.

Ces fonctions sont appelées les orbitales atomiques.

Elles dépendent de 3 nombres entiers, appelés nombres quantiques:

n = nombre quantique principal ($n > 0$)

l = nombre quantique azimutal ($0 < l < n$)

m = nombre quantique magnétique ($-l \leq m \leq +l$)

Une orbitale atomique définit ***un volume dans lequel l'électron a une certaine probabilité de se trouver***. Ce volume est entièrement défini par les 3 nombres quantiques n , l et m .

Nomenclature des orbitales

On utilise une nomenclature particulière pour désigner les OA

Chaque valeur de n définit une couche électronique

n	1	2	3	4	5	6
<i>couche</i>	K	L	M	N	O	P

Chaque valeur de l définit une sous-couche électronique

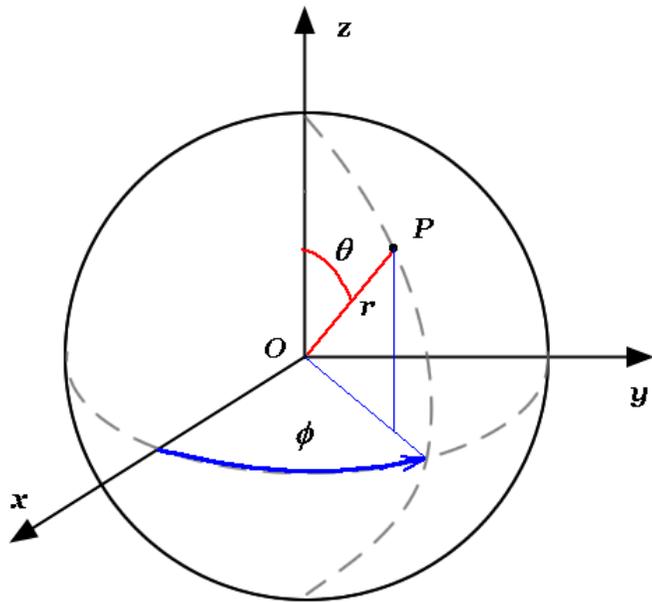
l	0	1	2	3	4
<i>Sous-couche</i>	s	p	d	f	g

Nomenclature des orbitales

n	ℓ	m	<i>orbitales</i>
1	0	0	1 orbitale 1s
2	0	0	1 orbitale 2s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 2p
3	0	0	1 orbitale 3s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 3d
4	0	0	1 orbitale 4s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7 orbitales 4f

Expression des orbitales

Les orbitales atomiques Ψ dépendent des 3 coordonnées spatiales $\{x,y,z\}$ de l'électron. L'atome étant un objet sphérique, on utilise les coordonnées sphériques $\{r,\theta,\varphi\}$ plutôt que les coordonnées cartésiennes



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Dans ce système de coordonnées, les fonctions Ψ peuvent s'écrire comme un produit de 3 fonctions, chacune dépendant d'une seule variable d'espace:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$

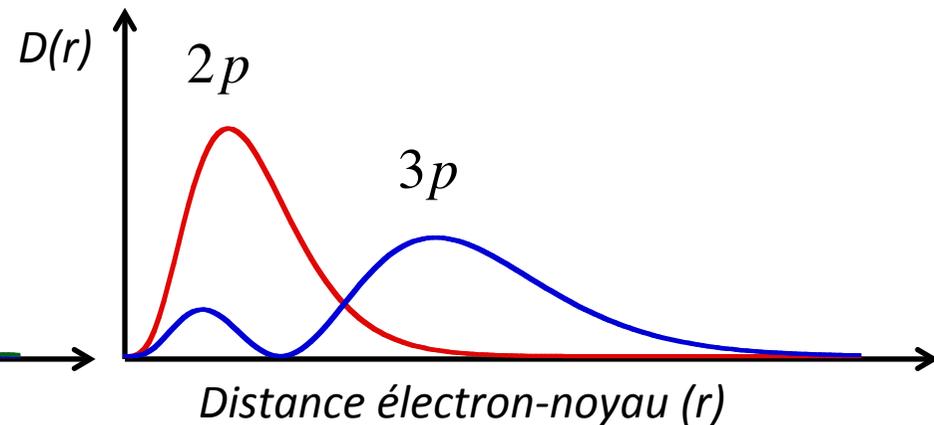
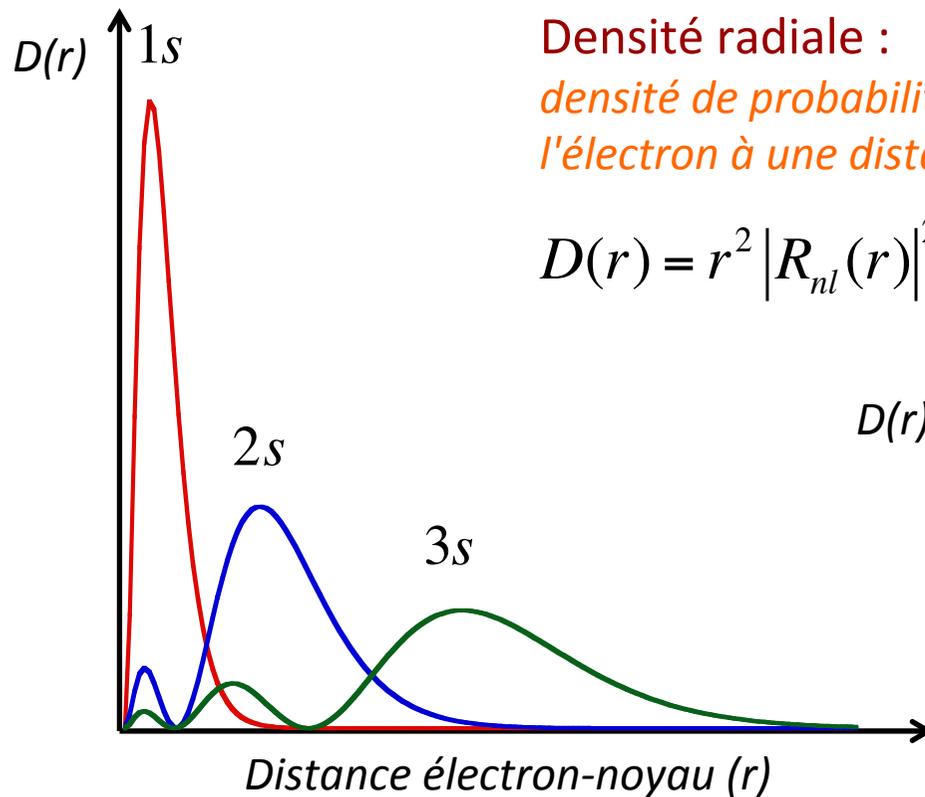
Expression des orbitales

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$

n, ℓ	$R_{nl}(r)$	$\ell, m $	$\Theta_{lm}(\theta)$	m	$\Phi_m(\varphi)$
1 0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$	0 0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2\pi}$
2 0	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$	1 0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos(\theta)$	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\varphi)$
2 1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$	1 1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\theta)$	1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i\varphi)$
3 0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{81} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \exp(-Zr/3a_0)$	2 0	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2(\theta) - 1)$	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-2i\varphi)$
3 1	$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \exp(-Zr/3a_0)$	2 1	$\frac{\sqrt{15}}{2} (\sin \theta \cos \theta)$	2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(2i\varphi)$
3 2	$\frac{1}{\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp(-Zr/3a_0)$	2 2	$\frac{\sqrt{15}}{4} (\sin^2(\theta))$		

Représentation des orbitales

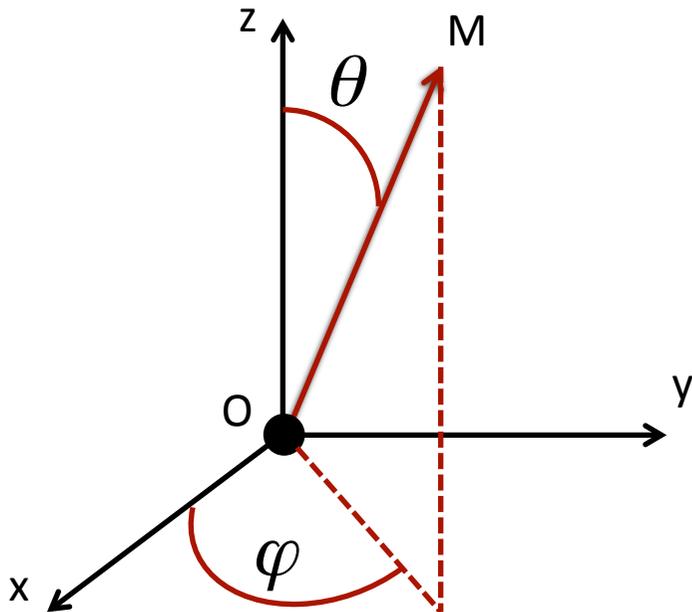
Partie radiale $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$



Représentation des orbitales

Partie angulaire

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{partie radiale}} \underbrace{\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$



On représente la fonction

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

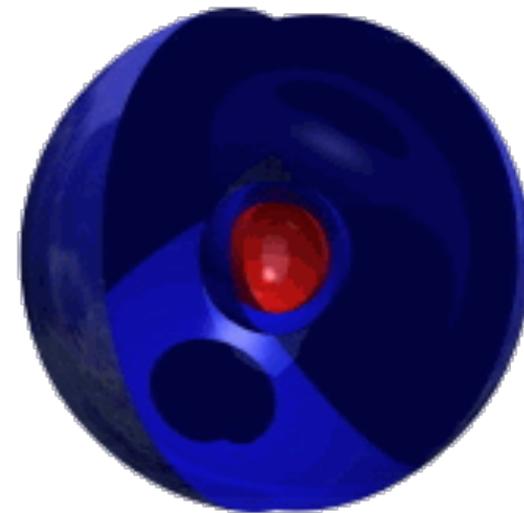
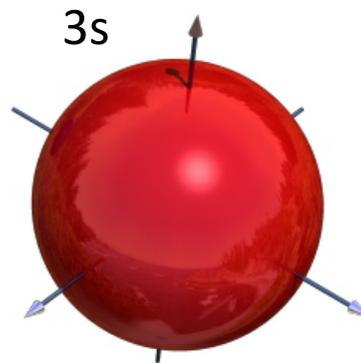
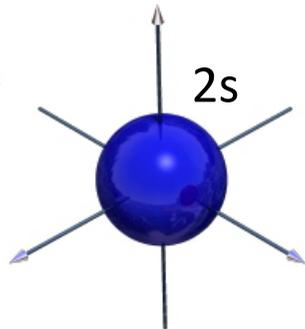
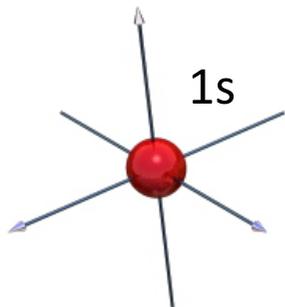
par un diagramme polaire, en portant dans chaque direction de l'espace issue du noyau et caractérisée par les angles θ et φ une longueur

$$OM = |Y(\theta, \varphi)| \quad (\text{ou } OM = |Y(\theta, \varphi)|^2)$$

Pour rappeler le signe de la partie angulaire alors qu'on ne trace que son module, on affecte à la courbe différentes couleurs

Représentation des orbitales

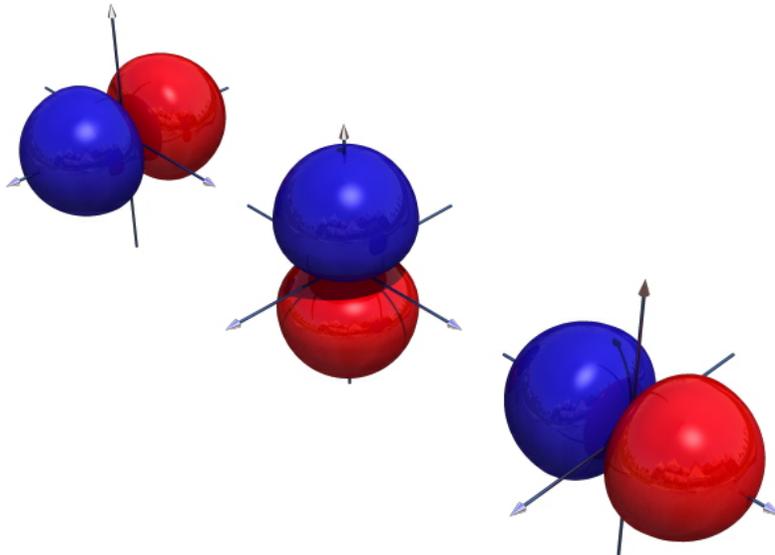
Les orbitales s Représentation 3D



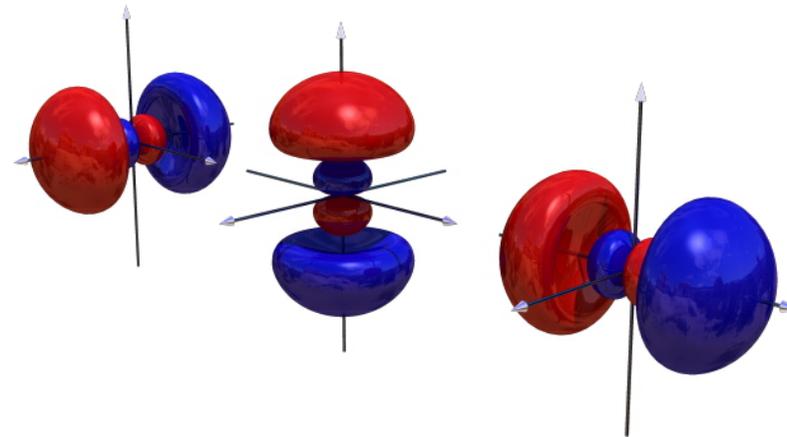
Orbitale 2s

Représentation des orbitales

Les orbitales p Représentation 3D



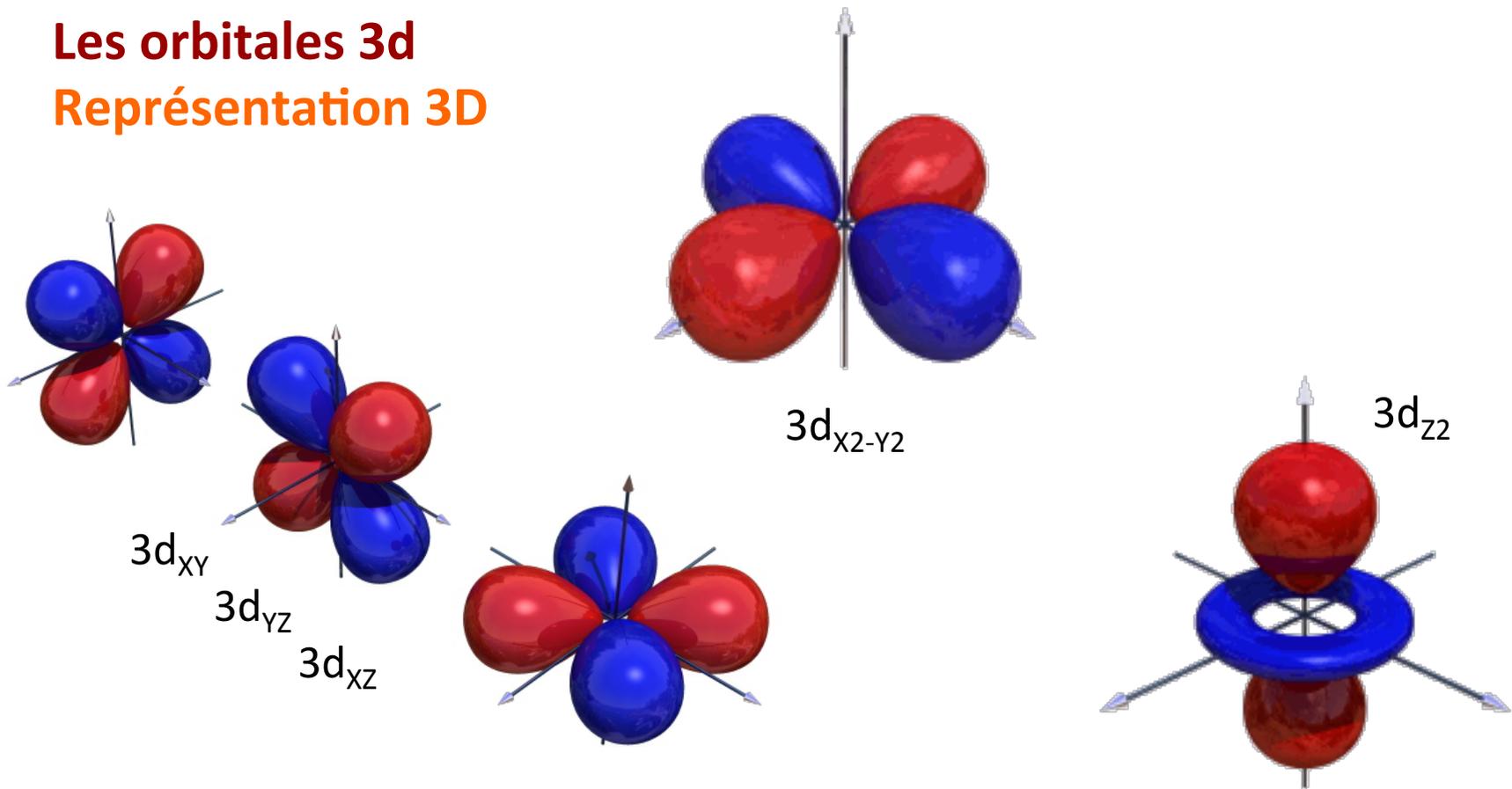
Orbitales 2p



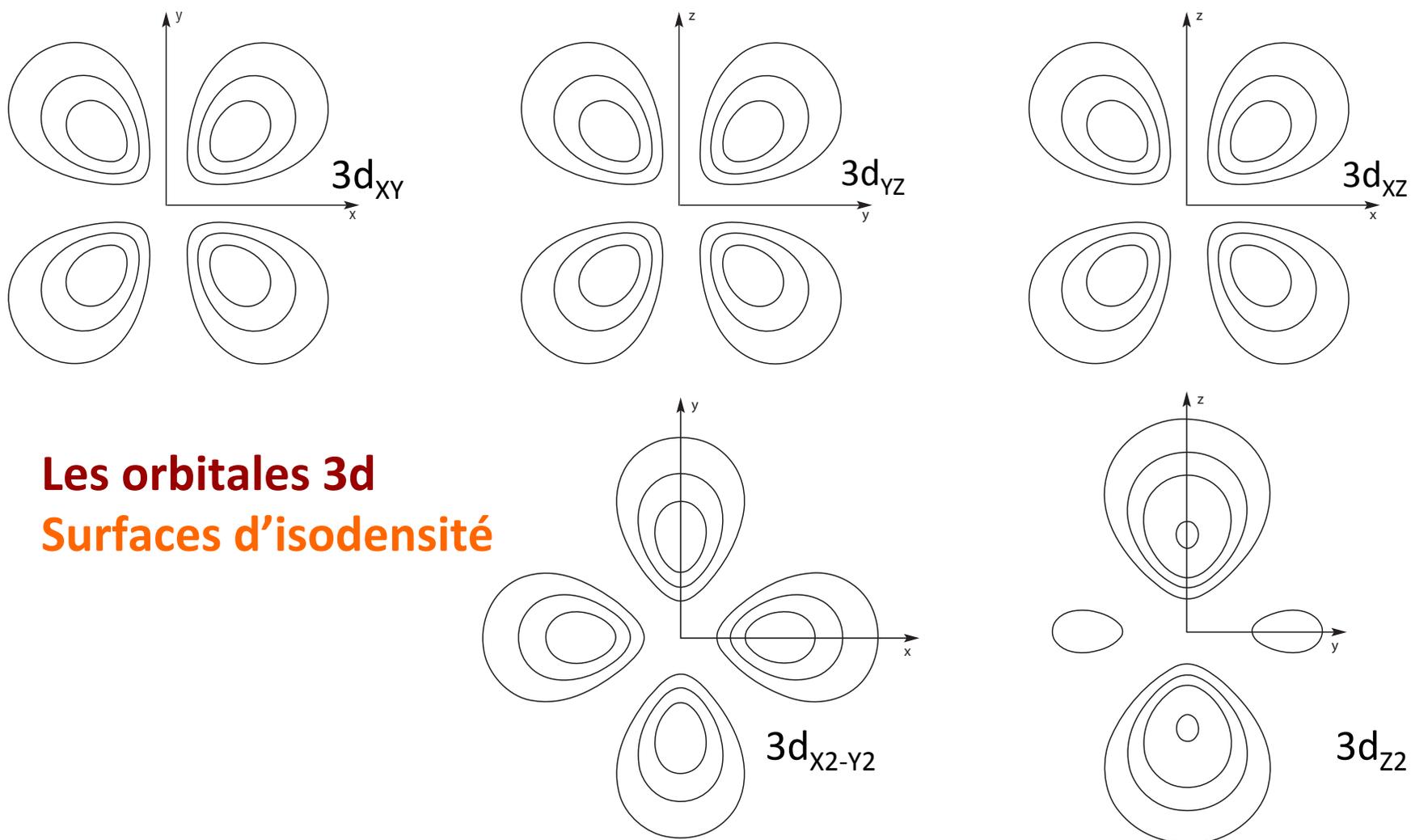
Orbitales 3p

Représentation des orbitales

Les orbitales 3d Représentation 3D



Représentation des orbitales

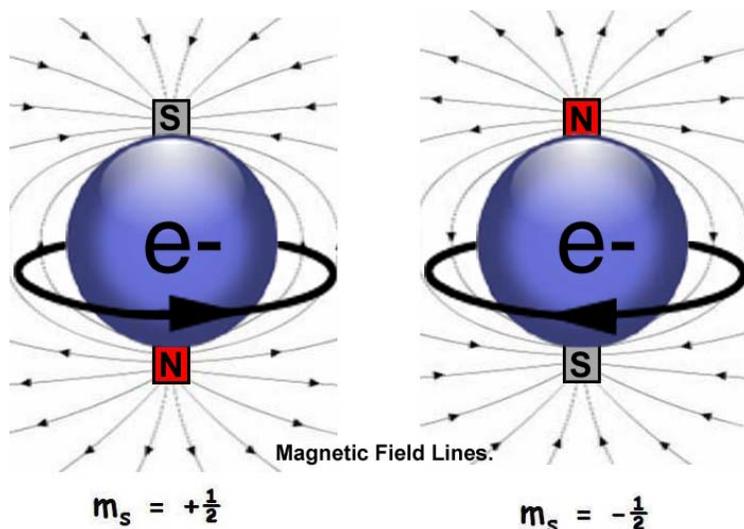


Les orbitales 3d
Surfaces d'isodensité

Spin de l'électron

En plus des 3 nombres quantiques $\{n, l, m\}$ liés à la position de l'électron dans l'espace, un électron est défini par un 4^{ème} nombre quantique : **le nombre quantique de spin m_s**

Dans une vision classique de l'électron, ce nombre quantique est lié à la rotation de l'électron sur lui-même (to spin en anglais)



Le nombre quantique de spin m_s ne peut prendre que 2 valeurs: $-1/2$ et $+1/2$, que l'on désigne également par les lettres grecques α et β .

Représentation schématique:

spin α ($m_s = +\frac{1}{2}$) ↑ spin β ($m_s = -\frac{1}{2}$) ↓

Niveaux d'énergie

L'état dans lequel se trouve un électron est entièrement défini par 4 nombres quantiques $\{n, l, m, m_s\}$

Chaque état est associé à une énergie

Pour les systèmes hydrogénoïdes, l'énergie ne dépend que du nombre quantique principal n

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Cette expression peut être démontrée en utilisant les deux premiers postulats de Bohr (cf. TD)

m_e : masse de l'électron $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

e : charge de l'électron $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

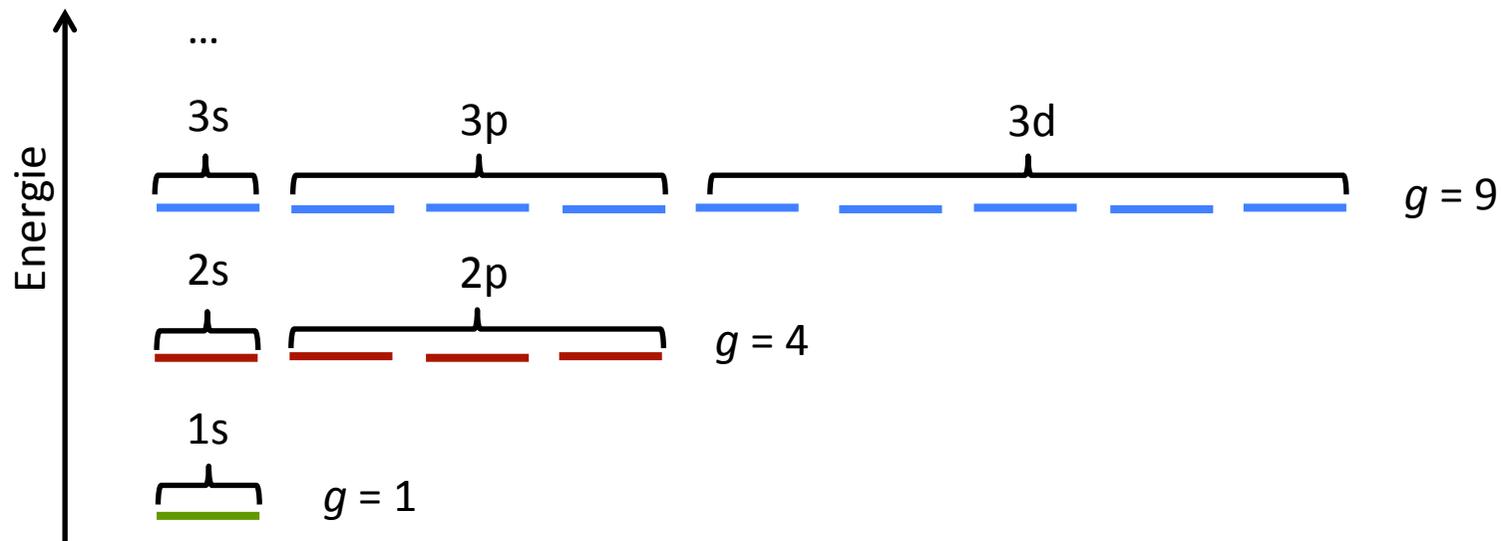
ε_0 : permittivité du vide $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

h : constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Niveaux d'énergie

En exprimant l'énergie en eV (électron-volt) : $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$

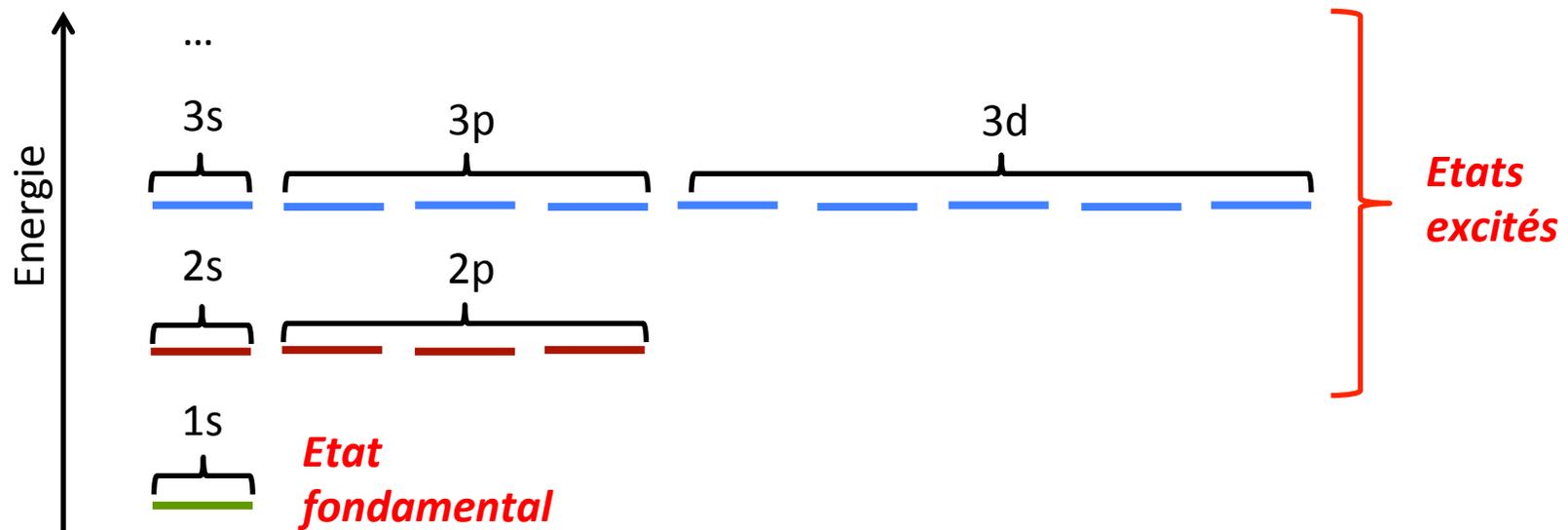
Les OA d'une même couche (même n) ont la même énergie. **On dit qu'elles sont dégénérées.** Le degré de dégénérescence g correspond au nombre d'OA de même énergie: $g = n^2$



Niveaux d'énergie

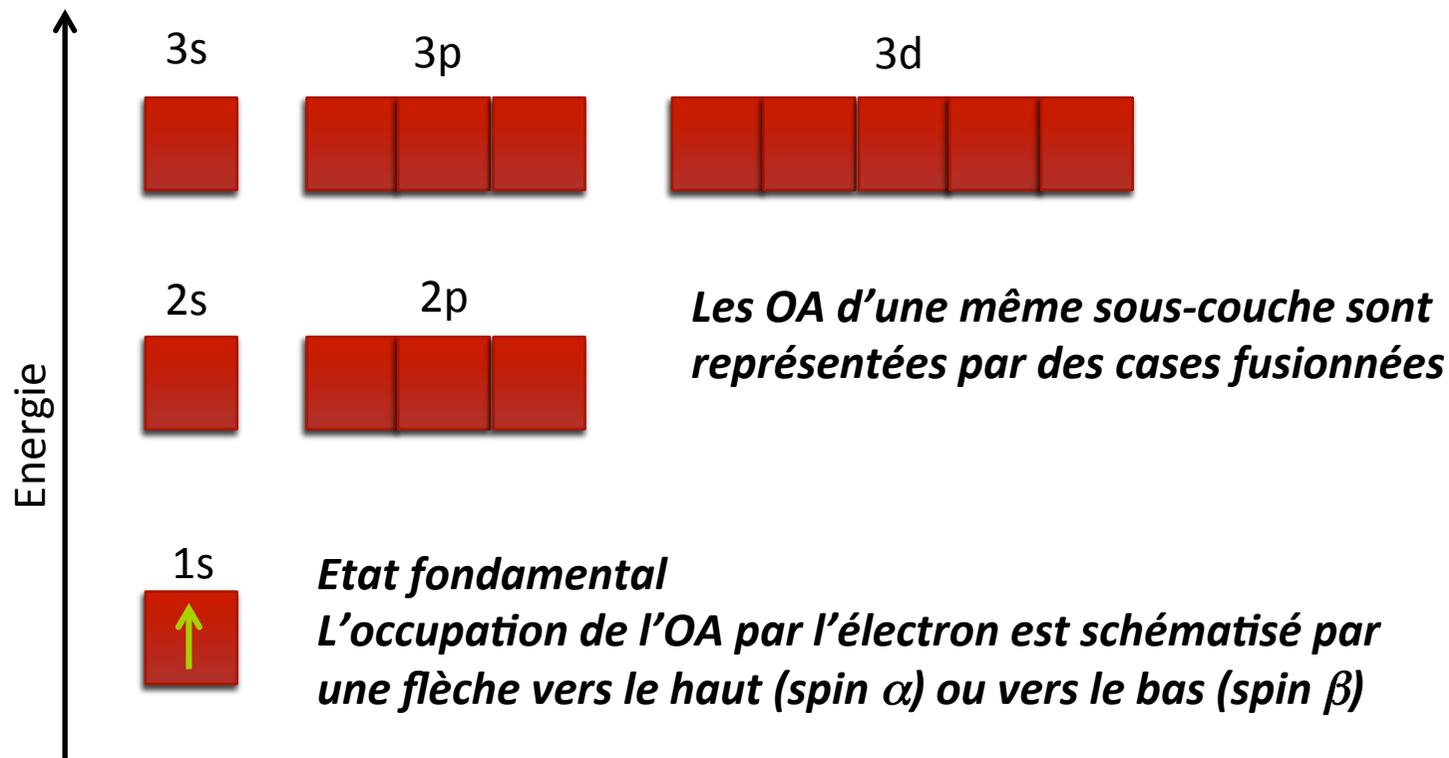
L'état de plus basse énergie (1s) est appelé **état fondamental**. C'est l'état dans lequel se trouve le système lorsqu'il n'est soumis à aucune perturbation extérieure.

Les états de plus haute énergie sont appelés **états excités**.



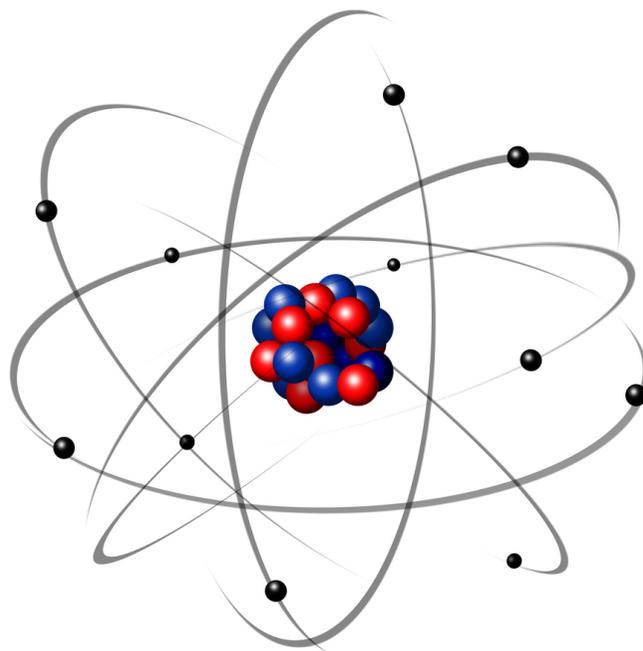
Formalisme des cases quantiques

Pour schématiser les couches et sous-couches électroniques, on utilise un formalisme dans lequel chaque OA est représentée par une case





Les atomes polyélectroniques



Fonction d'onde polyélectronique

L'équation de Schrödinger est insoluble de manière exacte pour les systèmes à plusieurs électrons. ***Il n'y a pas d'expression analytique des fonctions d'onde polyélectroniques.***

Pour représenter une fonction d'onde polyélectronique, on utilise des orbitales dérivées des orbitales hydrogénoïdes.

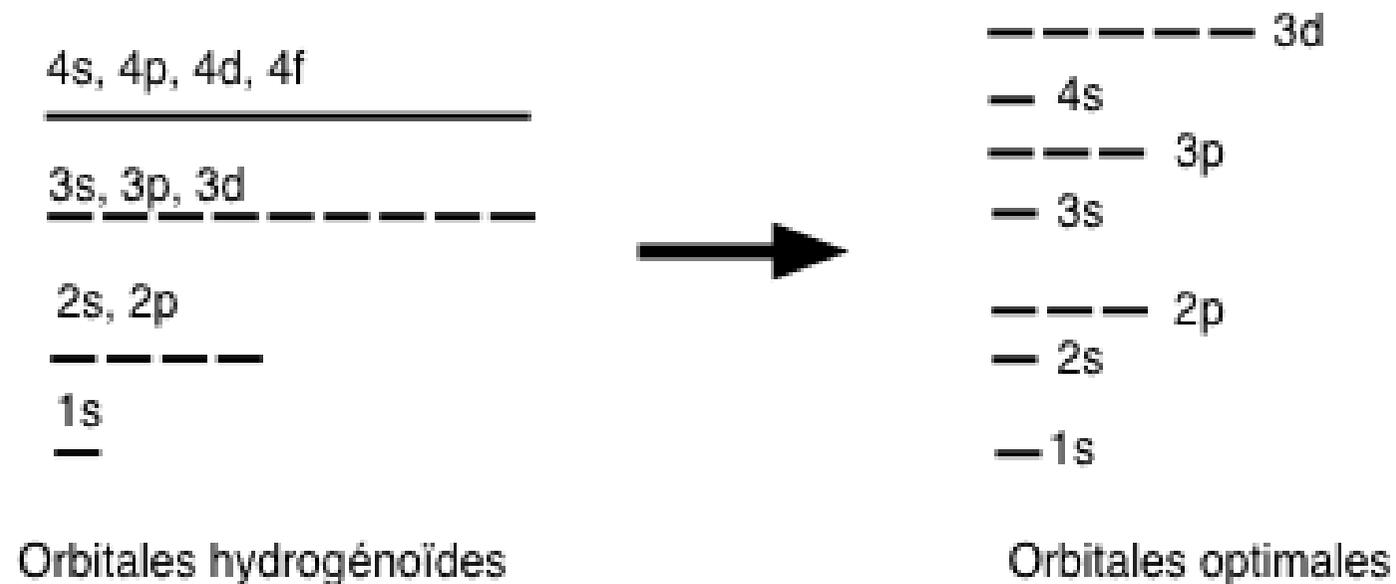
Une fonction d'onde polyélectronique décrit l'état du nuage électronique d'un élément, c'est-à-dire la répartition de ses électrons dans les différentes orbitales.

Cette répartition s'appelle la ***configuration électronique de l'élément***

Energie des OA

La répulsion électronique a pour conséquence de lever la dégénérescence entre les orbitales de sous-couches différentes au sein d'une même couche.

L'énergie d'une OA dépend donc des nombres quantiques n et l .



Configuration électronique des éléments

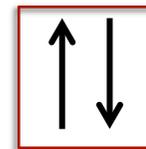
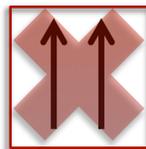
La configuration électronique d'un élément est régie par 3 règles fondamentales

1/ PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

Dans un atome donné, deux électrons ne peuvent pas être caractérisés par 4 nombres quantiques identiques. Ils doivent se distinguer par au moins un nombre quantique.

Conséquences

- *Une OA ne peut pas être occupée par plus de 2 électrons*
- *Si deux électrons occupent une même OA (n , l et m identiques), alors leurs spins doivent être différents*



Configuration électronique des éléments

La configuration électronique d'un élément est régie par 3 règles fondamentales

2/ REGLE DE KLECHKOVSKI

Dans l'état fondamental, les électrons occupent les OA de plus basse énergie.

L'énergie des orbitales croît comme $(n+l)$

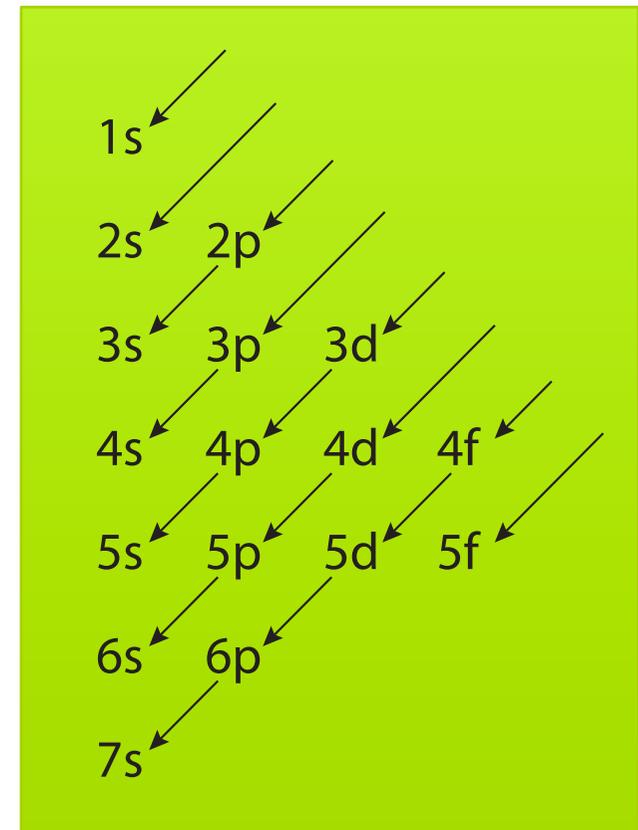
En cas d'égalité, l'OA dont le nombre quantique n est inférieur a une énergie inférieure

Exemple :

OA 4s : $n + l = 4 + 0 = 4$

OA 3p : $n + l = 3 + 1 = 4$

L'OA 3p a une énergie inférieure à l'OA 4s

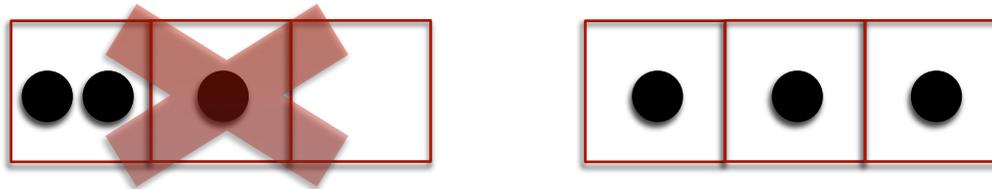


Configuration électronique des éléments

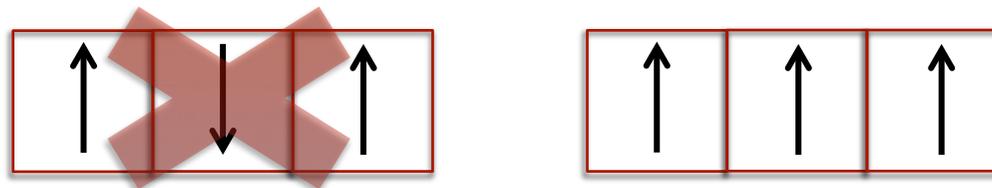
La configuration électronique d'un élément est régie par 3 règles fondamentales

3/ REGLES DE HUND

a) Dans une même sous-couche, les électrons occupent un maximum d'OA



b) Le spin total (somme des nombres quantiques m_s) doit être maximal

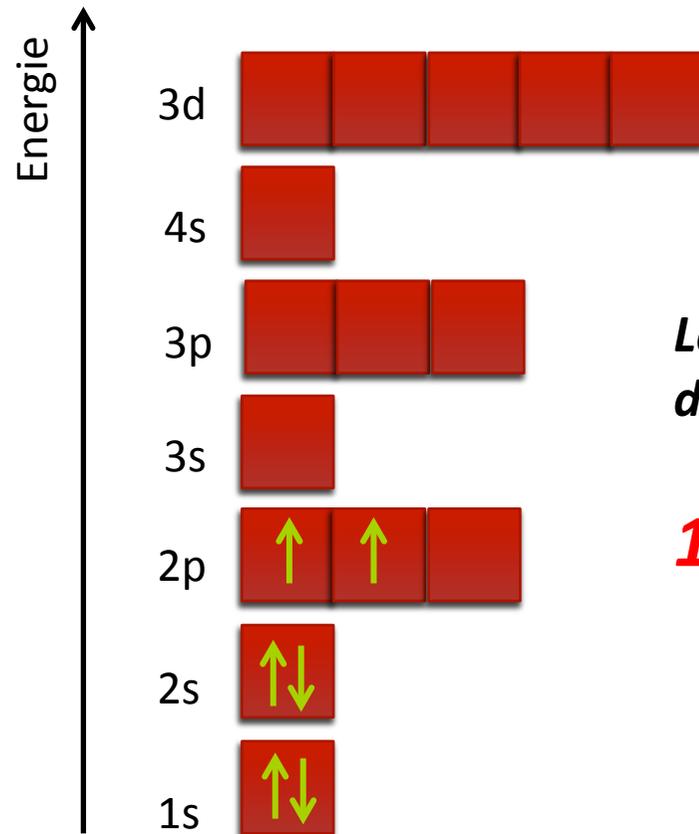


Spin total = 1/2

Spin total = 3/2

Exemple: l'atome de carbone

Carbone (C) : $Z = 6$

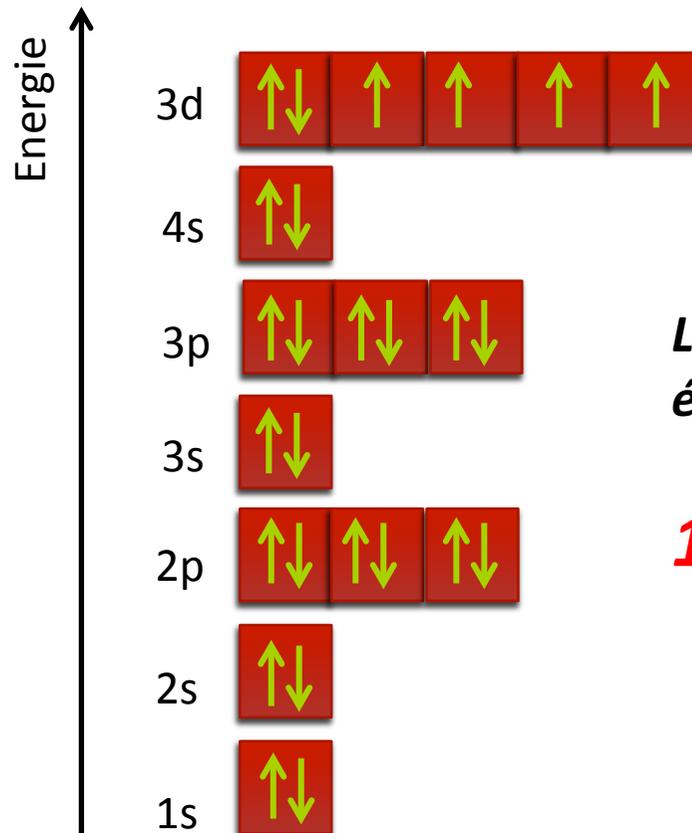


La configuration électronique du carbone dans son état fondamental s'écrit :



Exemple: l'atome de Fer

Fer (Fe) : Z = 26



La configuration électronique du Fer dans son état fondamental s'écrit :

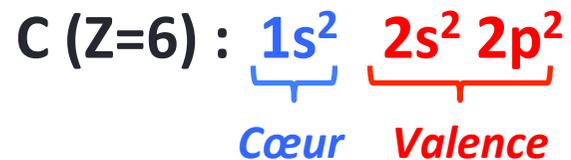


Cœur et valence

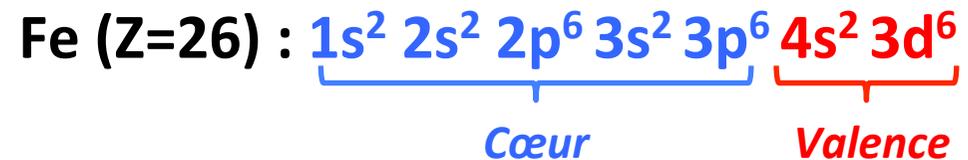
Le nuage électronique est divisé en deux parties: *le cœur et la valence*.

Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes. Ce sont les plus proches du noyau, ils ne participent pas à la réactivité chimique de l'atome.

Les électrons de valence sont les électrons de la couche de plus grand n + les électrons de la dernière sous-couche non pleine.



1 OA et 2 électrons de cœur
4 OA et 4 électrons de valence



9 OA et 18 électrons de cœur
6 OA et 8 électrons de valence

Exceptions aux règles de remplissage

1/ Éléments $ns^2 (n-1)d^9$

Les éléments dont la configuration prévue par la règle de Klechkovski est $ns^2 (n-1)d^9$ adoptent plutôt une configuration $ns^1 (n-1)d^{10}$, car le remplissage complet de la sous-couche d est énergétiquement favorable.

Exemple: l'atome de cuivre Cu (Z=29) ~~$4s^2 3d^9$~~ $\rightarrow 4s^1 3d^{10}$

2/ Éléments $ns^2 (n-1)d^4$

Les éléments dont la configuration prévue par la règle de Klechkovski est $ns^2 (n-1)d^4$ adoptent plutôt une configuration $ns^1 (n-1)d^5$, car le demi-remplissage de la sous-couche d est énergétiquement favorable.

Exemple: l'atome de chrome Cr (Z=24) ~~$4s^2 3d^4$~~ $\rightarrow 4s^1 3d^5$

Cas des ions

*La configuration électronique d'un **cation (ion positif)** est obtenue en enlevant un électron de la sous-couche la plus externe (n maximal).*

Exemple: l'ion sodium Na⁺ (Z=11)

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Na⁺ $1s^2 2s^2 2p^6$ l'électron arraché est l'électron 3s. La configuration électronique de Na⁺ est très stable (couche 2 complète). L'atome de sodium a tendance à perdre un électron au profit de son environnement pour former l'ion Na⁺.

Exemple: les ions calcium Ca⁺ et Ca²⁺ (Z=20)

Ca $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Ca⁺ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ l'électron arraché est un électron 4s

Ca²⁺ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ les 2 électrons 4s sont arrachés. La configuration de Ca²⁺ est très stable (couche 3 complète). L'atome de calcium a tendance à perdre 2 électrons au profit de son environnement pour former l'ion Ca²⁺.

Cas des ions

La configuration électronique d'un **cation (ion positif)** est obtenue en enlevant un électron de la sous-couche la plus externe (n maximal).

Exemple: l'ion titane Ti^{2+} ($Z=22$)

Ti $4s^2 3d^2$

Ti^{2+} $4s^0 3d^2$ *les électrons sont arrachés à la sous-couche 4s*

Exemple: les ions fer Fe^{2+} et Fe^{3+} ($Z=26$)

Fe $4s^2 3d^6$

Fe^{2+} $4s^0 3d^6$ *les 2 électrons 4s sont arrachés*

Fe^{3+} $4s^0 3d^5$ *2 électrons 4s et 1 électron 3d sont arrachés*

ion Fe^{II} (ferreux)

ion Fe^{III} (ferrique)

Cas des ions

*La configuration électronique d'un **anion (ion négatif)** est obtenue en partant de la configuration électronique de l'atome neutre et en ajoutant autant d'électrons que nécessaire selon les mêmes règles de remplissage.*

Exemple: l'ion chlore Cl^- (Z=17)

Cl $3s^2 3p^5$

Cl^- $3s^2 3d^6$ Configuration très stable (couche 3 complète). L'atome de chlore a tendance à capter un électron de son environnement pour former l'ion Cl^- .

Exemple: l'ion oxygène O^{2-} (Z=8)

O $2s^2 2p^4$

O^{2-} $2s^2 2p^6$ Configuration très stable (couche 3 complète). L'atome de chlore a tendance à capter deux électrons de son environnement pour former l'ion O^{2-} .