

De la classification périodique à la structure électronique de l'atome

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME : QUELQUES NOTIONS QUANTIQUES

I - LA PHYSIQUE QUANTIQUE : QUELQUES MOTS

Avertissement :

L'objectif de ce paragraphe est avant tout culturel ; les notions présentées ici ne sont pas exigibles au programme. La lecture de ce dernier est cependant fortement conseillée : d'une part, elle permet de mieux comprendre la suite (qui elle est exigible au programme) et d'autre part, le rôle central joué par la physique quantique dans la science fait qu'il est souhaitable d'avoir quelques notions sur cette théorie pour de futurs ingénieurs.

1. LES INEGALITES D'HEISENBERG

En physique classique (ou de Newton), une particule (par exemple l'électron sur lequel nous raisonnerons par la suite) est décrit par la donnée de son vecteur position $\vec{r}(t)$ et de son vecteur vitesse $\vec{v}(t)$ à un instant t donné. La connaissance des forces subies par cette particule et des conditions initiales permet, par application du principal fondamental de la dynamique, de déterminer $\vec{r}(t)$ et $\vec{v}(t)$. Ainsi, il est possible de déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule dans le monde « macroscopique » régi par la physique classique.

Ce n'est pas le cas dans le monde submicroscopique : **toutes les grandeurs physiques du monde macroscopique ne sont pas observables simultanément dans le monde submicroscopique.** C'est le cas de toutes les grandeurs dites « conjuguées » dont le produit est homogène à une « action » : énergie et durée, position et quantité de mouvement... De telles grandeurs sont dites incompatibles et sont soumises aux inégalités de Heisenberg, établies par ce dernier en 1926.



Werner Karl Heisenberg, (5 décembre 1901 - 1er février 1976) est un physicien allemand. C'est un des pères fondateurs de la physique quantique. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1932.

1.1. Inégalité d'Heisenberg : énergie et durée

Si un système physique est dans un état d'énergie E qui est dispersée dans un intervalle de largeur ΔE , ce système a une durée de vie de l'ordre de Δt tel que :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

L'énergie d'un état n'est définie avec précision ($\Delta E \rightarrow 0$) que si cet état a une durée de vie très longue ($\Delta t \rightarrow \infty$), c'est-à-dire si cet état est très stable.

1.2. Inégalité d'Heisenberg : position et quantité de mouvement

Si une particule se trouve à la distance r de l'origine, à Δr près, la norme de sa quantité de mouvement $p = mv$ est dispersée dans un intervalle de largeur Δp tel que :

$$\Delta r \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

La quantité de mouvement d'un système n'est définie avec précision que si le système, dans cet état, a une extension spatiale très grande.

Attention : Les inégalités d'Heisenberg sont des lois fondamentales de la nature et ne sont pas des incertitudes liées aux appareils de mesures.

Exemple :

i) Soit un snow bordeur de masse $m = 70 \text{ kg}$ et de vitesse $v = 15 \text{ m.s}^{-1}$ à $\Delta v = 1 \text{ m.s}^{-1}$ près. Sa position est connue à $\Delta r \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$ soit $\Delta r \geq 1,5 \cdot 10^{-36} \text{ m}$, ce qui est une incertitude dérisoire

(beaucoup plus petite que les incertitudes liées aux appareils de mesure). Ainsi le concept de trajectoire défini en mécanique classique est tout à fait pertinent.

ii) Soit un électron dans un atome de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ et de vitesse $v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ à $\Delta v = 0,1 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ près. Sa position est connue à $\Delta r \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$ soit $\Delta r \geq 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,2 \text{ nm}$. Cette incertitude est énorme à l'échelle de l'atome : l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, décrit dans le modèle de Bohr une trajectoire circulaire de rayon $r = 52,9 \text{ pm}$

Ce dernier exemple nous conduit à la conclusion suivante :

Dans le monde submicroscopique, on ne peut connaître simultanément la position et la vitesse d'une particule, le concept de trajectoire n'a plus de sens.

2. FONCTION D'ONDE

Pour décrire le comportement d'un électron au point $M(x,y,z)$ à l'instant t , la physique quantique substitue à la notion de trajectoire ($\vec{r}(t)$ et $\vec{v}(t)$), une fonction mathématique dans l'espace des complexes $\psi(x,y,z,t)$ appelée **fonction d'onde**.

Seul le module carré de cette fonction d'onde $\psi\psi^* = \psi^2$ a un sens physique. En effet $dP = \psi^2 d\tau$ avec $d\tau = dxdydz$ représente la **probabilité de trouver l'électron dans le volume $d\tau$** autour du point $M(x,y,z)$ à l'instant t . Ainsi ψ^2 est une **densité de probabilité** de présence ou encore une probabilité de présence par unité de volume.

A l'échelle submicroscopique, on ne peut avoir accès qu'à la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace.

L'interprétation probabiliste de $\psi(x,y,z,t)$ 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 l'électron dans l'univers est égale à 1. $\psi(x,y,z,t)$ doit donc vérifier la condition suivante, appelée **condition de normalisation** :

$$\iiint_{\text{espace}} \psi\psi^* dxdydz = 1$$

3. EQUATION DE SCHRÖDINGER

Nous souhaitons à présent décrire le comportement d'un électron dans un atome en régime stationnaire, c'est-à-dire quand le système étudié est indépendant du temps.

Pour cela il faut résoudre une équation différentielle ; **l'équation de Schrödinger** (1926) qui est l'équation fondamentale de la physique quantique pour des particules non relativistes (c'est en quelque sorte l'équivalent du principe fondamental de la dynamique pour la physique classique)

La résolution de cette équation n'est pas simple. Nous retiendrons qu'elle fait apparaître, pour un électron, un nombre discret de couples de fonction d'onde et d'énergie associée (ψ_i, E_i) , solutions caractérisées par des **nombre quantiques** (nous avons déjà vu dans le cadre du modèle de Bohr le nombre quantique principal n). Les fonctions d'onde solutions ψ_i sont appelées **orbitales atomiques** : leur carré représente la densité de probabilité de présence de l'électron correspondant au niveau d'énergie E_i .



Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, (12 août 1887 à Vienne, mort le 4 janvier 1961) est un physicien autrichien. C'est un autre père fondateur de la physique quantique, il a reçu le prix Nobel de physique en 1933.

II - LES NOMBRES QUANTIQUES

Nous allons à présent caractériser l'état d'un électron à l'aide des nombres quantiques issus de la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous pourrions ainsi décrire les niveaux d'énergie des électrons dans un atome. A présent tous les résultats que nous allons donner (et qui sont justifiés par la physique quantique) sont à connaître dans le cadre du programme.

1. DESCRIPTION DE L'ETAT D'UN ELECTRON DANS UN ATOME

En physique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres dits **quantiques** et notés : n, ℓ, m_ℓ, m_s .

- n est appelé **nombre quantique principal**, il est lié à l'énergie de l'atome. C'est un nombre entier positif : $n \in \mathbb{N}^*$.
- ℓ est appelé **nombre quantique secondaire** ou azimutal, il est lié à la norme du moment cinétique de l'atome. C'est un nombre entier positif ou nul inférieur ou égal à $n-1$: $\ell \in \mathbb{N} \quad 0 \leq \ell \leq n-1$.
- m_ℓ est appelé **nombre quantique magnétique**, il est lié à la projection sur un axe du moment cinétique. C'est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$: $m_\ell \in \mathbb{Z} \quad -\ell \leq m_\ell \leq +\ell$.
- m_s est appelé **nombre quantique magnétique de spin**, il n'a pas d'équivalent en physique classique. Pour un électron, m_s peut prendre deux valeurs seulement : $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.

L'état d'un électron est défini par le **quadruplet** (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

2. NIVEAUX D'ENERGIE DES ELECTRONS DANS UN ATOME

On a déjà vu que pour l'atome d'hydrogène les niveaux d'énergie de ce dernier étaient quantifiés (c'est-à-dire discrets) et dépendaient du nombre quantique principal n .

Pour les autres atomes, l'énergie des électrons est aussi **quantifiée**. Les valeurs des énergies dépendent cette fois du nombre quantique principal n mais aussi du nombre quantique secondaire ℓ . **Ainsi l'énergie d'un atome est égale à la somme des énergies de ses différents électrons : elle est quantifiée.**

Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie caractérisés par le doublet (n, ℓ) .

Par tradition, pour les premières valeurs du nombre ℓ , on associe les lettres suivantes (il s'agit de la notation spectroscopique) :

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Notation spectroscopique	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

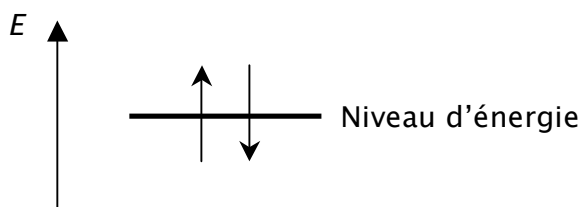
- Le niveau ns correspond au doublet $(n,0)$.
- Le niveau np correspond au doublet $(n,1)$ etc...

Si on considère le niveau $2p$ défini par $n=2$ et $\ell=1$, on peut envisager trois valeurs différentes pour $m_\ell = -1, 0, 1$. Les trois triplets np correspondants soit $(2,1,1)$, $(2,1,0)$ et $(2,1,-1)$ définissent trois orbitales atomiques d'égale énergie.

Lorsque à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit **dégénéré**.

Ainsi le niveau $2p$ est dégénéré trois fois.

L'état d'un électron dans un atome est donc décrit par une orbitale, associée à un niveau d'énergie orbitalaire et par un état de **spin**, correspondant à l'une des deux valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin. On peut dire alors que l'électron « **occupe** » le niveau d'énergie orbitalaire, on le représente schématiquement comme ci-dessous.



L'électron est représenté par une flèche orientée :

- vers le haut pour $m_s = +1/2$
- vers le bas pour $m_s = -1/2$

L'expression « occupe » est abusive car une orbitale atomique ne peut exister seul, elle est liée à la présence d'un électron.

Il nous reste maintenant à savoir comment classer les différents niveaux d'énergie suivant la valeur croissante de leur énergie et comment répartir les différents électrons de l'atome sur ces niveaux d'énergie. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III - CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ATOME

1. CONFIGURATION ELECTRONIQUE

Etablir la configuration électronique d'un atome, ou d'un ion monoatomique, dans un état donné, consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des électrons dans les différentes orbitales atomiques $1s, 2s, 2p, 3s...$, le nombre d'électrons étant noté en exposant.

- Une orbitale atomique caractérisée par n est aussi appelée une **couche**.
- A chaque couche correspondent différentes **sous-couches** caractérisées par les couples (n, ℓ)

La notation $1s^2$ signifie que deux électrons occupent l'orbitale atomique $1s$. Pour établir la configuration électronique d'un atome polyélectronique dans son **état fondamental** (l'état de plus basse énergie), nous allons utiliser les règles présentées ci-après.

2. PRINCIPE D'EXCLUSION PAULI (1925)

Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques.

Ainsi, deux électrons qui occupent une sous-couche $1s$ sont décrits par le quadruplet $(1,0,0,+1/2)$ pour l'un et $(1,0,0,-1/2)$ pour l'autre. Ils ont la même énergie, mais leurs nombres magnétiques de spin sont opposés ; on dit que leurs spins sont **antiparallèles** ou **appariés**.

Une orbitale atomique ne peut donc pas décrire (ou contenir) plus de deux électrons.

Chaque couche (caractérisée par n) ne peut contenir qu'un nombre limité d'électrons ; la couche de numéro n contient au maximum $2n^2$ électrons.



Wolfgang Ernst Pauli (25 avril 1900 à Vienne - 15 décembre 1958) est un physicien autrichien. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1945. Il est connu pour sa définition du principe d'exclusion en physique quantique. Il a contribué aussi de façon importante à l'édification de la physique quantique.

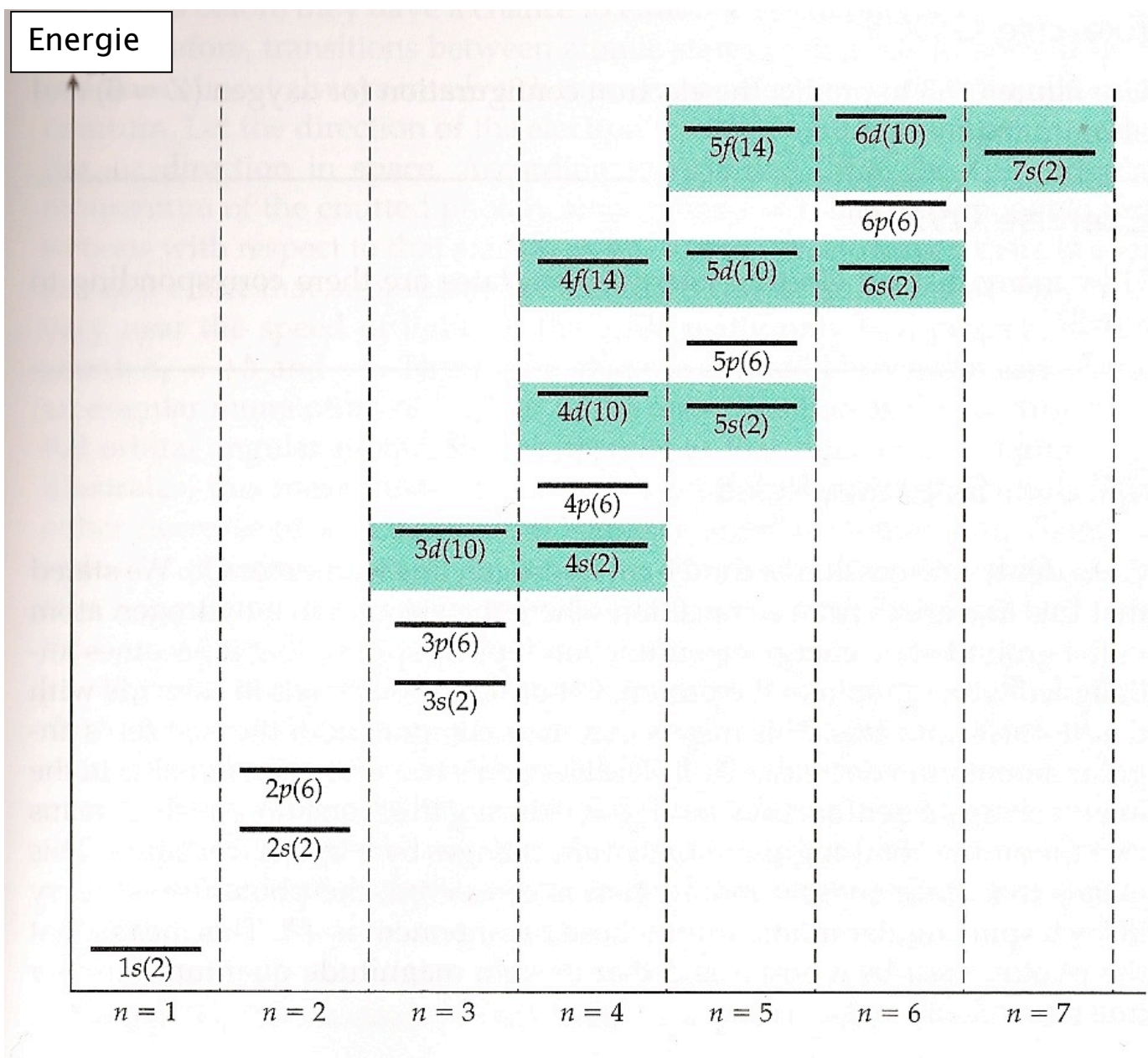
À l'âge de 21 ans, il écrivit un article remarquable (et remarqué par Einstein lui-même) de synthèse des théories de la relativité restreinte et de la relativité générale pour une encyclopédie.

3. REGLE DE KLECHKOWSKI (1925)

Il s'agit d'une règle empirique qui permet de retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches afin d'obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (celui de plus basse énergie).

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des sous-couches (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme $n + \ell$ croît.

Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme $n + \ell$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.



Pour chaque couche n , on associe une lettre comme cela a été vu au lycée : K pour $n=1$, L pour $n=2$, M pour $n=3$, N pour $n=4$, O pour $n=5$, P pour $n=6$, Q pour $n=7$.

La figure ci-dessus montre l'arrangement des couches et sous-couches par énergie croissante.

4. REGLE DE HUND

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

5. EXEMPLE DE DIAGRAMMES ENERGETIQUES

a) Atome correspondant à $n=1$ (niveau K) : il y a $n^2=1$ orbitale atomique (OA), c'est l'OA noté $1s$. Il n'y a donc que deux éléments possibles :

- $Z=1$, l'atome H : l'unique électron étant placé sur l'OA de plus faible énergie $1s$, la structure électronique de l'atome H est notée $1s^1$.

- $Z = 2$, l'atome *He* : le deuxième électron va se placer sur l'OA $1s$ en respectant le principe d'exclusion de Pauli, la structure électronique est notée $1s^2$.

Le niveau K ne renferme que deux éléments.

b) Atome correspondant à $n = 2$ (niveau L) : il y a $2n^2 = 8$ éléments.

$Z = 3$ lithium *Li* configuration : $1s^2 2s^1$ (voir figure ci-dessus).

$Z = 4$ béryllium *Be* configuration : $1s^2 2s^2$.

$Z = 5$ Bore *B* configuration : $1s^2 2s^2 2p$.

$Z = 6$ carbone *C* configuration : $1s^2 2s^2 2p^2$.

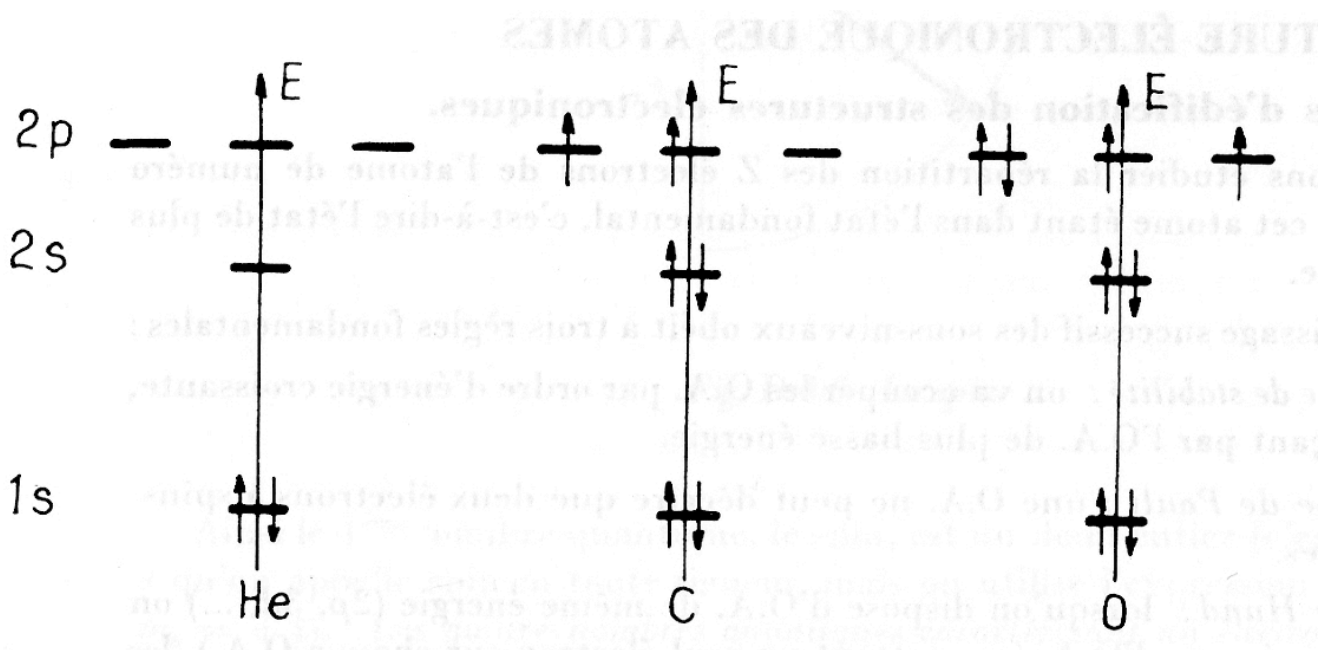
$Z = 7$ azote *N* configuration : $1s^2 2s^2 2p^3$.

$Z = 8$ oxygène *O* configuration : $1s^2 2s^2 2p^4$.

$Z = 9$ fluor *F* configuration : $1s^2 2s^2 2p^5$.

$Z = 10$ néon *Ne* configuration : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Le schéma ci-dessous représente quelques diagrammes énergétiques. Pour le niveau $2p$ du carbone et de l'oxygène, il faut appliquer la règle de Hund.



Quand le nombre d'électrons augmente, la règle de Klechkowski étant empirique, elle peut présenter des exceptions. Ainsi pour l'atome de chrome, la configuration attendue est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, la configuration réelle est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Pour l'atome de cuivre la configuration attendue est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, la configuration réelle est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Ces deux exemples s'expliquent par la stabilisation particulière des sous-couches totalement ou à demi-remplies.

6. ELECTRONS DE CŒUR ET ELECTRONS DE VALENCE

Pour un atome, les électrons dont l'énergie est la plus grande occupent les dernières sous-couches remplies ; ce sont ceux qui sont les moins liés au noyau. Ces électrons sont donc plus sensibles aux perturbations extérieures : ils sont appelés **électrons de valence**. Ce sont les électrons de valence qui sont mis en jeu dans les réactions chimiques et dans les liaisons moléculaires.

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

Les autres électrons de l'atome sont appelés **électrons de cœur** ; ils occupent les sous-couches de plus basse énergie, ce sont les électrons les plus liés au noyau.

Pour alléger l'écriture des configurations électroniques, on remplace la totalité ou une partie des électrons de cœur par le symbole chimique du gaz noble qui possède ce nombre d'électrons.

Ex : l'aluminium $Z = 13$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ on écrit $[Ne] 3s^2 3p^1$ car la configuration électronique du néon est $1s^2 2s^2 2p^6$. La configuration $3s^2 3p^1$ est appelée **configuration électronique de valence**.

Dans l'étude de la classification périodique, on a vu que les éléments chimiques d'une même colonne avaient des propriétés chimiques similaires. Cela s'explique par la configuration électronique de valence des atomes.

Les atomes des éléments chimiques d'une colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

Ex : les halogènes : ils ont tendance à gagner un électron pour acquérir la structure d'un gaz noble très stable.

Chlore : $[Ne] 3s^2 3p^5$

Brome : $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Ces deux atomes ont la même configuration électronique de valence. En gagnant un électron, la sous-couche p est saturée avec 6 électrons ce qui assure un surplus de stabilité à l'atome.