

Architecture électronique des atomes

Résumé et classification périodique

I Interaction lumière matière

I.1 Les photons

Pour comprendre ces interactions, il faut prendre en compte les résultats d'Einstein et de Planck qui datent du début du XX^e siècle. La théorie développée à cette époque considère qu'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν est constitué de *grains d'énergie* appelés *photons* possédant les propriétés suivantes :

- les photons sont des particules de masse nulle, se déplaçant dans le vide à la vitesse c de la lumière ;
- un photon de fréquence ν possède une énergie $\epsilon = h\nu$ où h est la constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

I.2 Absorption et émission

La matière peut absorber ou émettre des photons. Une grandeur se conserve au cours de ces échanges : l'énergie du système. Ainsi un atome peut absorber un photon si son énergie finale est égale à son énergie initiale + l'énergie du photon absorbé. De manière inverse, un atome peut émettre un photon si son énergie initiale est égale à son énergie finale + l'énergie du photon émis. Cela est illustré dans la figure 1.

I.3 Spectre de l'atome d'hydrogène

Principe de l'obtention du spectre : il s'agit d'un tube à décharge de faible diamètre muni à ses extrémités de deux électrodes métalliques. Il contient du dihydrogène sous faible pression.

Lorsqu'une tension suffisante est appliquée entre les deux électrodes, on observe le passage d'un courant et le tube devient luminescent. L'énergie est en effet suffisante pour arracher un électron aux molécules de H_2 . Le courant est ainsi constitué d'électrons et d'ions positifs. Les chocs entre ces particules libèrent une énergie suffisante pour « casser » les liaisons H–H. On obtient ainsi un mélange d'électrons, d'ions de molécules et d'atomes d'hydrogène. Ces derniers sont excités lors des collisions et émettent en se désexcitant de la lumière. La décomposition de la lumière obtenue (par un prisme par exemple) donne le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (voir figure 2).

Le spectre présente des séries de raies qui portent le nom de leur inventeur.

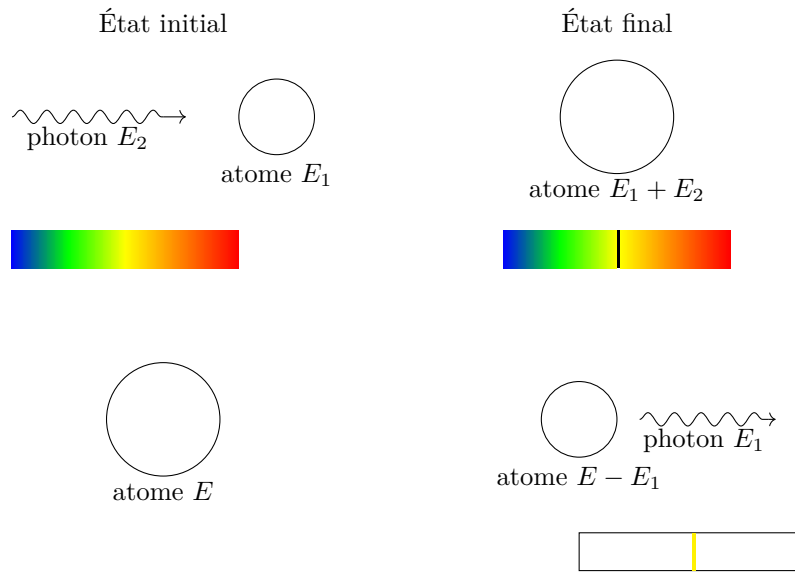


FIGURE 1 – Processus d'émission et d'absorption

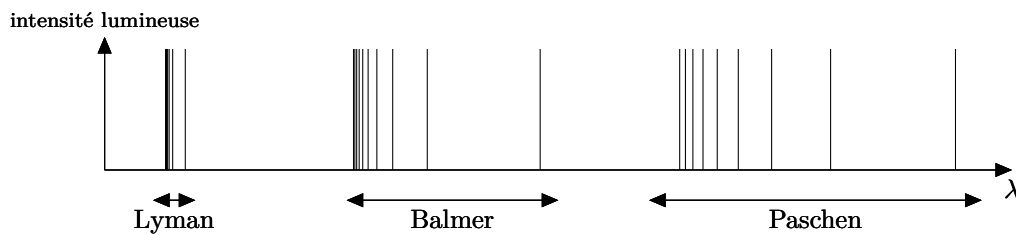


FIGURE 2 – Spectre de l'atome d'hydrogène

La première observée (dans le visible) porte le nom de série de Balmer. Elle est constituée de 4 raies. Balmer nota en 1885 que les longueurs d'onde de ces raies suivent avec précision une loi faisant intervenir un entier n :

$$\frac{1}{\lambda} = \text{Cte} \frac{n^2 - 4}{n^2},$$

avec $2 < n \leq 6$.

On remarqua par la suite que cette série possède aussi des raies dans l'ultraviolet qui sont de plus en plus proches et qui finissent par former un continuum qui s'étend jusqu'à une valeur λ_{lim} .

Ensuite en 1906 et en 1908, Lyman et Paschen découvrirent une série dans l'ultraviolet lointain et l'infrarouge proche respectivement. Toutes les séries présentent la même structure : des raies de moins en moins intenses et de plus en plus rapprochées et l'existence d'une valeur limite de la longueur d'onde.

Rydberg et Ritz montrèrent que les longueurs d'ondes de toutes les raies pouvaient s'écrire :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

avec n et $p \in \mathbb{N}$, $p > n$ et R_H constante de Rydberg : $R_H = 10973731,534 \pm 0,012 \text{ m}^{-1}$. L'entier n caractérise une série.

II Modèle quantique de l'atome

II.1 Les approximations fondamentales

L'étude des atomes polyélectroniques se fait dans un premier temps en supposant que le noyau beaucoup plus massif que les électrons reste immobile. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. De plus on néglige l'interaction entre les électrons. Dans ce cas la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons est le produit de fonctions d'ondes ne décrivant qu'un électron. Cette approximation est appelée approximation orbitaire. Chaque fonction d'onde monoélectronique est appelée *orbitale*.

II.2 Les nombres quantiques

Chaque orbital est caractérisée par 3 nombres quantiques :

- $n \in \mathbb{N}^*$: nombre quantique principal ;
- $0 \leq \ell \leq n - 1$, $\ell \in \mathbb{N}$ nombre quantique azimutal ;
- $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, $m_\ell \in \mathbb{Z}$ nombre quantique magnétique.

L'énergie du système dépend à la fois de n et ℓ ¹.

II.3 Notation des orbitales

Plutôt que de désigner les orbitales atomiques par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) , on utilise les notations s , p , d , f , ... précédées de l'indication de la valeur de n . Ces lettres correspondent aux différentes valeurs de ℓ (voir tableau ci-contre)

Les lettres s , p , d et f sont les premières lettres des mots anglais *sharp principal diffuse fundamental* qualifiant les différentes raies des spectres atomiques.

Notons qu'à une valeur de ℓ correspondent $2\ell + 1$ valeurs de m_ℓ dans l'intervalle $(-\ell, \ell)$. Le second tableau fournit les noms des orbitales atomiques pour les premières valeurs de n .

Les orbitales de même nombre quantique principal n forment une couche. Le terme se sous-couche désigne les orbitales atomiques ayant même nombre quantique principal n et azimutal ℓ .

ℓ	0	1	2	3
Symbole	s	p	d	f

TABLE 1 – Symbole des orbitales atomiques

n	ℓ	m_ℓ	O.A.
1	0	0	$1s$
2	0	0	$2s$
2	1	-1, 0 ou 1	$2p$
3	0	0	$3s$
3	1	-1, 0 ou 1	$3p$
3	2	-2, -1, 0, 1 ou 2	$3d$
4	0	0	$4s$

TABLE 2 – Notation des orbitales atomiques

II.4 un quatrième nombre quantique

Un certain nombre de fait expérimentaux² ont montré que la description des orbitales atomiques avec uniquement des coordonnées d'espaces était insuffisante. Pour interpréter ces phénomènes, il faut admettre que les particules possèdent une propriété qu'on appelle spin³ et

1. Sauf pour l'hydrogène où elle ne dépend que de n .

2. Dont l'expérience de Stern et Gerlach.

3. Qui vient du verbe *to spin*, tourner en anglais.

qu'on note \vec{S} . Il existe un nombre s demi-entier, nommé nombre quantique de spin, et un nombre $-s \leq m_s \leq s$ variant par unité, nommé nombre quantique magnétique de spin.

Il existe 2 types de particules :

Les bosons pour lesquels $s \in \mathbb{N}^*$;

Les fermions pour lesquels $s = (2k + 1)/2$ avec $k \in \mathbb{N}^*$.

Les électrons ont un spin $s = 1/2$, donc $m_s = \pm 1/2$ et ce sont donc des fermions.

II.5 Configuration électronique d'un atome

II.5.a Configuration électronique

L'état de plus basse énergie d'un atome est son *état fondamental*, les états d'énergie supérieure sont des états excités. Donner la configuration fondamentale d'un atome consiste à indiquer la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques $1s, 2s \dots$. Le nombre d'électrons dans une orbitale étant indiqué en exposant.

Ainsi la notation $1s^2$ indique qu'il y a 2 électrons dans l'orbitale atomique $1s$.

On s'intéressera dans la plupart des cas à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.

II.5.b Règle d'exclusion de Pauli

Un électron est complètement décrit par son orbitale atomique plus la donnée de m_s . On parle alors de spin-orbitale. La règle d'exclusion de Pauli ne s'applique que pour les fermions et elle peut être formulée ainsi :

Propriété: règle d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même système ne peuvent pas être décrits par la même spin-orbitale
 \Leftrightarrow 2 électrons d'un même système ne peuvent avoir leur 4 nombres quantiques identiques

On en déduit que dans une orbitale atomique de type

s : même valeur de n , de ℓ et de $m_\ell \Rightarrow$ 2 électrons : 1 avec $m_s = 1/2$ (représenté par \uparrow) et l'autre avec $m_s = -1/2$ (représenté par \downarrow) ;

p : même valeur de n , de ℓ mais 3 valeurs de m_ℓ différentes \Rightarrow 6 électrons ;

d : même valeur de n , de ℓ mais 5 valeurs de m_ℓ différentes \Rightarrow 10 électrons ;

f : même valeur de n , de ℓ mais 7 valeurs de m_ℓ différentes \Rightarrow 14 électrons ;

Une orbitale atomique sera représenté par une série de cases (autant qu'il y a de valeurs de m_ℓ possibles) dans laquelle il y a ou non des électrons.

II.5.c Règle de Klechkowski

C'est une règle empirique qui range les orbitales atomique par énergie croissante :

Propriété: règle de Klechkowski

L'énergie des orbitales atomiques est croissante avec la somme $n + \ell$

Dans le cas où deux orbitales différentes ont la même valeur de somme $n + \ell$, l'orbitale atomique qui a le nombre quantique principal n le plus faible est celle qui a l'énergie la plus faible.

La figure suivante résume ces règles et indique l'ordre de remplissage des orbitales atomiques.

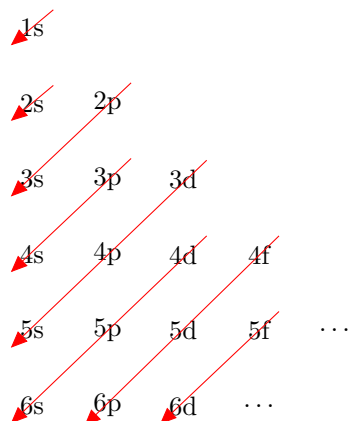


FIGURE 3 – Ordre de remplissage des O.A. par ordre croissant d'énergie

II.5.d Application aux atomes avec $Z \leq 5$

Z	Atome	Configuration
2	He	$1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$
3	Li	$1s^2 2s^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ ou $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\downarrow}$
4	Be	$1s^2 2s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$
		$1s^2 2s^2 2p^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{}$
		$1s^2 2s^2 2p^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{\uparrow}$

Les trois configurations du B sont équiprobables, vous choisirez une de ces trois configurations pour la représentation de la configuration fondamentale.

Au delà de $Z = 5$ un nouveau problème se pose : comment placer le 2^e électron de l'orbitale $2p$?

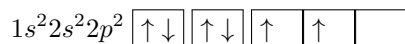
II.5.e Règle de Hund

Cette règle précise la configuration correspondant à l'énergie minimale d'un niveau d'énergie :

Propriété: règle de Hund

Quand un niveau d'énergie ne possède pas assez d'électrons pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles

Ainsi pour l'atome de carbone $Z = 6$ la configuration fondamentale s'écrit :

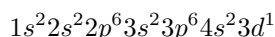


Un tel matériau qui possède des électrons célibataires est dit paramagnétique ⁴.

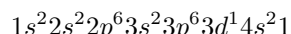
II.5.f Pour Z plus élevé

Pour l'atome d'argon $Z = 18$, la configuration fondamentale est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. L'atome de potassium $Z = 19$ a un électron de plus que l'atome d'argon, d'après la règle de Klechkowski le niveau $4s$ est occupé avant le niveau $3d$ ainsi on obtient : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ qu'on note aussi $[\text{Ar}]4s^1$.

L'occupation du niveau $3d$ ne commence qu'un fois le niveau $4s$ saturé; Ainsi pour le scandium $Z = 21$ on obtient :



néanmoins les électrons $3d$ sont plus proches du noyau que les électrons $4s$ donc on écrira :



en effet si l'atome vient à être ionisé, c'est l'électron 4 qui partira le premier.

III Représentation de Lewis d'un atome

III.1 Électrons de cœur et de valence

Par définition :

Propriété: électrons de cœur et de valence

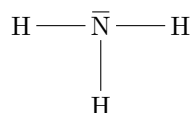
Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus grand ou qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage

III.2 Représentation de Lewis

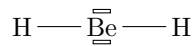
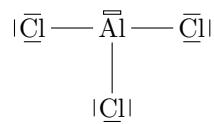
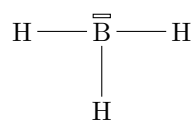
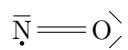
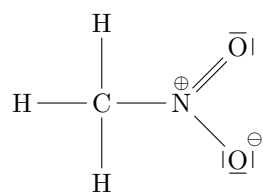
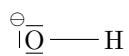
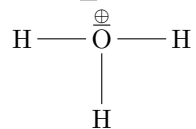
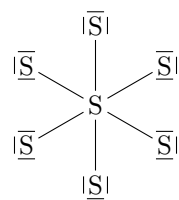
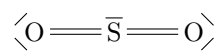
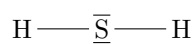
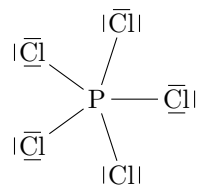
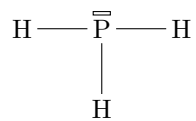
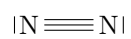
La représentation de Lewis permet de schématiser la configuration de valence d'un atome ou d'un ion :

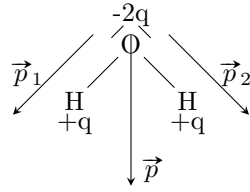
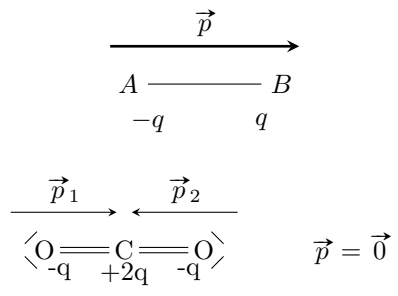
Propriété: représentation de Lewis

Le noyau et les électrons de cœur sont représentés par le symbole de l'élément. Autour du symbole de l'élément, les orbitales sont représentées par un tiret si elles sont occupées par un doublet d'électrons ; par un point si elles ne contiennent qu'un seul électron ; par rien ou un rectangle vide si elles sont vides



4. En l'absence d'électrons célibataires, le matériau est diamagnétique.





IV Lien avec la classification p6riodique

Classification périodique des éléments

1 IA		2 IIA		3 IIIA		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIIIB		9 VIIIB		10 VIIIB		11 IB		12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Z	masse	Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom		Symbole		Nom																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1	1,0079	H	Hydrogène	3	6,941	Li	Lithium	11	22,990	Na	Sodium	19	39,098	K	Potassium	27	55,845	Fe	Fer	35	63,546	Cu	Cuivre	51	121,76	Sb	Antimoine	83	208,98	Bi	Bismuth	117	292	Uus	Ununseptium																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2	4,0026	He	Hélium	4	9,0122	Be	Béryllium	12	24,305	Mg	Magnésium	20	40,078	Ca	Calcium	24	50,942	Cr	Chrome	28	58,693	Ni	Nickel	33	72,64	Ge	Germanium	50	118,71	Sn	Étain	82	207,2	Pb	Plomb	114	289	Uuq	Ununquadium																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
3				5		B	Bore	13	26,982	Al	Aluminium	14	28,086	Si	Silicium	15	30,974	P	Phosphore	16	32,065	S	Soufre	17	35,453	Cl	Chlore	18	39,948	Ar	Argon	19	39,098	K	Potassium	20	40,078	Ca	Calcium	21	44,956	Sc	Scandium	22	47,867	Ti	Titane	23	50,942	V	Vanadium	24	51,996	Cr	Chrome	25	54,938	Mn	Manganèse	26	55,845	Fe	Fer	27	58,933	Co	Cobalt	28	58,693	Ni	Nickel	29	63,546	Cu	Cuivre	30	65,39	Zn	Zinc	31	69,723	Ga	Gallium	32	72,64	Ge	Germanium	33	74,922	As	Arsenic	34	78,96	Se	Sélénium	35	79,904	Br	Brome	36	83,8	Kr	Krypton	37	85,468	Rb	Rubidium	38	87,62	Sr	Strontium	39	88,906	Y	Yttrium	40	91,224	Zr	Zirconium	41	92,906	Nb	Niobium	42	95,94	Mo	Molybdène	43	95,94	Tc	Technétium	44	101,07	Ru	Ruthénium	45	102,91	Rh	Rhodium	46	106,42	Pd	Palladium	47	107,87	Ag	Argent	48	112,41	Cd	Cadmium	49	114,82	In	Indium	50	118,71	Sn	Étain	51	121,76	Sb	Antimoine	52	127,6	Te	Tellure	53	126,9	I	Iode	54	131,29	Xe	Xénon	55	132,91	Rb	Rubidium	56	137,33	Ba	Barium	57	138,91	La	Lanthanides	58	140,12	Ce	Cérium	59	140,91	Pr	Praseodyme	60	144,24	Nd	Néodyme	61	145	Pm	Prométhium	62	150,36	Sm	Samarium	63	151,96	Eu	Europium	64	157,25	Gd	Gadolinium	65	158,93	Tb	Terbium	66	162,50	Dy	Dysprosium	67	164,93	Ho	Holmium	68	167,26	Er	Erbium	69	168,93	Tm	Thulium	70	173,04	Yb	Ytterbium	71	174,97	Lu	Lutécium	72	175,04	Hf	Hafnium	73	178,49	Ta	Tantale	74	183,84	W	Tungstène	75	186,21	Re	Rhénium	76	190,23	Os	Osmium	77	192,22	Ir	Iridium	78	195,08	Pt	Platine	79	196,97	Au	Or	80	200,59	Hg	Mercure	81	204,38	Tl	Thallium	82	207,2	Pb	Plomb	83	208,98	Bi	Bismuth	84	209	Po	Polonium	85	210	At	Astato	86	222	Rn	Radon	87	223	Fr	Francium	88	226	Ra	Radium	89	227	Ac	Actinides	90	232,04	Th	Thorium	91	231,04	Pa	Protactinium	92	238,03	U	Uranium	93	237	Np	Néptunium	94	244	Pu	Plutonium	95	243	Am	Amercium	96	247	Cm	Curium	97	247	Bk	Berkélium	98	251	Cf	Californium	99	252	Es	Einsteinium	100	257	Fm	Fermium	101	258	Md	Mendelevium	102	259	No	Nobelium	103	262	Lr	Lavrencium

- Alcalins
- Alcalino terreux
- Métal
- Métalloïde
- Non-métal
- Halogène
- Gaz rares
- Lanthanide/Actinide

— Règle de Sanderson

