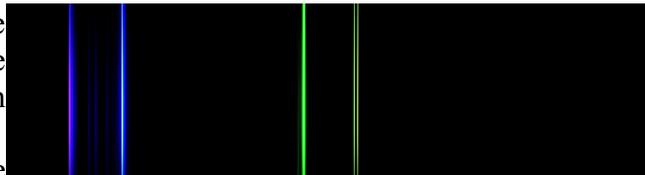


# I] Nombres quantiques et orbitales

En observant les spectres de raies (ici une lampe à vapeur de mercure et le spectre de sa lumière visible), on constate que l'énergie prise par les électrons n'a que certaines valeurs bien définies (quanta).



Lorsqu'un électron saute d'une couche à une autre, il absorbe ou émet un photon d'énergie  $E = h \times \nu$

$h$  est la constante de Planck  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s et  $\nu$  est la fréquence de la lumière émise en Hz ( $s^{-1}$ ).

Les physiciens du début du XX<sup>ème</sup> siècle comme Max Planck ont donc proposé que les électrons occupent des espaces bien définis. La fonction d'onde  $\Psi$  représente l'état quantique de l'électron et son carré  $\Psi^2$  représente la probabilité de trouver un électron et permet de déterminer la forme des orbitales (voir plus bas).

La physique quantique décrit l'univers à l'échelle des particules et il est difficile de trouver des images de la vie courante pour expliquer les résultats obtenus comme le chat de Schrödinger vivant et mort à la fois pour exprimer la superposition de deux états quantiques.

## 1) les nombres quantiques

a)  $n$ : Le nombre quantique principal détermine la couche électronique.

n	1	2	3	4	5	6	7
couche	K	L	M	N	O	P	Q

L'énergie de liaison d'un électron est d'autant plus grande que l'électron est proche du noyau ( $n$  petit). Pour un atome d'hydrogène, elle est donnée par la relation  $E = \frac{-13,6}{n^2}$  en électron-volt eV.

b)  $0 \leq l \leq n-1$  Le nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$  détermine la sous-couche, c'est-à-dire la forme de l'orbitale. Les énergies mises en jeu lors de saut d'une sous-couche à une autre donnent des raies très proches dans les spectres lumineux.

n	1 couche K	2 couche L	3 couche M	4 couche N
$l$	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
sous-couche	s	s p	s p d	s p d f

c)  $-l \leq m \leq +l$  Le nombre quantique magnétique  $m$  détermine l'orientation spatiale de l'orbitale. Il est responsable de la structure hyperfine des spectres lumineux.

Couche	Sous-couche			nombre max d'e <sup>-</sup>	Cases quantiques (voir d)
	$l$		$m$		$m_s$
1	0	1s	0	$2 = 2 \times 1^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$
2	0	2s	0	$2+6=8=2 \times 2^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$
	1	2p	-1 ; 0 ; +1		
3	0	3s	0	$2 + 6 + 10 = 18 = 2 \times n^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$
	1	3p	-1 ; 0 ; +1		
	2	3d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2		$\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$

d)  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  est le nombre quantique de spin qui indique si l'électron tourne dans un sens ou dans un autre. On commence par remplir, dans les couches les plus proches du noyau, les orbitales avec des électrons de spin  $+\frac{1}{2}$

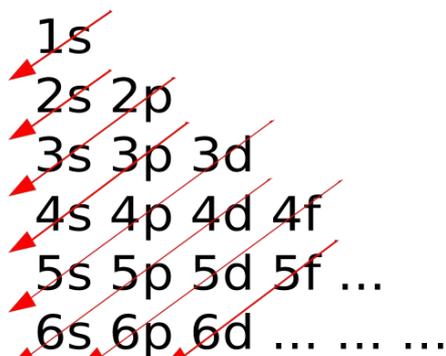
représentés  $\uparrow$  puis on complète les doublets avec des électrons de spin antiparallèle  $\downarrow$ . Les électrons restants sont dits célibataires et peuvent former des liaisons chimiques.

## 2) Règles de remplissage des couches : configuration électronique.

Les électrons des atomes dans leur état fondamental (non excités) sont le plus liés donc le plus près du noyau. Les règles ci-dessous sont mnémotechniques et fonctionnent pour la plupart des atomes (80 % des 103 éléments). La règle qui est toujours vraie est celle du remplissage commençant par les niveaux d'énergies les plus faibles.

- La première règle (principe d'exclusion de Pauli) indique que deux électrons ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques : chacun sa place !
- La seconde règle (de Klechkowski) donne l'ordre croissant des niveaux d'énergie des orbitales : le remplissage se fait selon les valeurs croissantes de  $(n+l)$ . Cela donne le tableau ci-dessous.
- La troisième règle (de Hund) précise que la configuration la plus stable (de plus basse énergie) est obtenue pour la somme des spins la plus grande : on commence donc par remplir toutes les cases quantiques par des électrons de spin  $+\frac{1}{2}$  puis on complète les doublets.

La dernière couche étant la couche de valence, un atome pourra faire autant de liaisons chimiques qu'il y a d'électrons célibataires.



Règle de Klechkowski

En conséquence, les structures électroniques des atomes de la classification périodique des éléments peuvent être regroupées en bloc s, p, d et f.

Classification périodique 100% quantique avec orbitales																						
l	Bloc s		Bloc f		Bloc d						Bloc p											
	0		3		2						1											
Nombre d'électrons dans la sous-couche en remplissage																						
1		2		1...14		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	
n	noeuds sphériques : 2 éléments		3 noeuds : 14 éléments		Deux noeuds de vibration parallèles ou méridiens : 10 éléments par ligne						Un noeud de vibration parallèle ou méridien : 6 éléments par ligne											
n	m = 0		m = 0		m = 0		m = ± 1		m = ± 2		m = 0		m = ± 1									
K 1	H He																				He	
L 2	Li Be														B C		N O		F Ne			
M 3	Na Mg														Al Si		P S		Cl Ar			
N 4	K Ca				Sc Ti		V Cr		Mn Fe		Co Ni		Cu Zn		Ga Ge		As Se		Br Kr			
O 5	Rb Sr				Y Zr		Nb Mo		Tc Ru		Rh Pd		Ag Cd		In Sn		Sb Te		I Xe			
P 6	Cs Ba				Lu Hf		Ta W		Re Os		Ir Pt		Au Hg		Tl Pb		Bi Po		At Rn			
Q 7	Fr Ra		57 à 70		89 à 102		Lr Rf		Db Sg		Bh Hs		Mt Ds		Rg Uub		113 Uuq		115 Uuh		117 Uuo	
Détail des lanthanides et actinides (Bloc f : l = 3)																						
n	m = 0		m = ± 1		m = ± 1		m = ± 2		m = ± 2		m = ± 3		m = ± 3									
P 6	La Ce		Pr Nd		Pm Sm		Eu Gd		Tb Dy		Ho Er		Tm Yb									
Q 7	Ac Th		Pa U		Np Pu		Am Cm		Bk Cf		Es Fm		Md No									

## II] Evolution des propriétés des éléments

### 1) les règles de Slater (règle empirique)

Pour un électron périphérique, la charge du noyau est masquée par les électrons des couches inférieures. Pour un électron  $i$ , la charge effective du noyau vaut  $Z_{\text{eff}} = Z^* = Z - \sum \sigma_j \rightarrow i$  pour tous les électrons  $j$  faisant écran à l'électron  $i$ .

Exemple pour un électron de la couche 3d du zinc  ${}^{65,4}_{30}\text{Zn}$  :

a) Il faut ordonner la configuration électronique suivant  $n$  et en groupant  $s$  et  $p$  :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$  devient  $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$ .

b) On additionne les constantes d'écran suivant le tableau ci-dessous (0 pour les électrons de  $4s^2$  car ils sont à l'extérieur pour les électrons de la couche 3d donc ne font pas écran).

électron i/électron j	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
1s	0,30								
2s 2p	0,85	0,35							
3s 3p	1	0,85	0,35						
3d	1	1	1			0,35			
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35				
4d	1	1	1	1	1	1	0,35		

Les 9 autres électrons de la couche 3d contribuent à raison de  $\sigma = 9 \times 0,35$  et ceux des groupes 3s3p, 2s2p et 1s font écran à l'électron  $i$  de la couche 3d suivant  $(8+8+2) \times 1$  donc en tout :

$$Z_{\text{eff}} = Z^* = Z - \sum \sigma_j \rightarrow i = Z_{3d}^* = 30 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 9 \times 0,35) = 8,85$$

L'énergie orbitale s'en trouve donc modifiée avec la relation analogique à celle de l'hydrogène :

$$E(n, l) = -13,6 \times \left( \frac{Z^*}{n} \right)^2 \text{ en électron-volt eV.}$$

*Exercice* : Montrer que l'énergie de première ionisation de l'atome de sodium vaut 7,3 eV

c) La valeur la plus faible de l'énergie orbitale totale correspondant à la configuration électronique la plus stable, on peut ainsi chercher à savoir pour l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  si les 2 électrons arrachés sont de la couche 4s ou de la couche 3d.

Configuration 1 :  $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^0$

La charge effective vue par chacun des 10 électrons de la couche 3d vaut toujours :

$$Z_{3d}^* = 30 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 9 \times 0,35) = 8,85 \text{ donc son énergie orbitale vaut}$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \left( \frac{8,85}{3} \right)^2 = -118 \text{ eV.}$$

L'énergie orbitale des électrons 3d vaut  $E = 10 E_{3d} = -1180 \text{ eV}$

Configuration 2 :  $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^8 (4s)^2$

La charge effective vue par chacun des 2 électrons de la couche 4s vaut :

$$Z_{4s}^* = 30 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 1 \times 0,35) = 6,05 \text{ donc son énergie orbitale vaut}$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \left( \frac{6,05}{4} \right)^2 = -31,1 \text{ eV.}$$

La charge effective vue par chacun des 8 électrons de la couche 3d vaut :

$$Z_{3d}^* = 30 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 7 \times 0,35) = 9,55 \text{ donc son énergie orbitale vaut}$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \left( \frac{9,55}{3} \right)^2 = -138 \text{ eV.}$$

L'énergie orbitale des électrons 3d et 4s vaut  $E = 8 E_{3d} + 2 E_{4s} = -1165 \text{ eV}$

Conclusion : C'est la première configuration qui est la plus stable : les électrons arrachés en premier sont, en général, ceux de la couche la plus externe (rang  $n$  supérieur).

