

5

Structure électronique des atomes

5.1 Avant-propos

L'histoire de l'atome n'a pas été un long fleuve tranquille, mais plutôt une perpétuelle remise en cause d'hypothèses qui ont conduit à une théorie aujourd'hui largement acceptée comme en témoigne l'affiche ci-dessous :

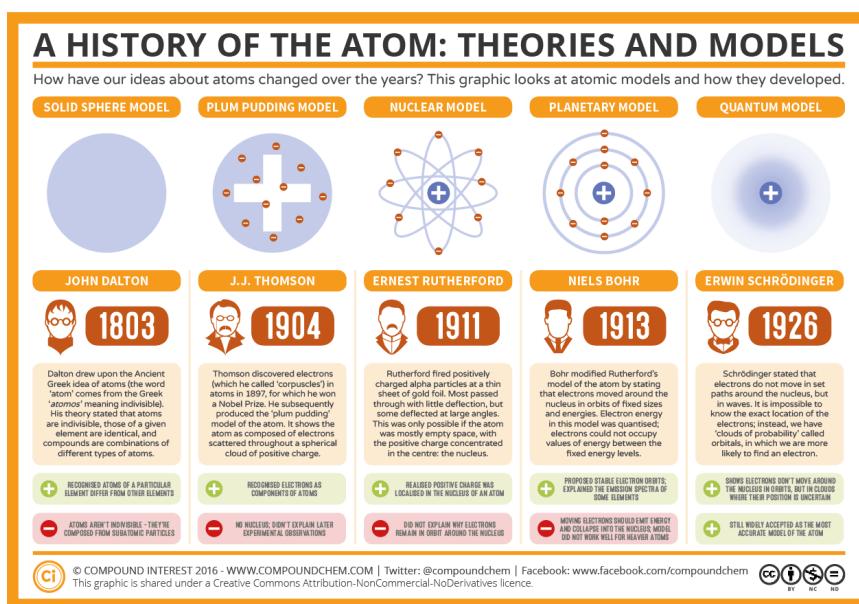


Fig. 5.1 – Histoire de l'atome - compoundchem.com, CC BY-SA 3.0

C'est dans la description du cortège électronique dont il est fait mention dans le tableau que réside la plupart des propriétés chimiques d'un élément. Il faut donc apprendre à le décrire.

5.2 Niveau énergétiques des électrons d'un atome

5.2.1 Orbitales atomiques

La mécanique quantique nous apprend qu'un électron peut être représenté par une fonction d'onde qui décrit sa densité de probabilité de présence.

Cette fonction d'onde est « piégée » autour du noyau, et comme toute onde confinée, seules quelques formes d'ondes seront possibles conduisant à une quantification des niveaux énergétiques atteignables par un électron.

La figure ci-dessous, représente quelques-unes des formes d'onde que peut prendre l'électron de l'atome d'hydrogène :

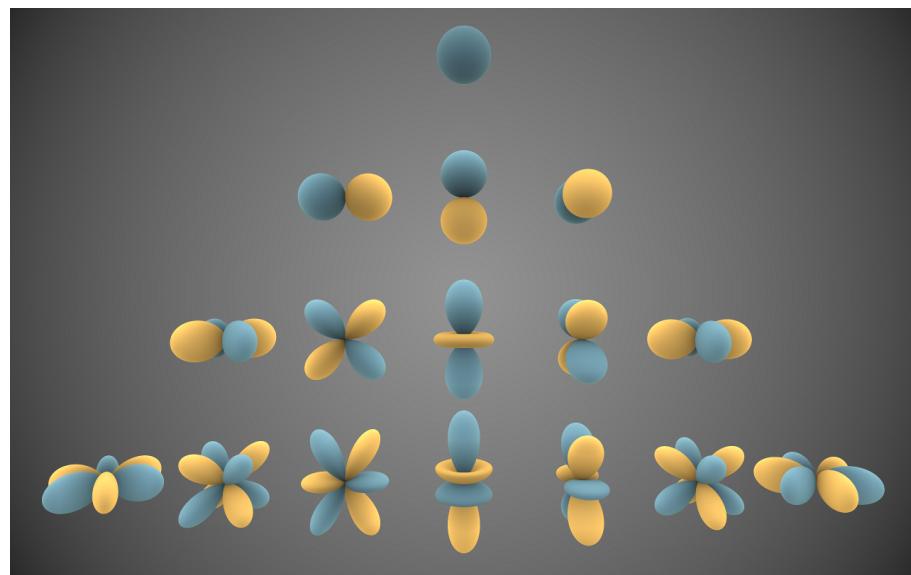


Fig. 5.2 – Représentation des premières harmoniques sphériques - Inigo.quilez, CC BY-SA 3.0

Pour plus de détails sur le calcul et la signification des formes et couleurs représentées, vous pouvez consulter l'article suivant :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Harmonique_sphérique

Orbitale atomique

On appelle *orbitale atomique* toute fonction d'onde possible pour un électron dans un atome.

Une orbitale atomique est décrite par trois nombres quantiques :

- un entier $n > 0$ appelé *nombre quantique principal* ;
- un entier $\ell \geq 0$ et tel que $0 \leq \ell \leq n - 1$ appelé *nombre quantique secondaire* ;
- un entier relatif m_ℓ tel que $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ appelé *nombre quantique magnétique*.

Les orbitales de même n sont appelées des *couches électroniques*, et celles de même n ET de même ℓ sont appelées *sous-couches électroniques*.

Les niveaux d'énergie, permettant notamment de calculer la fréquence d'un photon émis lors d'une transition énergétique ou permettant de réaliser cette transition, ne sont uniquement fonction que des nombres quantiques n et ℓ .

Lorsque plusieurs orbitales atomiques donnent le même niveau d'énergie, on dit que le niveau d'énergie est *dégénéré*.

5.2.2 État quantique

Pour compléter cette description, il faut ajouter un quatrième nombre quantique qui décrit le spin de l'électron :

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

État quantique d'un électron

On appelle *état quantique d'un électron* la donnée de son orbitale atomique et de son spin. C'est-à-dire le quadruplet de valeurs prises par les quatre nombres quantiques :

$$\underbrace{(n, \ell, m_\ell)}_{\text{O.A.}} \underbrace{m_s}_{\text{spin}}$$

C'est cet état quantique qui permet de décrire le plus simplement l'un des électrons d'un noyau.

5.3 Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental

5.3.1 Comment l'établir ?

La configuration électronique d'un atome dans son état fondamental est la donnée du nombre d'électrons occupant chaque orbitale atomique d'un atome « au repos ».

Cela peut paraître beaucoup de données à fournir, mais quelques règles permettent d'établir ces configurations simplement. Encore faut-il les connaître et savoir les énoncer clairement...

La première règle est celle du principe d'exclusion de Pauli.

Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques.

La première conséquence de cette règle est qu'un orbitale atomique ne peut contenir, au maximum, que deux électrons de spin opposé. La seconde est que les sous-couches $\ell = 0; \ell = 1 \dots$ ont un nombre maximum d'électrons présents comme le résume le tableau ci-dessous :

ℓ	0	1	2	3	4	5
notation	s	p	d	f	g	h
nb. max. d'électrons	2	6	10	14	18	22

Tab. 5.1 – Remplissage maximal des sous-couches

La seconde règle est celle de remplissage de Klechkowski, aussi appelée *règle de Madelung* et associée au triangle de Klechkowski qui permet un remplissage facile.

Règle de remplissage de Klechkowski

Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques sont remplis selon les valeurs croissantes de $n + \ell$, et à $n + \ell$ égal par valeurs croissantes de n .

La flèche rouge indique l'ordre de remplissage des orbitales atomiques. Notez au passage que la notation $0 \leq \ell \leq n - 1$ a été remplacée par des lettres s, p, d, f, \dots

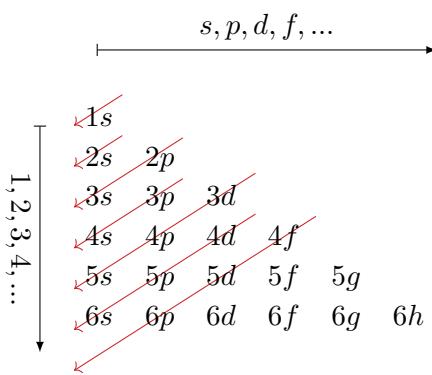


Fig. 5.3 – Triangle de Klechkowski

La troisième et dernière règle est celle Hund, dite de stabilité.

Règle de stabilité de Hund

La configuration électronique d'un atome dans son état fondamental est d'autant plus stable que la somme des spins des électrons y est élevée.

Cette règle, n'est pas nécessaire pour établir les configurations électroniques des premiers éléments du tableau périodique. Elle permet cependant d'expliquer certaines exceptions à la règle de Klechkowski et de dégager des règles de stabilité que nous verrons un peu plus loin.

Exemple

On considère l'élément fer : $_{26}\text{Fe}$, la valeur du nombre de charge nous indique le nombre d'électrons à distribuer dans les cases quantiques $1s, 2s, \dots$. Le principe d'exclusion de Pauli et la règle de remplissage de Klechkowski permettent d'établir que :

$$[_{26}\text{Fe}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$$

La règle de Hund n'apporte aucune précision nécessaire ici. Elle complète le schéma en permettant par exemple de repérer les électrons regroupés par paires et les autres :

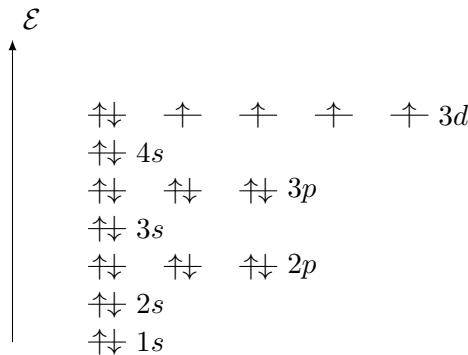


Fig. 5.4 – Diagramme énergétique du $_{26}\text{Fe}$

5.3.2 Électrons de cœur et de valence

Le diagramme énergétique représenté ci-dessus permet de dégager quelques informations importantes, notamment de visualiser les électrons les plus énergétiques et donc les moins liés au noyau. Ces électrons sont les plus susceptibles de se délocaliser et de participer à une liaison chimique. On les nomme les électrons de valence.

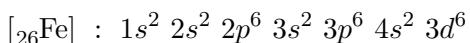
Électrons de cœur & électrons de valence

On appelle *électron de valence* les électrons qui appartiennent à une sous-couche incomplète et ceux qui appartiennent aux sous-couches de n le plus élevé.

Les autres électrons sont dits *électrons de cœur*.

Exemple

Si on reprend l'exemple précédent du fer pour lequel on a établit que sa configuration électronique est :



On peut en déduire qu'il contient 8 électrons de valence : ceux de la portion $4s^2 3d^6$, et 18 électrons de cœur : ceux de la portion $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

On peut également voir sur le diagramme énergétique que certaines orbitales atomiques sont occupées par deux électrons de spin opposé. On les qualifie d'*électrons appariés*.

D'autres orbitales, en revanche, n'en contiennent qu'un seul. Ce sont des électrons *célibataires*.

Enfin, certaines orbitales atomiques, d'une sous-couche partiellement remplie, peuvent être laissées vides, on qualifie alors l'orbitale de *vacante*.

5.3.3 Stabilité de l'édifice électronique

La règle de Hund amène quelques corolaires susceptibles d'expliquer les exceptions à la règle de Klemchowski, ou de permettre de déterminer les ions préférentiellement formés par un élément.

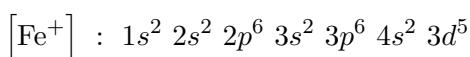
Règles de stabilité

On pourra faire usage de trois règles de stabilité :

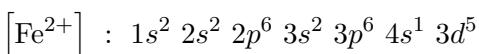
- Les atomes les plus stables sont ceux dont la couche de valence est complètement remplie ;
- Une configuration dans laquelle la couche de valence est à moitié remplie est très stable ;
- L'ion monoatomique préférentiellement formé est généralement le moins chargé qui permette d'obtenir une couche de valence vide, complète, ou éventuellement à moitié remplie.

Exemple

On peut ainsi terminer l'exemple du fer et rechercher son ion préférentiel. On remarque qu'en enlevant un électron à la couche $3d$, elle sera à moitié remplie, donnant ainsi l'ion :



On peut également proposer de retirer un ion à la couche $4s$ pour qu'elle soit également à moitié remplie et obtenir ainsi :

**5.4 Classification périodique de Mendéleiev****5.4.1 Organisation générale**

Dans la version moderne du tableau périodique, les éléments chimiques connus sont classés par numéro atomique (nombre de charge) Z croissant, en imposant aux éléments de même configuration électronique de valence d'être dans la même colonne.

Nous verrons plus tard que cette méthode de rangement donne aux éléments d'une même colonne des propriétés chimiques, mais pour l'heure, nous pouvons identifier, dans le tableau, les divers blocs ayant la même valeur de nombre quantique secondaire ℓ .

Fig. 5.5 – Classification périodique des éléments, en rouge le bloc *s*, en bleu le bloc *d*, en vert le bloc *p* et en gris le bloc *f*

Les éléments dont le nom est indiqué doivent être connus (nom de l'élément et position dans la classification périodique). Trois phrases mnémotechniques peuvent vous aider à retenir les lignes 2 et 3, ainsi que la colonne des halogènes :

- **Lili Berça Boris Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor ;**
Lithium, Béryllium, Bore, Carbone, Azote, Oxygène, Fluor, Néon ;
 - **Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent.**
Sodium, Magnésium, Aluminium, Silicium, Phosphore, Soufre, Chlore, Argon.
 - **Fantastique Clarté qui Brûle Instantanément l'Atmosphère.**
Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate.

5.4.2 Périodes & familles

Chacune des lignes du tableau périodique correspond à une même configuration de cœur, on parle de *période*. Par exemple, l'élément Aluminium appartient à la 3^e période du tableau périodique.

On retrouve également des regroupement appelés *familles*. Les familles à connaître sont les métaux alcalins, les halogènes et les gaz nobles. Leur disposition est décrite dans le tableau ci-dessous :

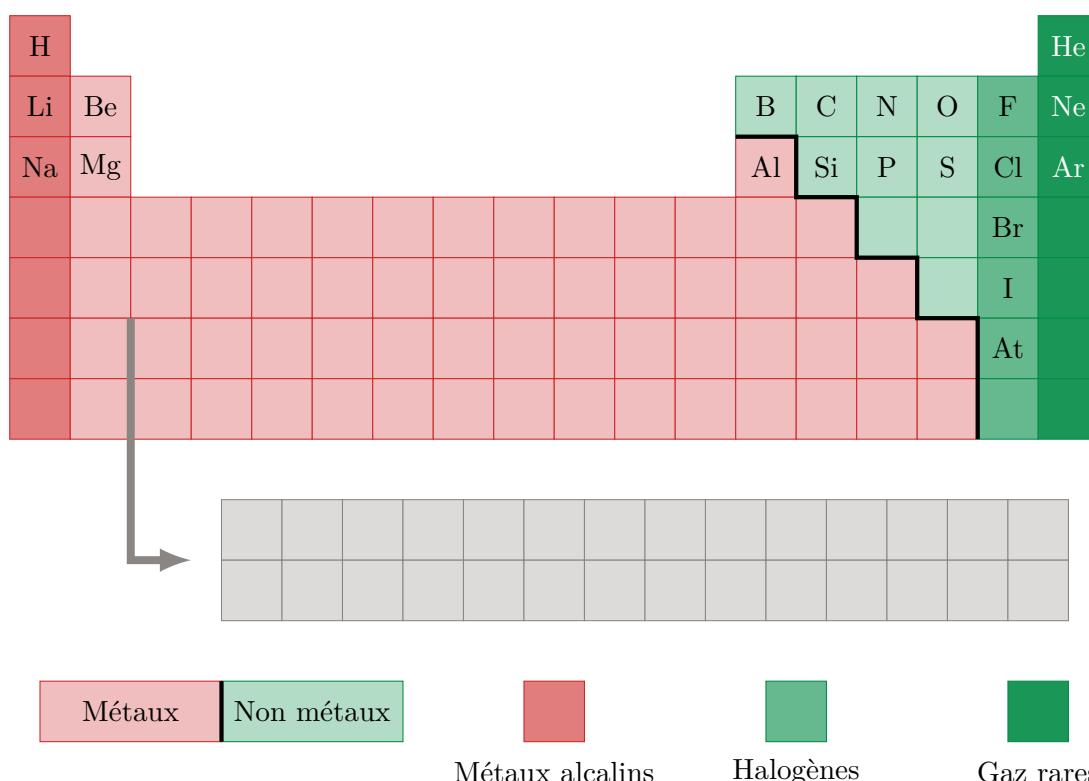


Fig. 5.6 – Classification périodique des éléments, en rouge les métaux et en vert les non-métaux

- **Les gaz nobles** : leur couche de valence est totalement remplie. Ils sont donc particulièrement stables, voir inerte chimiquement ;
- **Les halogènes** : leur couche de valence est en np^5 . Il ne leur manque donc qu'un électron pour saturer cette couche et gagner en stabilité. Ils peuvent facilement acquérir cet électron et former des ions négatifs (anions). Ce sont donc de bons oxydants, et on dit qu'ils sont très *électronégatifs* ;
- **Les métaux alcalins** : leur couche de valence est en ns^1 . Ils ont donc un électron de plus que le gaz noble qui les précède. Ils peuvent facilement céder cet électron et former des ions positifs (cations). Ce sont donc de bons réducteurs et on dit qu'ils sont peu *électronégatifs*.

Électronégativité

On appelle *électronégativité* d'un atome X la grandeur physique sans dimension, notée ξ_X qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

Il existe plusieurs échelles de mesure de cette grandeur, dont celle de Pauling, on retiendra simplement que, dans le tableau périodique, les éléments ont une valeur croissante d'électronégativité quand on les parcourt de gauche à droite, et de bas en haut.

5.4.3 Position dans le tableau périodique

La donnée de la configuration électronique d'un élément permet de le placer facilement dans le tableau et d'en déduire ses propriétés chimiques.

Exemple

On donne l'élément $_{32}\text{Ge}$ de configuration électronique :

$$[_{32}\text{Ge}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$$

Son nombre quantique principal est donné par le n maximal de la configuration, ici 4. L'élément est donc dans la quatrième ligne.

La configuration électronique indique que le bloc d est rempli, et que l'élément est donc la deuxième colonne du bloc p . Il se trouve donc dans la colonne $2+10+2$, c'est-à-dire la 14^e colonne du tableau périodique.

Une configuration en np^2 se retrouve également dans le carbone $_6\text{C}$. Le germanium a donc des propriétés chimiques similaires à celles du carbone.