

3 NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

3.1 Cas de l'hydrogène, nombres quantiques n , l , m_l

L'hydrogène est un atome **monoélectronique** : il ne possède qu'un seul électron. Le traitement quantique de ce système est relativement simple : il suffit d'introduire trois **nombres quantiques** pour décrire la structure énergétique de l'électron lié au noyau.

Le **nombre quantique** n est appelé **nombre quantique principal**, c'est un entier positif non nul. Il détermine la **couche quantique** dans laquelle se trouve l'électron. Comme nous l'avons vu précédemment, il détermine également l'énergie de l'électron lié au noyau de l'atome d'hydrogène.

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{13,6}{n^2}$$

Le **nombre quantique** l est appelé **nombre quantique secondaire**, ou **nombre quantique azimutal**. C'est un entier compris entre 0 et $n - 1$ et détermine la **sous-couche** dans laquelle se trouve l'électron.

La valeur de l est indiquée par une lettre :

- $l = 0 \rightarrow$ sous-couche s
- $l = 1 \rightarrow$ sous-couche p
- $l = 2 \rightarrow$ sous-couche d
- $l = 3 \rightarrow$ sous-couche f
- Au-delà ($l \geq 4$), on suit l'ordre alphabétique.

Le **nombre quantique** m_l est appelé **nombre quantique magnétique**. Il prend les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$.

Orbitales atomiques et dégénérescence : Une **orbitale atomique** est définie par la donnée des trois nombres quantiques n , l et m_l . Elle décrit l'état physique dans lequel se trouve l'électron.

La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie est le nombre d'orbitales atomiques correspondant à ce niveau d'énergie.

3.2 Cas de l'atome polyélectronique, nombre quantique m_s

Un **atome polyélectronique** contient plusieurs électrons. Le traitement quantique de ce système est plus complexe que le cas de l'hydrogène, à cause des interactions entre les électrons. Les solutions exactes à ces systèmes ne peuvent pas être calculées, mais elles peuvent être approchées grâce à l'introduction du quatrième nombre quantique m_s .

Par exemple, le spectre d'émission du sodium (Na) présente une raie dédoublée (la raie D) : au lieu d'observer une seule raie, on observe deux raies très proches en longueur d'onde ($\lambda = 589,0 \text{ nm}$ et $\lambda = 589,6 \text{ nm}$) sur le spectre. Ce phénomène ne peut pas être expliqué sans l'introduction du quatrième nombre quantique m_s .

Le **nombre quantique m_s** est appelé **nombre quantique magnétique de spin**. Il peut prendre les valeurs $m_s = -\frac{1}{2}$ et $m_s = +\frac{1}{2}$.

4 CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE FONDAMENTALE DES ATOMES ET DES IONS

Déterminer la **configuration électronique fondamentale** d'un atome ou d'un ion, c'est déterminer son **état physique de plus basse énergie** (c'est donc l'état dans lequel il a le plus de chance de se trouver s'il est au repos). C'est à dire qu'il faut déterminer dans quel état physique se trouve chaque électron constituant l'atome ou l'ion. Cela revient à déterminer dans quelles orbitales atomiques se trouvent les électrons de l'atome ou de l'ion. Pour cela, nous avons recours à trois règles : les règles de KLECHKOWSKI, HUND et PAULI.

Remarque : Un atome ou un ion peuvent exister sous d'autres configurations électroniques plus hautes en énergie ; ce sont des **configurations électroniques excitées**.

4.1 Principe de PAULI

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les quatre mêmes nombres quantiques n , l , m_l , et m_s .

Puisqu'une orbitale atomique est définie par les trois nombres quantiques n , l et m_l , cela signifie que chaque orbitale atomique peut contenir deux électrons : l'un caractérisé par $m_s = +\frac{1}{2}$ et l'autre par $m_s = -\frac{1}{2}$.

Remarque : Si une orbitale atomique est occupée par deux électrons, les électrons sont dits **appariés**. Si une orbitale atomique n'est occupée que par un seul électron, l'électron est dit **non-apparié** ou **célibataire**.

4.2 Règle de KLECHKOWSKI

Dans l'atome ou l'ion polyélectronique, plus la somme $n + l$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie. Pour une même valeur de $n + l$, l'orbitale atomique de nombre quantique n le plus élevé est la plus haute en énergie.

4.3 Règle de Hund

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau (toutes les orbitales ne sont pas occupées par deux électrons), l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

4.4 Électrons de valence, électrons de cœur et représentation de LEWIS

Les propriétés chimiques d'un élément chimique s'expliquent par le comportement des électrons les plus hauts en énergie, les moins liés au noyau, appelés **électrons de valence**. Ils correspondent aux électrons occupant les orbitales de nombre quantique principal n le plus élevé, auxquels on ajoute les électrons occupant une sous-couche incomplète (non saturée). Par opposition, les autres électrons sont appelés **électrons de cœur** et n'ont que peu d'influence sur les propriétés chimiques.