

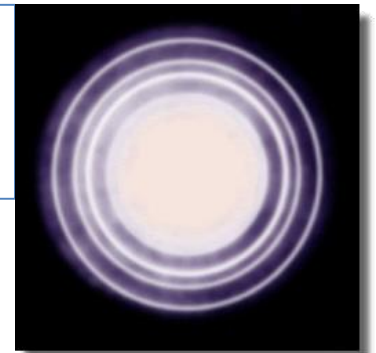
Chapitre 3: DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME

- **Connaissances indispensables :**
- les nombres quantiques, leurs relations et leur signification
- notion d'orbitale atomique
- notion de densité électronique
- Diagramme énergétique des atomes polyélectroniques
- Les règles d'élaboration d'une configuration électronique
- **Savoir faire :**
- représentation des OA
- Ecrire les configurations électroniques des atomes

1. La nature ondulatoire des électrons

- Nous avons déjà vu la dualité onde – corpuscule pour les photons.
- De même, Louis de Broglie postula en 1924 que l'on peut associer un rayonnement électromagnétique à toute particule en mouvement: on peut décrire la matière de manière ondulatoire.
- Le caractère ondulatoire des objets macroscopiques est difficilement détectable car la longueur d'onde correspondante est trop petite mais pour les électrons, la longueur d'onde est de l'ordre du diamètre atomique donc il faut en tenir compte lorsqu'on considère un atome.
- Les expériences de diffraction des électrons en excellent accord avec le postulat de de Broglie (1927, Davidson et Germer) montrent la nature ondulatoire des particules.
- Pour en savoir plus: https://www.youtube.com/watch?v=Ho7K27B_Uu8

Figure de diffraction obtenue sur un cristal d'argent (poudre) avec des électrons dont l'énergie cinétique correspond à une longueur d'onde de de Broglie de 0,645 Angström.



2. Principe d'incertitude

- En mécanique classique, l'état d'une particule est défini par son énergie E et sa trajectoire (donnée de la position et de la vitesse de la particule).
- Mais les électrons n'ont pas de trajectoire bien définie. Ils sont **délocalisés** comme une onde.
- Cela se traduit par le principe d'incertitude de Heisenberg (1927):

$$\delta r \delta p \geq h/4\pi$$

où δr est l'incertitude sur la position

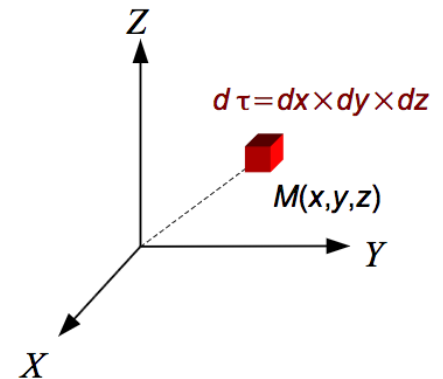
et δp est l'incertitude sur la quantité de mouvement ($p=mv$)

- C'est la base de la mécanique quantique : on ne peut parler que de probabilité de trouver l'électron dans un point de l'espace.
- Il est fondamentalement impossible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule avec une précision infinie

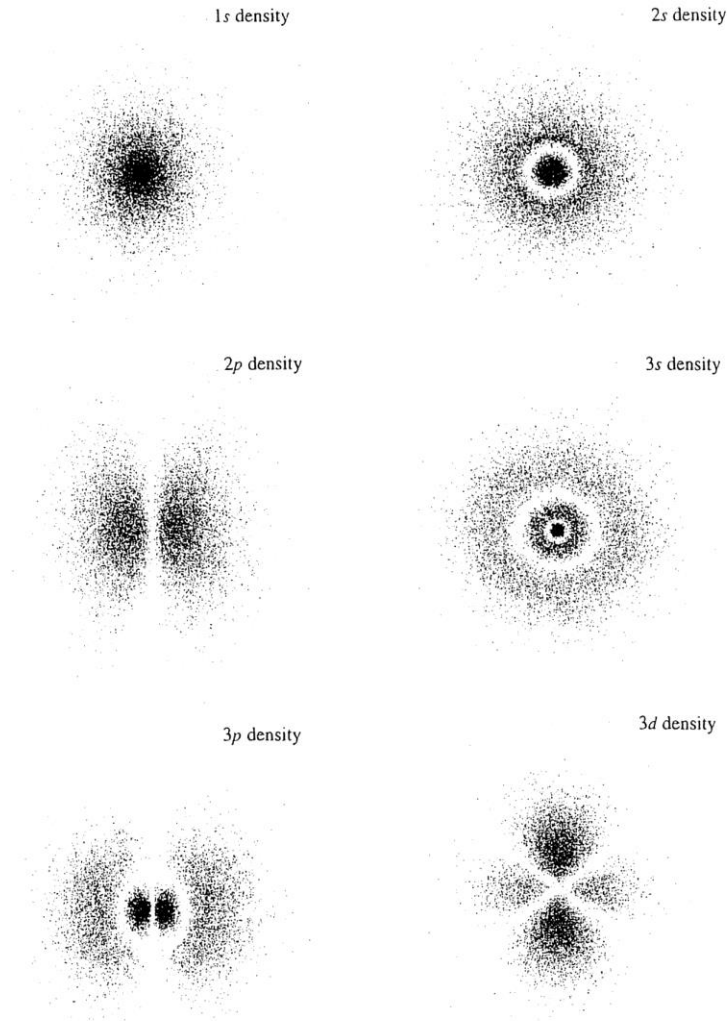
3. Fonction d'onde

- On décrit la délocalisation de l'électron dans l'espace autour du noyau à l'aide d'une fonction mathématique, **appelée fonction d'onde ou orbitale**, et noté $\psi(\mathbf{r})$ (PSI).
- ψ ne correspond à aucune grandeur physique mesurable mais elle contient toute l'information concernant la particule. Elle peut être une fonction complexe.
- $|\Psi|^2$ représente la densité de probabilité de présence: c'est la **densité électronique**.

• La probabilité dP de trouver l'électron dans un volume infiniment petit dV autour de la position \mathbf{r} est définie comme:
$$dP(\mathbf{r}) = |\Psi|^2 dV$$



DENSITES ELECTRONIQUES correspondant à différentes orbitales



Sections through the electron densities of different atomic orbitals of the H atom

- La probabilité de présence varie avec la distance noyau-électron (r). Elle décroît très vite vers 0 sans jamais l'atteindre. L'atome n'a donc pas de limite précise dans l'espace.
- La représentation montre que la probabilité de présence n'est pas la même dans toutes les directions. On représente par des points plus ou moins sombre suivant la probabilité de présence: on parle de « nuage électronique ».

4. Equation de Schrödinger

- Les fonctions d'ondes se définissent grâce à une équation. Tout comme les ondes sonores et mécaniques sont solutions des équations de mouvement de la mécanique classique, les ondes électromagnétiques sont les solutions équations de Maxwell, les fonctions d'ondes (ondes de « matière ») sont les solution de **l'équation de Schrödinger** (1926):

$$\hat{H}\Psi = E \Psi$$

Avec E l'énergie totale de la particule

\hat{H} : l'opérateur Hamiltonien, somme de l'opérateur énergie cinétique et de l'opérateur énergie potentielle. $\hat{H} = \hat{E}_c + \hat{E}_p$

- Les solutions de l'équation de Schrödinger, correspondent à des valeurs particulières de l'énergie (E_n) . Il en découle la quantification de l'énergie de l'électron que Bohr avait dû postuler.
- Les E_n sont les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien et Ψ_n les fonctions propres.
- Comme en mécanique classique, on retrouve la loi de la conservation de l'énergie totale:

$$E_{\text{tot}} = E_c + E_p$$

5. Les solutions pour l'hydrogène

- L'équation de Schrödinger n'admet de solutions rigoureuses que pour les atomes ou ions monoélectroniques (l'hydrogène et les hydrogénoïdes).
- Pour résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène, il faut introduire trois nombres quantiques : n , ℓ , m_ℓ . Ces trois nombres sont des entiers naturels ou relatifs.
- La résolution de l'équation donne des couples de valeurs propres et fonctions propres associées (E_n , Ψ_{n, ℓ, m_ℓ})
- Chaque Ψ_{n, ℓ, m_ℓ} est associé à une **orbitale atomique**

Le nombre quantique principale n

- Le nombre quantique principale n est l'entier strictement positif qui est lié au niveau énergétique de l'O.A..

$$n \in \mathbb{N}^*$$

- Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, il permet de calculer les niveaux d'énergie E_n :

$$E_n = -AZ^2/n^2$$

- Avec $n=1,2,3,\dots$. Le nombre quantique principal, il indique dans quelle **couche** l'électron se trouve. On note parfois les couches par K,L,M,N
- On retrouve les niveaux d'énergie quantifiés « devinés » par Bohr et démontrés mathématiquement ici.
- L'énergie de l'hydrogène ne dépend que de n. Lorsque plusieurs orbitales ont la même énergie, on dit qu'elles sont **dégénérées**.
- Le nombre quantique n joue sur l'expansion spatiale des orbitales. Plus n est grand et plus il y a de la probabilité de trouver l'électron loin du noyau.

Le nombre quantique secondaire ou azimutal : ℓ

- Le **nombre quantique secondaire ou azimutal ℓ** joue sur la forme des orbitales.
- ℓ est un nombre entier positif, strictement plus petit que n , ($\ell < n$) et ses valeurs sont comprises entre 0 et $n-1$

$$\ell \in \mathbb{N} \text{ et } 0 \leq \ell < n$$

- Soit n valeurs différentes pour ℓ
- Chaque valeur de ℓ est associée à une lettre:

ℓ	0	1	2	3	4
orbitale	s	p	d	f	g

- Ainsi, pour $n=1$, $\ell=0$, orbitale s
Pour $n=2$, $\ell=0$ ou 1, orbitales s et p
Pour $n=3$, $\ell=0,1$ ou 2, orbitales s, p ou d

Le nombre quantique magnétique m_ℓ

- Le nombre quantique magnétique m_ℓ est un entier positif ou négatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$.
- Il peut prendre $2\ell + 1$ valeurs.

$$m_\ell \in \mathbb{Z} \quad \text{et} \quad -\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

- Par exemple quand $\ell = 1$ on est en présence d'orbitales p et m_ℓ peut prendre les 3 valeurs suivantes $m_\ell = -1$, $m_\ell = 0$ et $m_\ell = +1$. \Rightarrow il existe 3 O.A. p notées (p_{-1} , p_0 et p_{+1}).
- On peut donner une orbitale en donnant ψ_{n,ℓ,m_ℓ} ou Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} ou bien en donnant n et la lettre de ℓ correspondante et l'indice de m_ℓ . Pour chaque n, il y a n^2 orbitales possibles.

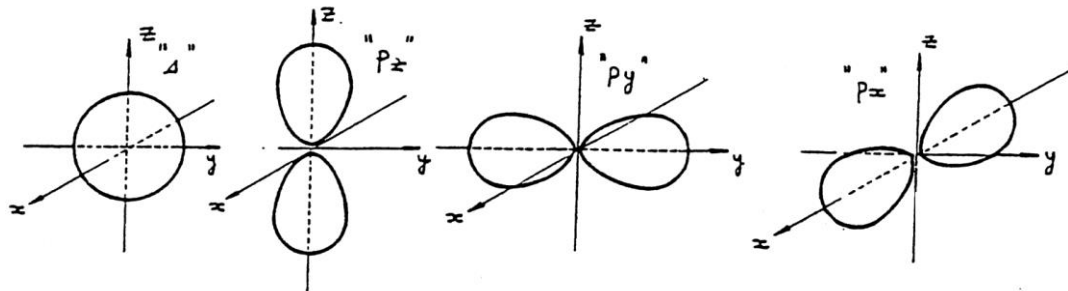
n = 1	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\psi_{1,0,0}$	1s
n = 2	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\psi_{2,0,0}$	2s
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1$	$\psi_{2,1,-1}$	$2p_x, 2p_y,$ $2p_z$
		$m_\ell = 0$	$\psi_{2,1,0}$	
		$m_\ell = +1$	$\psi_{2,1,+1}$	

ORBITALES ATOMIQUES

$|\Psi_n^{l,m_l}|^2$ étant une fonction, on peut la tracer. Comme c'est une fonction de type $w=f(x,y,z)$, il faut fixer une valeur. Si l'on choisit une valeur de w et que l'on rejoint tous les points de l'espace ayant cette valeur, on obtient une surface d'isodensité.

Une orbitale s possède une symétrie sphérique.

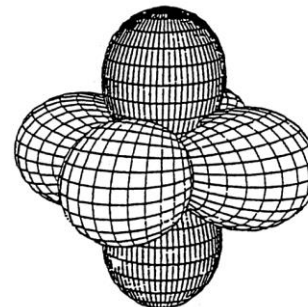
Les trois orbitales p possèdent des axes de symétrie orthogonaux. On les note donc généralement p_x , p_y et p_z .



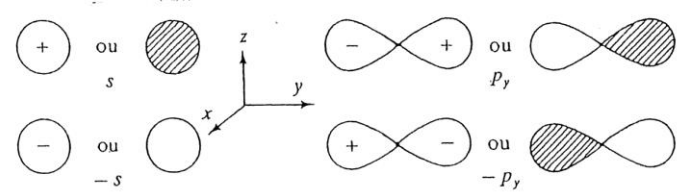
Une orbitale s



Une orbitale p



Trois orbitales $2p$

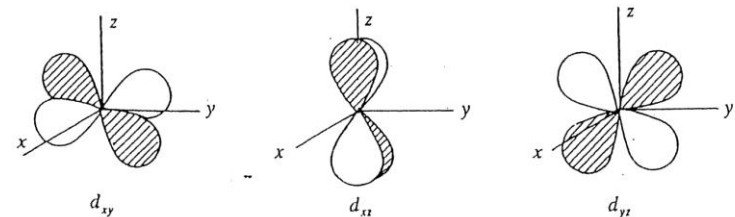
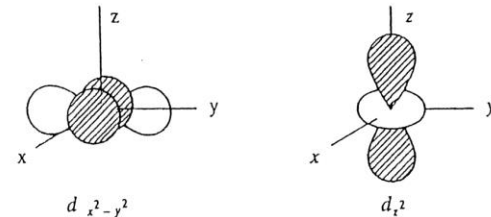
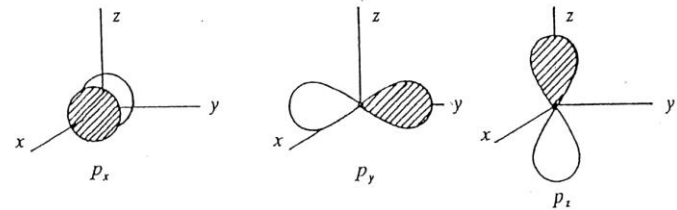


La représentation graphique des orbitales fait apparaître des « lobes ». Il est d'usage de noter le signe de la fonction d'onde, qui est constant dans un lobe, par « + ou - » ou par des un code de couleurs (ici, blanc ou grisé).

Il existe des **plans nodaux** où la fonction d'onde est nulle.

Par exemple

- le plan xoy pour une oa pz
- le plan xoz pour une OA py
- le plan yoz pour une OA px



Le quatrième nombre quantique : le nombre quantique magnétique de spin m_s

- Le spin est une propriété fondamentale des particules élémentaires (comme leur masse et leur charge).
- Pour le décrire, il faut introduire un quatrième nombre quantique : **le nombre quantique de spin m_s** .
- Pour l'électron, m_s peut prendre 2 valeurs:

$m_s = -1/2$ et $m_s = +1/2$
- Ces valeurs ont été mises en évidence par l'expérience de Stern et Gerlach (1920).
- Voir la vidéo:
https://fr.wikipedia.org/wiki/Exp%C3%A9rience_de_Stern_et_Gerlach

récapitulatif

- Un électron est caractérisé par 4 nombres. Il s'agit des nombres quantiques : n , ℓ , m_ℓ et m_s

n est le nombre quantique principal :

$$n \in \mathbb{N}^*$$

ℓ est le nombre quantique secondaire :

$$\ell \in \mathbb{N} \text{ et } 0 \leq \ell < n$$

m_ℓ est le nombre quantique magnétique :

$$m_\ell \in \mathbb{Z} \text{ et } -\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

m_s est le nombre quantique de spin :

$$m_s = \pm 1/2$$

TD page 7

- **Exercice 1**
- Rappeler quels sont les quatre nombres quantiques. Comment leurs valeurs sont-elles liées ?
- Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
 - a) Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.
 - b) Si $n = 2$, m_l peut être égal à -1.
 - c) Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3.
 - d) Pour un électron d, m_s peut être égal à 2.
 - e) Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
 - f) Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.

Cases quantiques

Afin de simplifier l'écriture on représente les orbitales par des cases quantiques (carrés). On ne peut mettre que 2 électrons par case (un spin $-1/2$ et un spin $+1/2$)

	l =	m =															
		0				1				2				3			
		0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
K	n = 1	□															
L	n = 2	□	□ □ □														
M	n = 3	□	□ □ □			□ □ □ □ □											
N	n = 4	□	□ □ □			□ □ □ □ □				□ □ □ □ □ □ □							
		s	p			d				f							

- L'état fondamental de H correspond à $n=1$, $\ell=0$, $m_\ell=0$ et $m_s=+1/2$ ou $-1/2$
- Si on lui communique assez d'énergie (photon d'énergie E_2-E_1), l'électron atteint les couches $n=2$ et peut occuper l'une des 4 orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$.
- On peut décrire **l'état de l'électron** de H par quatre nombres quantiques (n , ℓ , m_ℓ , m_s), ce qui revient au même que donner E_n , Ψ_n^{ℓ, m_ℓ} et m_s .

6. La spectroscopie de photoélectrons

- La technique s'appelle ESCA (Electron scattering chemical Analysis)
- Elle consiste à irradier les atomes d'un gaz avec un rayonnement X, constitué de photons qui possèdent une énergie $\varepsilon = h\nu$ connue.
- Si un photon interagit avec un électron de l'atome, le photon transfère totalement son énergie, ce qui permet d'arracher l'électron (énergie d'extraction E_{ext}) et lui communique une énergie cinétique E_c .

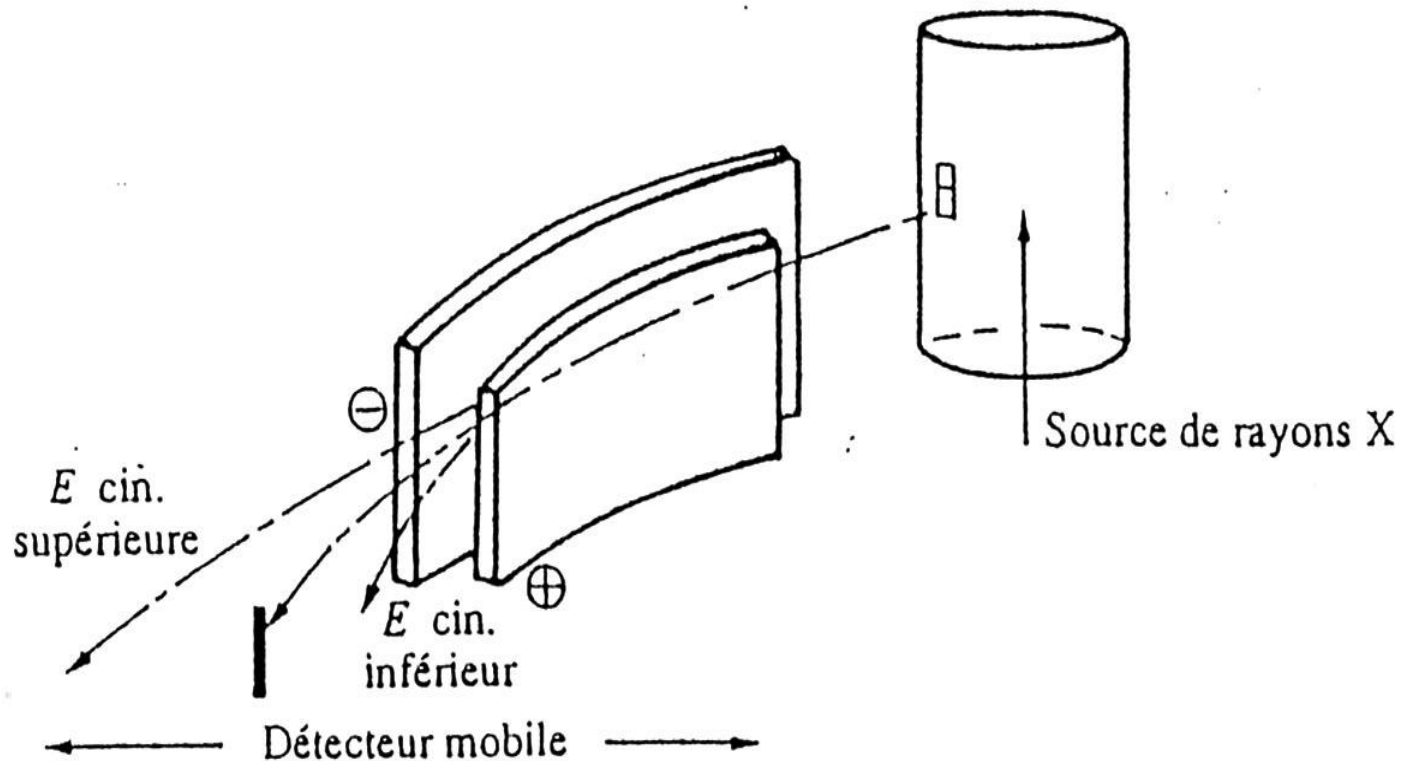
$$\text{Donc } \varepsilon = E_{\text{ext}} + E_c$$

- Un système électrostatique permet de détecter E_c .
- On en déduit donc $E_{\text{ext}} = \varepsilon - E_c$
- Cela permet donc de connaître les énergies des niveaux électroniques et le nombre d'électrons arrachés (proportionnel à l'intensité du signal).

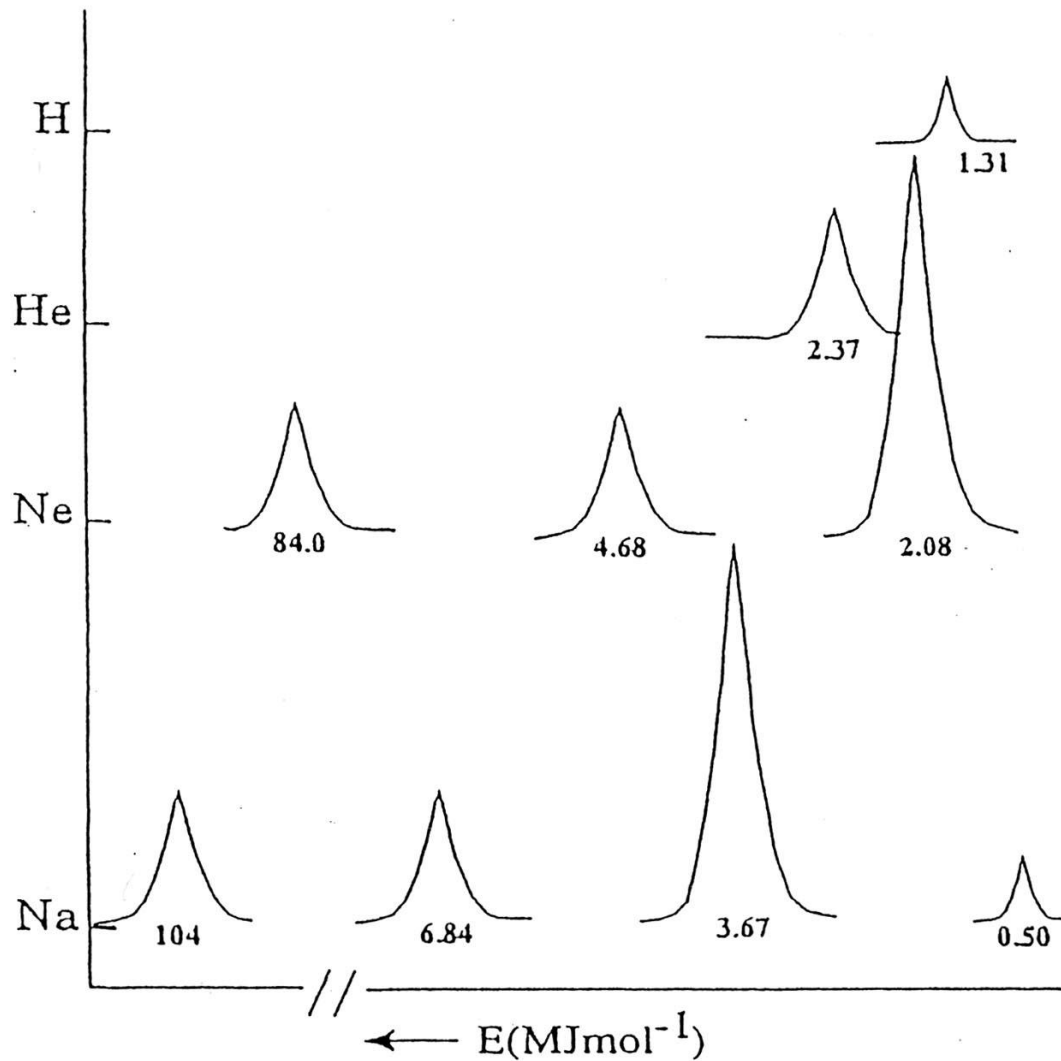
SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Schéma du dispositif



EXEMPLES DE SPECTRES ESCA (Atomes H, He, Ne et Na)



Exemple de l'hydrogène

- On observe un pic d'énergie $E_{\text{ext}}=1,31 \text{ MJ.mol}^{-1}$
- Conversion d'unité: Quelle est l'énergie E en eV pour extraire un électron ?

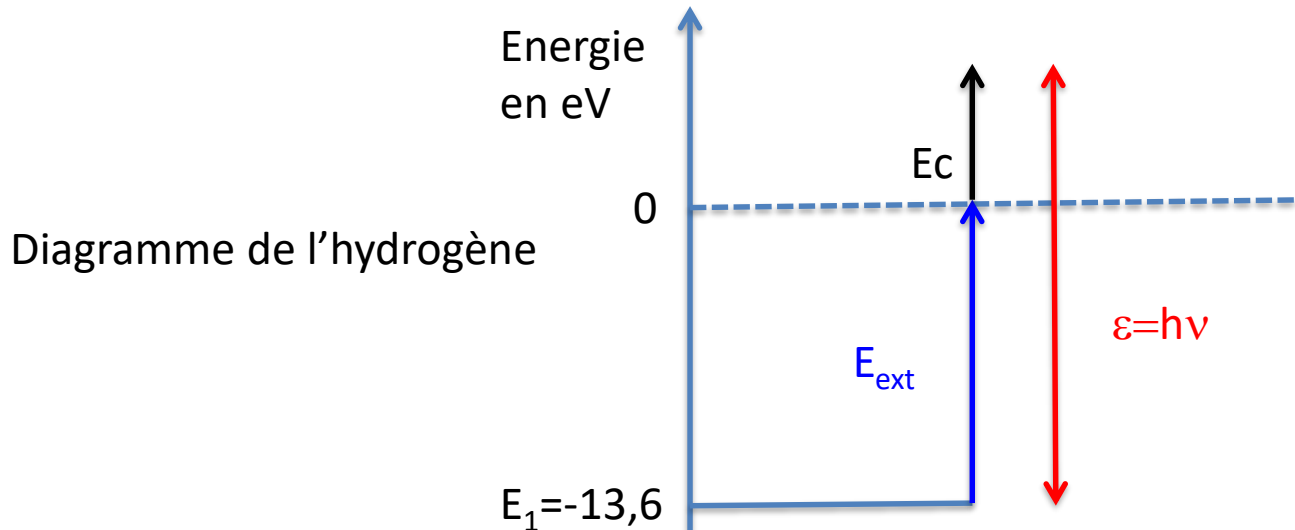
Pour un électron: $E=E_{\text{ext}}/N_A$

Avec $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$ donc $1 \text{ J} = 1/(1,602.10^{-19}) \text{ eV}$

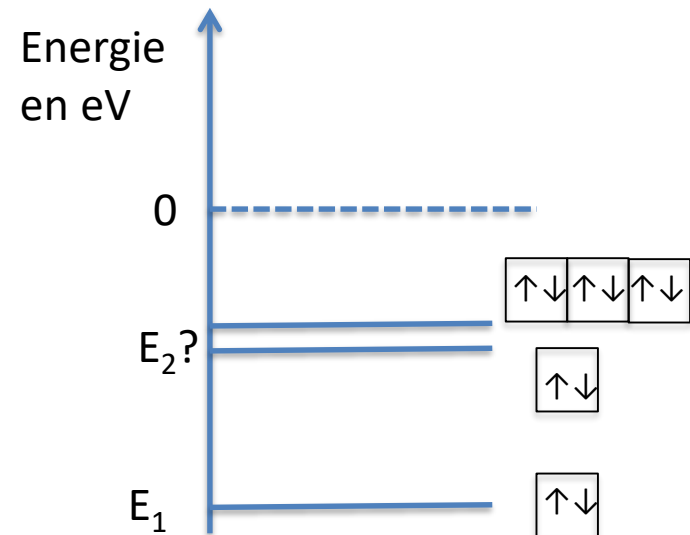
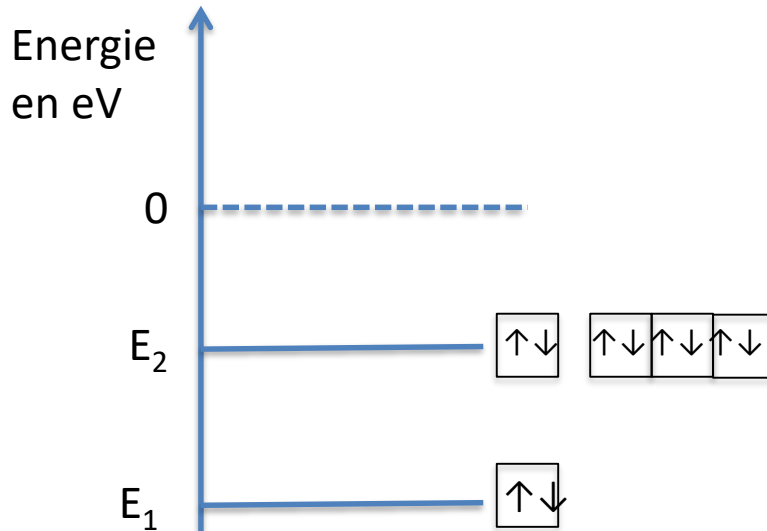
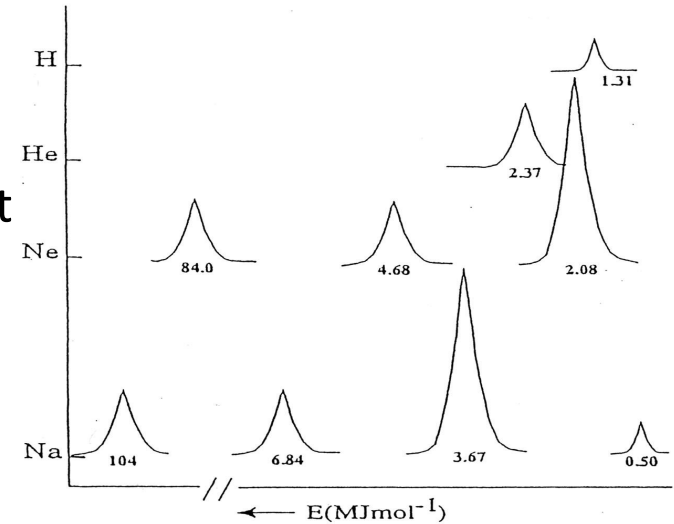
$1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$ donc $1 \text{ MJ} = 10^6/(1,602.10^{-19}) \text{ eV}$

Donc $E = 1,31 * 10^6 / (1,602.10^{-19} * 6,022.10^{23}) = 13,6 \text{ eV}$



Exemple du néon ($_{10}\text{Ne}$)

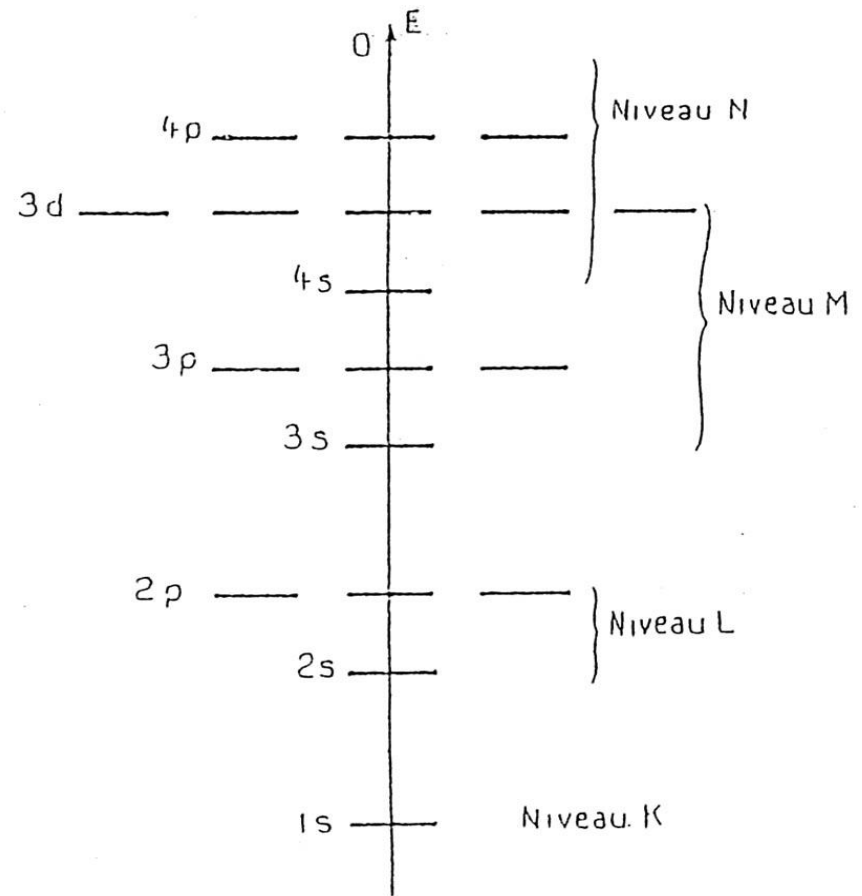
- On observe 3 pics d'énergie
- Si on regarde le modèle en couche étudié au lycée: $(K)^2(L)^8$, on s'attend à deux pics.
- Si on regarde le diagramme de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, on s'attend à 2 pics d'intensité respective (1 et 4)
- La présence de 3 pics met en évidence l'existence de sous-couches : 2 valeurs d'énergie pour $n=2$, d'intensité (1 et 3)



Ce n'est pas ce diagramme ↑ mais celui ci ↑ qui est correct

7. Niveau d'énergie des atomes polyélectroniques

- L'état d'un électron est toujours décrit par la donnée de (n, ℓ, m_ℓ, m_s) . L'énergie des électrons est quantifiée, comme pour H. Par contre, l'énergie dépend maintenant de n et de ℓ .
- Les orbitales qui ont le même n et le même ℓ ont la même énergie: elles sont **dégénérées**.
- Pour une même valeur de ℓ , E croît avec n .
- Pour une même valeur de n , E croît avec ℓ .



8. Configuration électronique de l'état fondamental

- Def: la **configuration électronique de l'état fondamental** d'un atome polyélectronique (possédant plus d'un électron) est la façon dont ses Z électrons sont distribués entre les couches (n), les sous-couches (n, ℓ) et les orbitales atomiques (O.A.) (n, ℓ, m_ℓ) telle que l'énergie soit minimale (état fondamental).
- Pour établir la configuration électronique de l'état fondamental d'un atome, on utilise **les 3 règles** suivantes:

Principe d'exclusion de Pauli

- **Principe d'exclusion de Pauli**: Du fait de leur nature indiscernable, deux électrons appartenant au même atome ne peuvent avoir le même état quantique, donc ils ne peuvent pas être décrits par le même ensemble de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s).
- Cette règle est toujours vérifiée.
- Conséquence:

Si deux électrons sont dans la même O.A. (n, ℓ, m_ℓ) alors ils doivent avoir un m_s différent. Donc on ne peut mettre que 2 électrons dans une O.A. $m_s=1/2$ et $m_s=-1/2$.

- Def: si un électron est seul dans une O.A., il est dit **célibataire**. Si deux électrons sont décrits dans la même O.A., ils sont **appariés** et forment un **doublet**.
- Dessin avec les cases quantiques:

Célibataire



ou

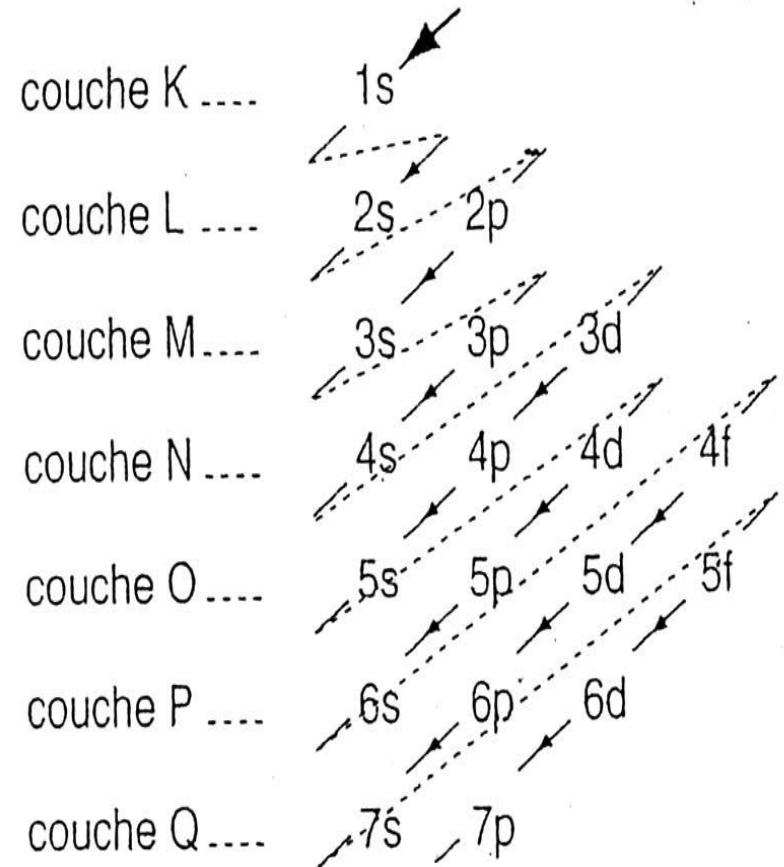


appariés (doublet)



Règle de Klechkowsky

- **Règle de Klechkowsky** : les O.A. se remplissent par ordre croissant d'énergie. L'énergie augmente quand la somme $(n+l)$ augmente. Si deux O.A. ont le même $(n+l)$, alors l'O.A. de plus petit n est la plus basse.
- Conséquence: on utilise le diagramme et on remplit au fur et à mesure les O.A. par 2 électrons. On remplit toute la sous-couche avant de passer à la suivante. Une sous-couche s peut avoir au maximum 2 électrons, une sous-couche p peut avoir au maximum 6 électrons, une sous-couche d peut avoir au maximum 10 électrons et une sous-couche f 14 électrons.
- Exception: **Cr et Cu** car les 4s et 3d sont proches



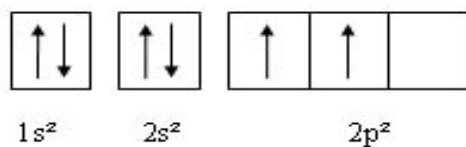
Règle de Hund

- Def: si toutes les O.A. d'une sous-couche n'ont pas deux électrons, alors on dit que la sous-couche est **incomplète**.
- **Règle de Hund**: Les électrons d'une sous-couche incomplète doivent être décrits par le plus grand nombre d'O.A. de la sous-couche de façon à avoir le plus grand nombre d'électrons célibataires ayant le même spin.
- Def: Si deux électrons ont le même spin, on dit qu'ils sont **parallèles**.

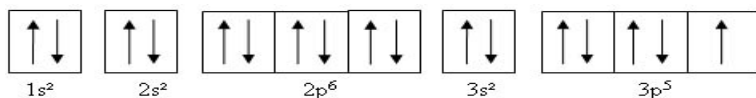
Notation et exemples

- Pour **écrire une configuration électronique** de l'état fondamental d'un atome, on donne dans **l'ordre de Klechkowsky** les orbitales et on met en exposant le nombre (0,1 ou 2) d'électrons décrits dans l'orbitale.
- On ne met au plus que 2 électrons par case (**Principe de Pauli**) et on répartit dans les cases quantiques les électrons **avec la règle de Hund**.

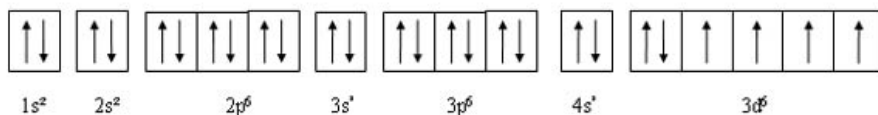
• ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$



• ${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



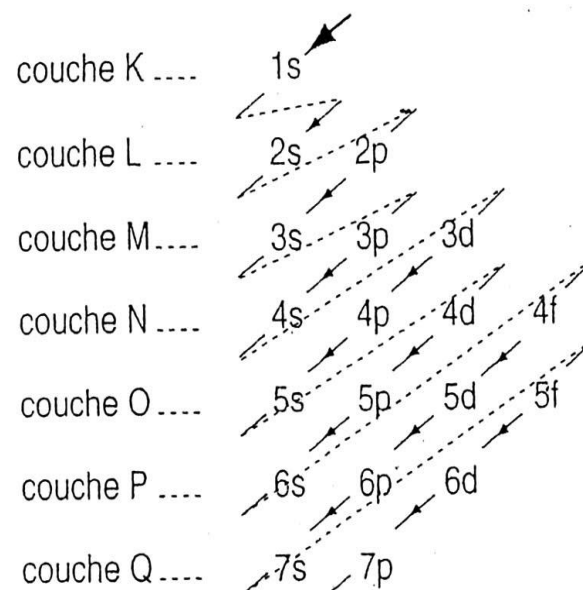
• ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



• Exceptions:

• ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

• ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$



9. Utilisation de la classification périodique

- La construction du tableau périodique est le fruit du travail de Mendeleïev (1869). Il a rangé les éléments (à l'époque 66) par masse atomique croissante (Z) de façon à mettre en colonne les éléments de propriétés chimiques similaires.
- Def: **période**: ligne du tableau
- Def: **famille**: colonne du tableau
- On peut s'aider du tableau périodique pour retrouver la règle de Klechkowsky.

On peut s'aider du tableau périodique pour retrouver la règle de Klechkowsky.

Une ligne se commence avec s et se finit avec p

Valeur de Z

1s ¹ ₁	1s ² ₂																	2p ¹ ₅	2p ² ₆	2p ³ ₇	2p ⁴ ₈	2p ⁵ ₉	2p ⁶ ₁₀
2s ¹ ₃	2s ² ₄																	3p ¹ ₁₃	3p ² ₁₄	3p ³ ₁₅	3p ⁴ ₁₆	3p ⁵ ₁₇	3p ⁶ ₁₈
3s ¹ ₁₁	3s ² ₁₂																	4p ¹ ₃₁	4p ² ₃₂	4p ³ ₃₃	4p ⁴ ₃₄	4p ⁵ ₃₅	4p ⁶ ₃₆
4s ¹ ₁₉	4s ² ₂₀	3d ¹ ₂₁	3d ² ₂₂	3d ³ ₂₃	3d ⁴ ₂₄	3d ⁵ ₂₅	3d ⁶ ₂₆	3d ⁷ ₂₇	3d ⁸ ₂₈	3d ⁹ ₂₉	3d ¹⁰ ₃₀	4p ¹ ₃₁	4p ² ₃₂	4p ³ ₃₃	4p ⁴ ₃₄	4p ⁵ ₃₅	4p ⁶ ₃₆						
5s ¹ ₃₇	5s ² ₃₈	4d ¹ ₃₉	4d ² ₄₀	4d ³ ₄₂	4d ⁴ ₄₂	4d ⁵ ₄₃	4d ⁶ ₄₄	4d ⁷ ₄₅	4d ⁸ ₄₆	4d ⁹ ₄₇	4d ¹⁰ ₄₈	5p ¹ ₄₉	5p ² ₅₀	5p ³ ₅₁	5p ⁴ ₅₂	5p ⁵ ₅₃	5p ⁶ ₅₄						
6s ¹ ₅₅	6s ² ₅₆	5d ¹ ₅₇	5d ² ₇₂	5d ³ ₇₃	5d ⁴ ₇₄	5d ⁵ ₇₅	5d ⁶ ₇₆	5d ⁷ ₇₇	5d ⁸ ₇₈	5d ⁹ ₇₉	5d ¹⁰ ₈₀	6p ¹ ₈₁	6p ² ₈₂	6p ³ ₈₃	6p ⁴ ₈₄	6p ⁵ ₈₅	6p ⁶ ₈₆						
7s ¹ ₈₇	7s ² ₈₈	6d ¹ ₈₉	6d ² ₁₀₄	6d ³ ₁₀₅	6d ⁴ ₁₀₆	6d ⁵ ₁₀₇	6d ⁶ ₁₀₈	6d ⁷ ₁₀₉	6d ⁸ ₁₁₀	6d ⁹ ₁₁₁	6d ¹⁰ ₁₁₂	7p ¹	7p ² ₁₁₄	7p ³	7p ⁴ ₁₁₆	7p ⁵	7p ⁶ ₁₁₈						

4f ¹ ₅₈	4f ² ₅₉	4f ³ ₆₀	4f ⁴ ₆₁	4f ⁵ ₆₂	4f ⁶ ₆₃	4f ⁷ ₆₄	4f ⁸ ₆₅	4f ⁹ ₆₆	4f ¹⁰ ₆₇	4f ¹¹ ₆₈	4f ¹² ₆₉	4f ¹³ ₇₀	4f ¹⁴ ₇₁
5f ¹ ₉₀	5f ² ₉₁	5f ³ ₉₂	5f ⁴ ₉₃	5f ⁵ ₉₄	5f ⁶ ₉₅	5f ⁷ ₉₆	5f ⁸ ₉₇	5f ⁹ ₉₈	5f ¹⁰ ₉₉	5f ¹¹ ₁₀₀	5f ¹² ₁₀₁	5f ¹³ ₁₀₂	5f ¹⁴ ₁₀₃

Connaître les 3 premières périodes

- Lili boit bien chez notre oncle Fernand Nestor
- Napoléon mange allègrement 6 poulets sans claquer d'arthrose.
- Attention à ne pas confondre:
Azote N, Néon Ne, Sodium Na
Silicium Si et Soufre S
Béryllium Be et Bore B

de 1

masse molaire atomique en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

légende

symbole (2)

nom

notes : (1) basé sur le ^{12}C
 (2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1,013 bar :
 noir = solide ; rouge = gaz ; vert = liquide ; violet = préparé par synthèse

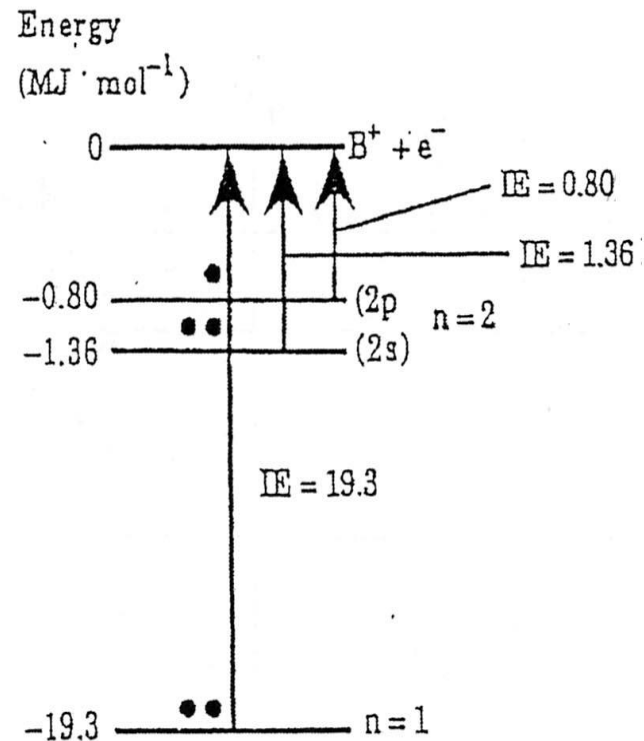
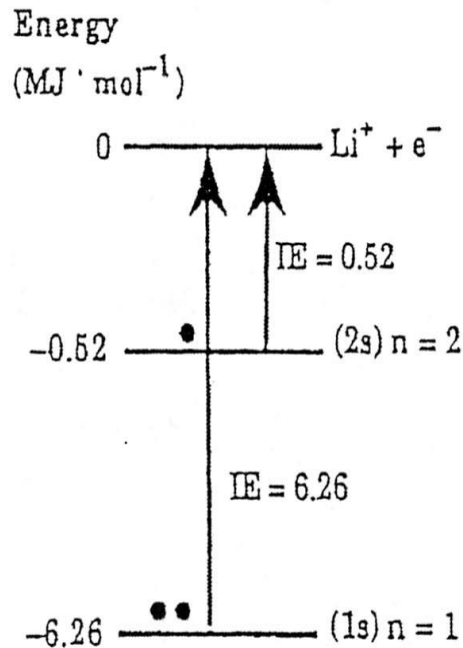
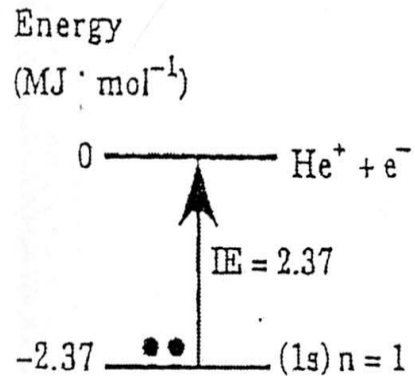
1,0 H 1 Hydrogène	2	9,0 Be 4 Béryllium	13	10,8 B 5 Bore	14	12,0 C 6 Carbone	15	14,0 N 7 Azote	16	16,0 O 8 Oxygène	17	19,0 F 9 Fluor	18	4,0 He 2 Hélium
6,9 Li 3 Lithium	9,0 Be 4 Béryllium	23,0 Na 11 Sodium	24,3 Mg 12 Magnésium	27,0 Al 13 Aluminium	28,1 Si 14 Silicium	31,0 P 15 Phosphore	32,1 S 16 Soufre	35,5 Cl 17 Chlore	39,9 Ar 18 Argon					

10. Couche de valence

- Def: la **couche de valence** est la couche associée au n le plus grand de la configuration et aux sous-couches incomplètes.
- Conséquence: ce sont les électrons de cette couche qui participent à la formation des liaisons chimiques et jouent le principal rôle dans les réactions chimiques.
- **Ionisation**: les électrons appartenant à la couche de valence sont arrachés le plus facilement. Ceux de la dernière sous-couche sont arrachés en premier lors de la formation de cations.
- **Attention**: les électrons 4s partent avant les électrons 3d car ils sont plus facilement arrachés (cf spectro photoélectrons) (de même pour 5s avant les 4d)
- Exemple:
- $_{18}\text{Ar}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- $_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ peut s'écrire en faisant apparaître les électrons de valence: $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$
- La configuration électronique de l'état fondamental de l'ion $_{26}\text{Fe}^+$:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^6$

DIAGRAMMES D'ENERGIE

(Exemples de He, Li et B)



VALEURS D'ENERGIES D'IONISATION A PARTIR DE DIFFERENTS NIVEAUX ELECTRONIQUES

Energy Level Ionization Energies,
MJ mol⁻¹

Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
H	1.31						
He	2.37						
Li	6.26	0.52					
Be	11.5	0.90					
B	19.3	1.36	0.80				
C	28.6	1.72	1.09				
N	39.6	2.45	1.40				
O	52.6	3.04	1.31				
F	67.2	3.88	1.68				
Ne	84.0	4.68	2.08				
Na	104	6.84	3.67	0.50			
Mg	126	9.07	5.31	0.74			
Al	151	12.1	7.19	1.09	0.58		
Si	178	15.1	10.3	1.46	0.79		
P	208	18.7	13.5	1.95	1.06		
S	239	22.7	16.5	2.05	1.00		
Cl	273	26.8	20.2	2.44	1.25		
Ar	309	31.5	24.1	2.82	1.52		
K	347	37.1	29.1	3.93	2.38		0.42
Ca	390	42.7	34.0	4.65	2.90		0.59
Sc	433	48.5	39.2	5.44	3.24	0.77	0.63

Shirley, D.A.; Martin, R. L.; Kowalczyk, S. P.; McFeely, F. R.; Ley, L.
Phys. Rev. B 1977, 15, 544–552.

11. Configuration électronique des états excités

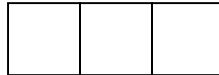
- Les atomes ne sont pas nécessairement dans leur état fondamental. Si un ou plusieurs électrons sont excités dans un niveau d'énergie plus haut, on dit alors que l'atome est dans un **état excité**. Il a une durée de vie courte en général et l'atome retourne à l'état fondamental en émettant un photon.
- La configuration électronique d'un état excité est obtenue en regardant le résultat de l'excitation à partir de la configuration fondamentale.
- Attention: le principe de Pauli doit toujours être respecté.
- Ex: C: fondamental: $1s^2 2s^2 2p^2$
- Un état excité: $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$

Exercice 2 p 7

Parmi les schémas d'occupation des cases quantiques (orbitales) ci-dessous, indiquer ceux qui peuvent représenter l'état fondamental d'un atome dont la couche de valence correspond à $n=2$ (la couche plus interne étant complète). Justifier brièvement votre réponse



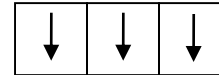
2s



2p



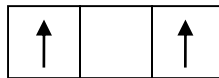
2s



2p



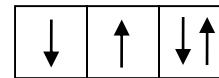
2s



2p



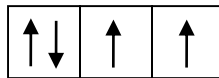
2s



2p



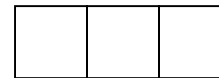
2s



2p



2s



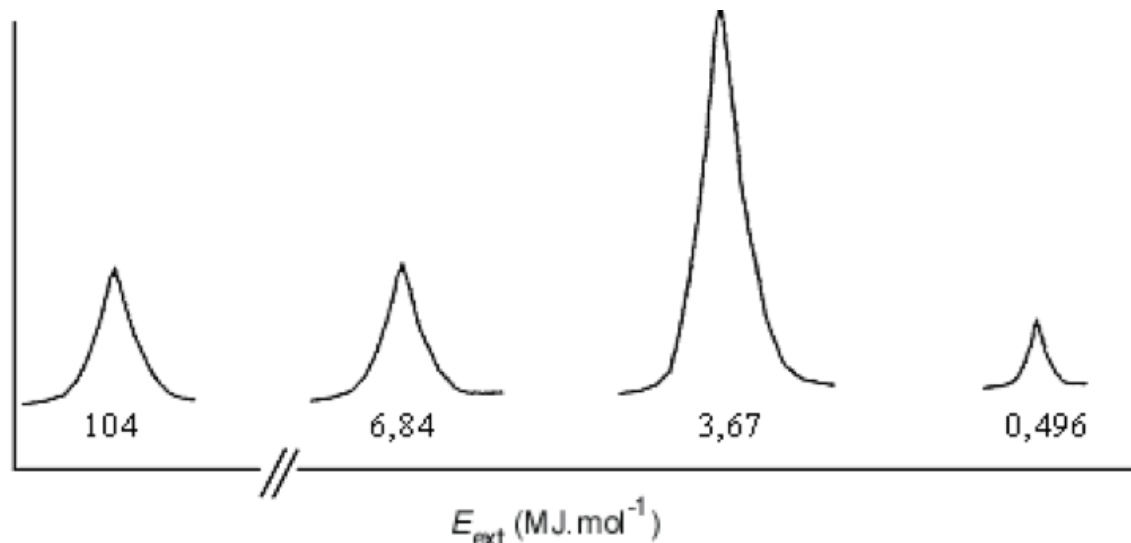
2p

- **Exercice 3**

- Donner la configuration électronique fondamentale des atomes et ions suivants :
- Si, S, Ar, Ca, V, Fe, Cr, Cu, Eu, F^- , S^{2-} , Fe^{3+} , Ti^{2+} , Cu^+ , Zr^+
- Représenter les cases quantiques des sous-couches non saturées.

- **Exercice 4**

- La spectroscopie de photoélectrons (notée ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique expérimentale permettant de déterminer l'énergie d'extraction d'un électron. Par la suite, nous assimilerons cette énergie à celle d'un niveau ou d'un sous niveau électronique.
- Un faisceau de rayons X d'énergie hn bien déterminée bombarde une vapeur atomique. Son énergie est suffisante pour arracher un électron quelconque d'un atome en lui communiquant une énergie cinétique E_c ; si E_{ext} est l'énergie d'extraction d'un électron, la conservation de l'énergie permet d'écrire $hn = E_{\text{ext}} + E_c$.
- Les électrons arrachés sont ensuite « triés » en fonction de leur énergie cinétique par un système électrostatique et un détecteur approprié permet de déterminer le nombre d'électrons d'énergie cinétique donnée (et connue) émis par seconde. La connaissance de hn et de E_c permet donc de déterminer l'énergie d'arrachement des différents électrons, donc leur niveau d'énergie initiale et par conséquent les niveaux d'énergie de l'atome.
- On peut ainsi reconstituer un spectre des énergies d'extraction constitué de pics dont les aires sont proportionnelles aux nombres d'électrons contenus dans les différents niveaux (voir spectre du sodium ci-dessous).



1. Calculer les énergies d'extraction des électrons du sodium en eV.

Après avoir écrit la configuration électronique de l'atome de sodium, prévoir les intensités relatives des différents pics (on attribuera la valeur d'intensité 1 au pic le plus petit).

2. Le spectre des photoélectrons du scandium comporte 7 pics dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

E_{ext} en MJ.mol^{-1}	433	48,5	39,2	5,44	3,24	0,77	0,63
Intensité relative	2	2	6	2	6	1	2

Attribuer chaque pic à une sous-couche.

Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Sc^+ .