

Faculté des Sciences Médicales (U.D'ALGER 1) – année universitaire 2020/2021

Département de Médecine Dentaire

Module de chimie générale et organique de la 1^{ère} Médecine Dentaire

Cours élaborés par : Pr. Adel SAADI

CHAPITRE II (partie 1) :

Structure électronique
Tableau périodique

Afin de classer les **éléments chimiques naturels et artificiels** dans le tableau périodique, il faut commencer d'abord par définir certaines notions élémentaires appliquées aux atomes qui permettront de construire ce tableau.

Ce dernier a été conçu en faisant appel aux propriétés physico-chimiques des éléments en se basant sur ce qu'on appelle : **configuration électronique ou structure électronique** de l'élément.

L'obtention de cette configuration doit passer obligatoirement par la détermination des **nombres quantiques** qui définissent, en quelque sorte, **l'identité d'un électron** dans un atome.

Durant tout ce chapitre, on ne s'intéressera qu'aux électrons d'un nuage électronique d'un élément qui sont répartis autour du noyau.

I. NOMBRES QUANTIQUES DES ELECTRONS

Les nombres quantiques des électrons sont définis comme étant les ensembles de valeurs numériques obtenus après la résolution de ce qu'on appelle **équation de Schrödinger**. Comme solution de cette équation, l'état quantique de ces électrons est entièrement défini par quatre nombres quantiques qui sont **n, ℓ, m et s** . Les 4 nombres quantiques d'un électron permettent de situer cet électron autour du noyau qui devient finalement sa carte d'identité. Prenons un exemple simple pour expliquer ces 4 nombres quantiques.

Si on suppose que vous êtes propriétaire d'un appartement dans un immeuble, on peut dire que l'**atome c'est l'immeuble** et le **propriétaire c'est l'électron** (nombre quantique ' s '). Cet immeuble est constitué d'**étages qui représente le nombre quantique ' n '**. chaque étage ' n ' regroupe un certains **nombre d'appartements c'est le nombre quantique ' ℓ '**. Chaque appartement ' ℓ ' contient **un ou plusieurs chambres** c'est le nombre quantique ' m '. Dans **une chambre**, vous allez placer **2 personnes max (électrons)**, c'est le nombre quantique ' s '.



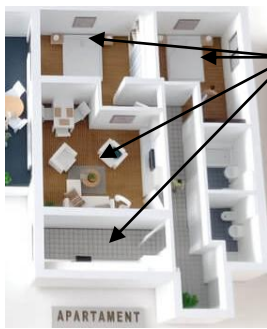
Immeuble = atome

Etages ' n '
Avec $n = 1, 2, 3, \text{etc}$
Nombre d'étages



Un étage d'immeuble

Appartements ' ℓ '
Nombre d'appartements dépend de l'étage où on est.



Un appartement

Chambres ' m '
Nombre de chambre dépend du type d'appartement.

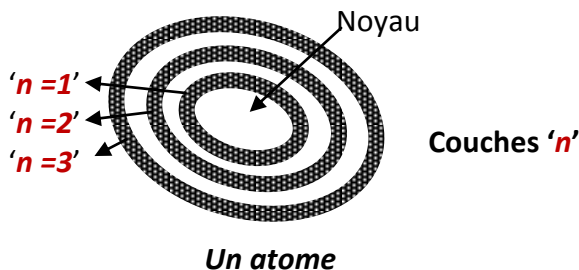
Personnes ' s '
une chambre ne peut contenir que 2 personnes max.



Une chambre

I.1. Nombre quantique principal ' n ' (étage) :

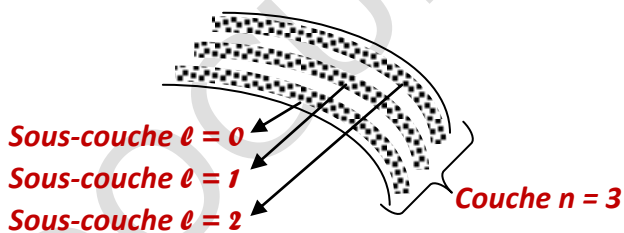
Ce nombre quantique définit **la couche électronique** et correspond **au niveau d'énergie de l'électron** dans cette couche ainsi que **la taille de l'atome**. Les valeurs de ' n ' sont entières $n = 1, 2, 3, 4, \dots$



- Plus le nombre de couche augmente, plus la taille de l'atome est grande,
- Plus l'électron (négatif) s'éloigne du noyau (positif), plus l'attraction diminue,

I.2. Nombre quantique secondaire ' ℓ ' (appartement) :

Appelé aussi le nombre quantique azimutal. Il indique le nombre de sous-couches que peut contenir une seule couche et prend des valeurs entières entre ' 0 ' et ' $n-1$ '. Donc les valeurs sont dans le domaine : $0 \leq \ell \leq n-1$



- Chaque valeur de ℓ correspond à une sous-couche notée par une lettre alphabétique,
- Dans la chimie les valeurs $0, 1, 2, 3, \dots$ de ℓ correspondent respectivement à des sous-couches notées s, p, d, f, \dots ,

Le tableau suivant récapitule les sous-couches rencontrées dans les atomes :

Valeur ' ℓ '	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f

I.3. Nombre quantique magnétique ' m ' (chambre) :

Ce nombre est appelé aussi le **nombre quantique tertiaire** qui peut être noté ' m_l '. il permet d'identifier les **orbitales atomiques**. Chaque sous-couche peut contenir **une ou plusieurs orbitales atomiques 'OA'** qui seront représentées **sous forme de cases** nommées '**cases quantiques**'. Ces cases sont une représentation (écriture) simplifiée des orbitales atomiques.

En résumé, le nombre quantique ' m ' dépend de ' l ' et prend des valeurs comprises entre ' $-l$ ' et ' $+l$ ' :

A retenir que ' $-l \leq m \leq +l$ '. Chaque sous-couche ' l ' contient ' $2l+1$ ' orbitales atomiques ou cases quantiques ' m ' selon le tableau suivant.

Sous-couche	s	p	d	f
l	0	1	2	3
Nombre de cases $2l+1$	1	3	5	7
Nom des cases	$m = 0$	$m = -1 ; 0 ; +1$	$m = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$	$m = -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3$

Nombre de cases = Nombre d'orbitales atomiques OA.

Exemple :

La sous-couche ' d ' contient 5 orbitales atomiques = on représente 5 cases quantiques,

-2	-1	0	+1	+2

Qu'est ce que c'est une orbitale atomique 'OA' ?

Une orbitale atomique d'un électron 'OA' c'est la probabilité de présence de cet électron dans une région donnée de l'atome. On peut dire aussi que c'est **une région** ou **un espace** dans l'atome où j'ai **une forte probabilité (forte chance)** de **trouver cet électron**.

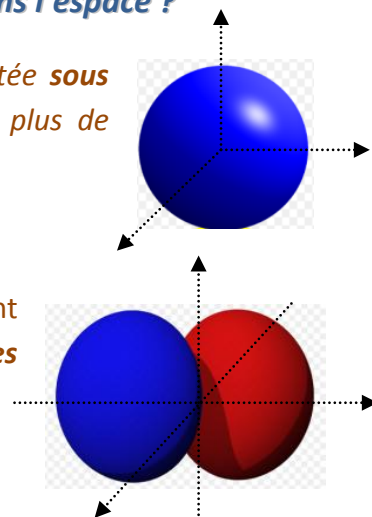
Important : Il faut savoir que les électrons viennent s'installer dans les orbitales atomiques

Comment ces orbitales atomiques 'OA' sont représentées dans l'espace ?

- Si l'électron est dans l'orbitale atomique de type ' s ', elle est représentée **sous forme de sphère autour du noyau**. A l'intérieur de cette sphère j'ai plus de chance de trouver l'électron. La taille de cette sphère augmente avec ' n '.
- Les électrons qui occupent les orbitales atomiques de type ' p ' sont localisés dans des espaces représentés **sous formes de deux lobes symétriques par rapport au noyau de l'atome**.

Et ainsi de suite,.....

Remarque : ces orbitales seront examinées dans le chapitre sur les liaisons chimiques. Elles sont responsables de la formation des liaisons chimiques entre les atomes.



I.4. Nombre quantique magnétique de spin ' s ' (personne) :

C'est un nombre quantique qui permet d'identifier **l'électron dans son orbitale atomique** (ou case) et il correspond à une quantification du moment cinétique intrinsèque de cet électron.

Pour simplifier, il définit **l'orientation de l'électron dans un champ magnétique** (rotation rapide autour de lui-même) :

- Si la rotation de cet électron est dans le sens des aiguilles d'une montre, on parle de spin positif et prend la valeur $s = +\frac{1}{2}$ (on représente l'électron dans la case (chambre) par une flèche orientée vers le haut) $\uparrow s = +\frac{1}{2}$
- Si la rotation de cet électron est dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, on parle de spin négatif et prend la valeur $s = -\frac{1}{2}$ (on représente l'électron dans la case (chambre) par une flèche orientée vers le bas) $\downarrow s = -\frac{1}{2}$

Récapitulatif

Couche (n)	Sous-couche (l)	symbole	Représentation des OA	Nombre d'électron max
$n = 1$	$\ell = 0$	$1s$	$m_l = 0$ (2 e ⁻ max) 	1 à 2 max
$n = 2$	$\ell = 0$	$2s$	$m_l = 0$ (2 e ⁻ max) 	1 à 8 max
	$\ell = 1$	$2p$	$m_l = -1 ; 0 ; +1$ (6 e ⁻ max) 	
$n = 3$	$\ell = 0$	$3s$	$m_l = 0$ (2 e ⁻ max) 	1 à 18 max
	$\ell = 1$	$3p$	$m_l = -1 ; 0 ; +1$ (6 e ⁻ max) 	
	$\ell = 2$	$3d$	$m_l = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$ (10 e ⁻ max) 	

La couche $n = 4$ contient 4 sous couches notées ' $4s$; $4p$; $4d$; $4f$ '. ...etc.

I.5. Représentation d'une sous-couche par une fonction d'onde :

Chaque sous-couche est associée à une fonction d'onde représentée sous forme de $\Psi_{n,l}$ comme par exemple Ψ_{2s} . Ce symbole signifie que cette fonction d'onde est celle de la sous-couche ' $2s$ ' avec $n=2$ et $\ell=0$. C'est une équation mathématique (fonction exponentielle) de l'électron appartenant à la sous-couche ' $2s$ '.

I.6. Représentation d'une orbitale atomique par une fonction d'onde :

Chaque orbitale atomique est aussi associée à une fonction d'onde représentée sous forme de $\Psi_{n,l,m}$ comme par exemple $\Psi_{2,0,0}$. Ce symbole signifie que cette fonction d'onde est celle de l'O.A ' $2s$ ' avec $n=2$ et $\ell=0$ et $m_l=0$. Exemple : sous-couche ' $4d$ ' contient 5 cases $\rightarrow \Psi_{4,2,+2}$

-2 -1 0 +1 +2

Important : les OA de la même sous-couche ont la même énergie.

II. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES

Grâce aux nombres quantiques, on sait que le nuage électronique est constitué de couches d'électrons, chaque couche ' n ' renferme un certain nombre de sous-couches ℓ . Si on prend une sous-couche séparément, on voit qu'elle est composée d'une ou de plusieurs orbitales atomiques (représentée sous forme de cases). A l'intérieur de ces OA, on a plus de chance de trouver l'électron autour du noyau.

Comment les électrons choisissent une orbitale atomique 'OA' ?

Le remplissage est OA avec des électrons obéit à des règles strictes qui sont :

- La règle de KLECHKOWSKY
- Le principe d'exclusion de PAULI
- La règle de remplissage de HUND

II.1. Règle de KLECHKOWSKY :

Grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger, on sait qu'un électron dans une OA possède une fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ et une énergie $E_{n,l}$. A partir de là, KLECHKOWSKY a montré que l'énergie d'une sous-couche $E_{n,l}$ augmente lorsque la somme $(n+\ell)$ augmente. Dans le cas où la somme $(n+\ell)$ est identique, la sous-couche qui a le nombre quantique (n) le plus petit est celle qui possède une énergie $E_{n,l}$ la plus faible.

Exemple 1 :

L'énergie E_{2s} de la sous-couche '2s' est plus faible que celle de la '4p', pourquoi ?

Sous-couche	2s	4p
Couche ' n '	2	4
Sous-couche ' ℓ '	0	1
Somme ' $n+\ell$ '	2	5

D'où : $E_{2s} < E_{4p}$

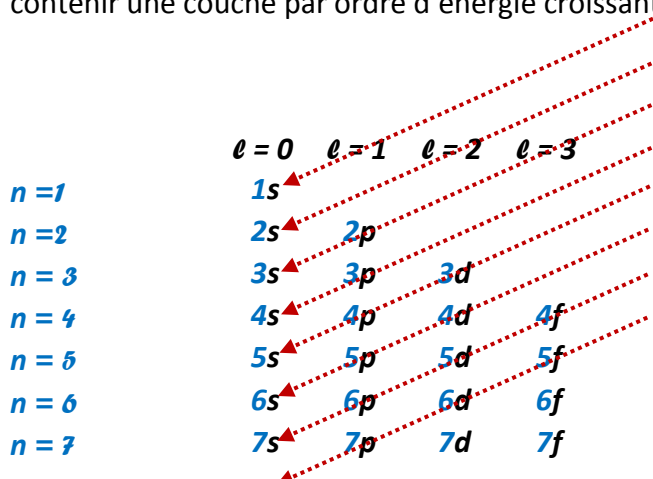
Exemple 2 :

L'énergie E_{2p} de la sous-couche '2p' est plus faible que celle de la '3s', pourquoi ?

Sous-couche	2p	3s
Couche ' n '	2	3
Sous-couche ' ℓ '	1	0
Somme ' $n+\ell$ '	3	3

D'où : $E_{2p} < E_{3s}$

Cette règle empirique permet de réaliser un classement de toutes les sous-couches qui pourraient contenir une couche par ordre d'énergie croissante en appliquant le schéma simplifié suivant :



- En passant d'une flèche à une autre du haut vers le bas, vous remarquerez que la somme $n+l$ augmente,
- Toutes les sous-couches traversées par la même flèche ont la même somme $n+l$,
- En descendant d'une flèche à une autre, vous aurez le classement des sous-couches par ordre croissant d'énergie,

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8

Ce classement par ordre croissant d'énergie est appelé **structure électronique** ou **configuration électronique**.

Écriture générale de la structure est :



- ❖ Les **slashes** qui sont ajoutés dans la structures **séparent la fin d'une couche 'n' et le début d'une autre couche 'n+1',...**
- ❖ Les **exposants** indiquent la capacité maximale de chaque sous-couche à accueillir des électrons (le chiffre en exposant c'est le nombre d'électrons dans cette sous-couche).
- ❖ **Il est interdit de passer à une sous-couche suivante si celle d'avant n'est pas remplie.**

Exemple : la structure électronique de l'atome $_{17}\text{Cl}$ est : $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^5$ (somme des exposants = 17)

La structure électronique d'un élément (à voir dans le chapitre tableau périodique) permet également de déterminer sa position dans le tableau de Mendeleïev.

II.2. Le principe d'exclusion de PAULI :

Il permet d'expliquer comment les électrons sont positionnés dans une orbitales atomiques (cases). Selon PAULI :

- ❖ **Jamais** vous ne trouverez **deux électrons** dans le **même atome** qui peuvent avoir les **4 nombres quantiques identiques**. **Les électrons doivent être différents dans au moins un nombre quantique**.
- ❖ Une orbitale atomique ne peut accueillir **que 2 électrons maximum** à conditions que **leur spin 's' soit différent**. **Les deux électrons sont appariés**.
- ❖ **Par convention, on place en premier le spin positif $s = +1/2$** .

Exemple : $_{2}\text{He} : 1s^2$, la sous-couche 's' contient une seule OA ($l = 0$ d'où $m = 0$). Comment placer les $2e^-$?



Faux : ne respecte pas le principe de PAUL.
les spins sont identiques (même valeur)





Correcte : les spins sont opposés
 $s = +1/2$ et $s = -1/2$

II.3. Règle de remplissage de HUND :

Cette règle s'applique beaucoup plus lorsqu'une sous-couche est composée de plusieurs orbitales atomiques (cases). Selon Hund, les électrons de **même sous-couche** occupent le **maximum de cases quantiques avec le même spin** :

- ❖ Si le nombre d'électrons est inférieure ou égale au **nombre de cases de la même sous-couche**, dans ce cas, le maximum de cases doivent être occupées par le même spin.
- ❖ Si le nombre d'électrons est supérieure au **nombre de cases de la même sous-couche**, on commence le remplissage de toutes les cases par les électrons ayant le même spin puis revenir à la première case et appliquer le principe d'exclusion de PAUL jusqu'à l'épuisement des électrons de cette sous-couche.
- ❖ Par convention, on commence le remplissage par la gauche vers la droite avec les électrons de spin positif **$s = +1/2$** .

Exemple :

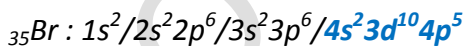
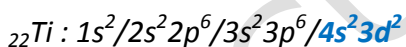
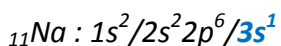
Les écritures fausses :   règle de Hund non respectée

Les écritures correctes :  

Remarque :

- ❖ *Electron célibataire* : c'est l'électron qui est seul dans la case
- ❖ *Electrons appariés* : c'est les électrons de spin opposé dans la même case
- ❖ *Sous-couche saturée* : veut dire que la sous-couche est complètement remplie par les électrons.
2 pour 's' ; 6 pour 'p' ; 10 pour 'd' et 14 pour 'f'.
- ❖ *Ecriture générale de la structure électronique* : **$/ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y/$**

Quelques exemples :

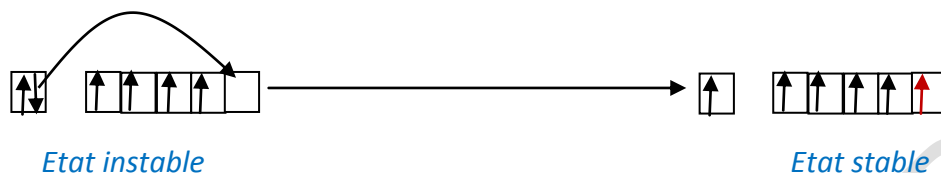


IMPORTANT : LES EXCEPTIONS DU TABLEAU PERIODIQUE (anomalies du tableau périodique)

La structure électronique de **certains éléments** du tableau périodique **n'obéit pas aux règles générales de remplissage** citées précédemment comme le cuivre 29 et le chrome 24. Généralement, c'est lié directement à **la stabilité de leur structure** qui fait que **les électrons seront redistribués pour rendre l'atome plus stable**.

Exemple :

$_{24}\text{Cr} : 1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^23d^4$ forme instable, devient $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^13d^5$ forme stable à cause de la sous-couche 'd⁵' qui est à moitié saturée.



$_{29}\text{Cu} : 1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^23d^9$ forme instable, devient $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^13d^{10}$ forme stable à cause de la sous-couche 'd¹⁰' qui est totalement saturée.



Tous les éléments qui sont dans la même colonne que le cuivre et le chrome subissent cette redistribution à cause de la stabilité de la sous-couche 'd'. **Un seul électron est permis à être déplacé :**

- ❖ La configuration $ns^2 (n-1)d^4$ sera remplacée par $ns^1 (n-1)d^5$
- ❖ La configuration $ns^2 (n-1)d^9$ sera remplacée par $ns^1 (n-1)d^{10}$