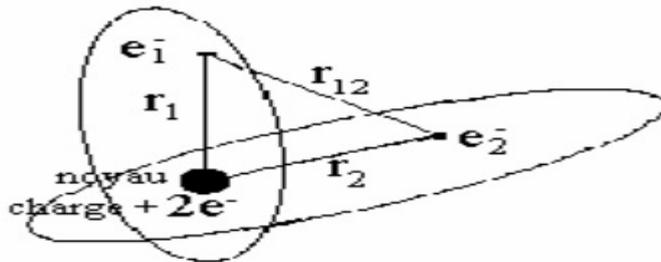


VI) Atomes polyélectroniques (Configurations électroniques)

Tous les atomes dans leur état stable ont plus d'un électron ($+Ze$ protons et $-Ze$ électrons) à l'exception de l'atome d'hydrogène. Chaque électron est soumis à la fois à l'attraction du noyau $+Ze$ et à la répulsion des autres électrons.

VI.1. Position du problème : exemple de l'atome à deux électrons

On se propose d'étudier le cas du premier atome stable à deux électrons : atome d'hélium $Z = 2$



On considère que le noyau est fixe dans l'espace (Approximation de Born Oppenheimer). La fonction d'onde ψ qui décrit ce système dépend des coordonnées des deux électrons; la position de l'électron i est repérée par les coordonnées sphériques (r_i, θ_i, ϕ_i) , ou cartésiennes (x_i, y_i, z_i) . La solution générale de l'équation de Schrödinger est alors une fonction ψ de six variables. Son expression en coordonnées sphériques s'écrit comme suit:

$$\psi(1,2) = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

L'énergie potentielle électrostatique du système (E_p) se compose de trois termes qui font intervenir les trois distances r_1, r_2 , et r_{12} :

$$E_p = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r_{12}}$$

L'équation de Schrödinger correspondant à ce système s'écrit de la façon suivante :

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right)}_{h_1} \psi_1 + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right)}_{h_2} \psi_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi = E \psi$$

h_1 et h_2 sont les Hamiltoniens monoélectroniques pour lesquels on connaît déjà la solution.

Les opérateurs H_i ($i = 1, 2$) n'agissent que sur les variables r_i, θ_i, ϕ_i ; donc ψ s'écrit sous la forme :

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)$$

où (ψ_1) et (ψ_2) : fonctions d'onde monoélectroniques.

VI).2. Approximation monoélectronique de Slater

Cette approximation consiste à regrouper les électrons d'un atome en un nuage autour du noyau tout en isolant un seul électron plus loin. Dans ce cas on peut calculer l'énergie de cet électron isolé car il est considéré comme seul. Le potentiel auquel il est soumis est un potentiel central moyen. Il est

constitué par le potentiel du noyau corrigé par la présence des autres électrons. En effet, le nuage électronique fait écran entre le noyau et l'électron isolé, ce qui ramène au modèle de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Le potentiel dans lequel se trouve le $Z^{\text{ème}}$ électron est :

$$E_p(r) = \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Z^* : charge nucléaire effective relative à l'électron.

La charge effective à chaque moment n'est pas la même. Elle tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

VI).2.1. Effet d'écran

Dans l'approximation de Slater, on considère que l'attraction, entre le $Z^{\text{ème}}$ électron de l'atome et le noyau, est soumise à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus Z électrons. La charge du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* . Cette charge qui est plus faible que la charge réelle du noyau, est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

$$Z^* = Z - \sigma_j \text{ avec } \sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$$

Cette formule s'appelle l'attraction monoélectronique de Slater où σ : constante d'écran. Elle dépend de la position des $(Z - 1)$ $i^{\text{èmes}}$ électrons de l'atome par rapport au $Z^{\text{ème}}$ électron j .

σ_{ij} : constante d'écran pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j .

VI).2. 2. Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer la constante d'écran σ_{ij} pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j .

- Si l'électron i est plus éloigné du noyau que j , son effet d'écran sur j sera très faible,
- Si l'électron i est plus proche du noyau que j , son effet d'écran sur j sera très important.

Ces règles reposent sur la démarche suivante :

1- Répartir les orbitales atomiques en plusieurs groupes classés dans l'ordre : (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)...

2- Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_{ij} à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend :

- du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron,
- de la couche électronique n de l'électron.

3- Calculer les coefficients d'écran σ_{ij} traduisant les effets d'écran exercés par les électrons appartenant au même groupe ou aux groupes inférieurs à partir du tableau ci-dessous :

Electron d'origine j	Contribution des autres électrons i					n + 1 n + 2..
	n - 2 n - 3...	n - 1	n			
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

I.3. Exemple de calcul de charge effective

- La répartition des orbitales atomiques de l'azote 7N est : 1s2s2p3. On peut l'écrire sous la forme : $|(1s)^2|, |(2s^2, 2p^5)|$.

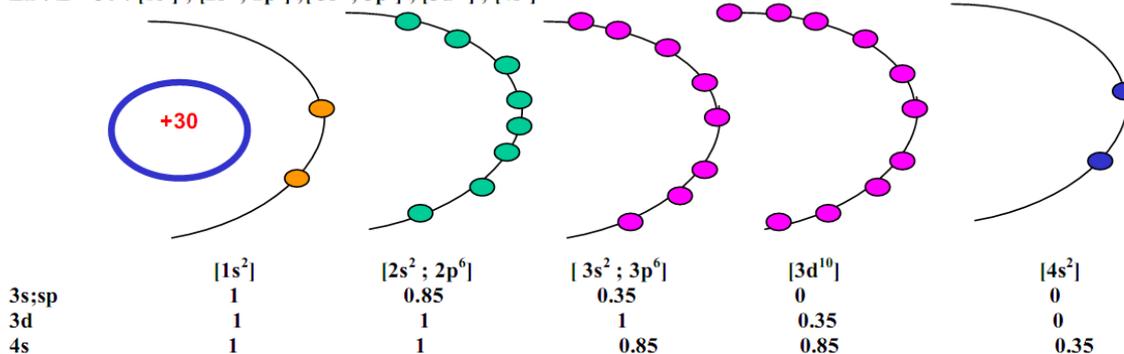
Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc 4 électrons d'écran :

- 4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_{ij} = 0,35$
- 2 électrons s de la couche n-1: $\sigma_{ij} = 0,85$. On en déduit :

$$\sigma_{ij} = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10 \quad \text{Donc la charge effective : } Z^* = Z - \sigma_{ij} = 7 - 3,1 = 3,9$$

Exemple 2.

Zn : Z = 30 : $[1s^2]; [2s^2; 2p^6]; [3s^2; 3p^6]; [3d^{10}]; [4s^2]$



$$Z^*_{4s} = 30 - (1 \times 0,35) - (18 \times 0,85) - (8 \times 1) - (2 \times 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 \times 0,35) - (8 \times 1) - (8 \times 1) - (2 \times 1) = 8,85$$

$$Z^*_{3s;3p} = 30 - (7 \times 0,35) - (8 \times 0,85) - (2 \times 1) = 18,75$$

VI).3. Configurations électroniques d'un édifice monoatomique

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des Z électrons dans les différents spins orbitales monoélectroniques 1s 2s 2p,...etc., le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple : 1s² signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital 1s. Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. 1s.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

VI).3.1. Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possible (Principe l'énergie minimale)

Conséquence pratique : 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f....

VI).3.2. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n , l , m et s .

Conséquence pratique :



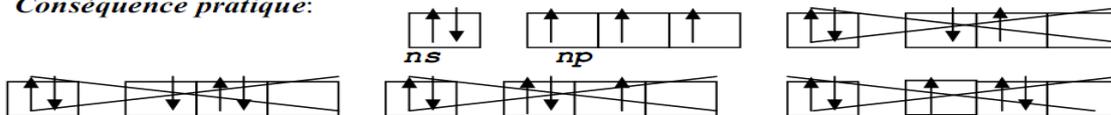
Dans une même case n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

VI).3.3. Règle de Hund

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence pratique:



VI).3.4. Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n + l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

Représentation de la règle de Klechkowski : On écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur l . Le remplissage se fait selon les diagonales.

$n \backslash l$	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g

Représentation mnémotechnique

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est : 1s 2s 2p 3s 3p **4s 3d** 4p **5s 4d** 5p **6s 4f** 5d 6p 7s 5f 6d 7p

IV.2. Electrons de cœurs et électrons de valence

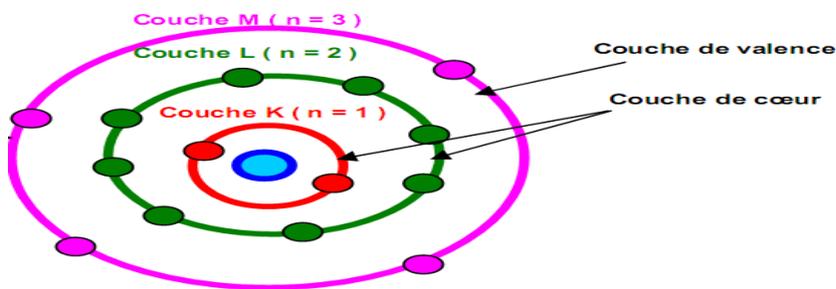
IV.2.1. Définitions

- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.

Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple : Pour $Z = 14$, la configuration électronique correspondante est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.



2- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : $ns^2 np^6$.

3- Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

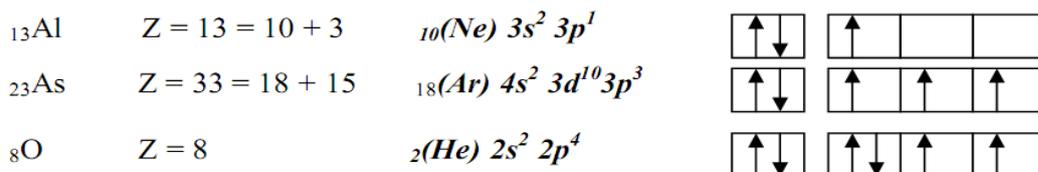
Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Hélium (He, $Z=2$), Néon (Ne, $Z=10$), Argon (Ar, $Z=18$), Krypton (Kr, $Z=36$) Xénon (Xe, $Z=54$)
Radon (Ra, $Z=86$).

V.2.2. Schéma de Lewis atomique

On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons.

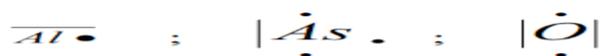
Exemples :



On figure les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets.

Il est donc indispensable d'écrire d'abord le schéma sous forme de cases quantiques pour

pouvoir écrire le schéma simplifié de Lewis.



Les schémas simplifiés de Lewis ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous couches s ou p sur leurs couches de valence.

IV.2.3. Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.

Cette règle s'applique particulièrement aux configuration du type (n-1)d⁹ ns²(Cu, Ag et Au) et (n-1)d⁴ ns²(Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en (n-1)d¹⁰ ns¹ et (n-1)d⁵ ns¹ (un électron de la sous couche s transite vers la sous couche d pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale

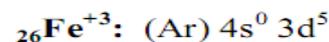
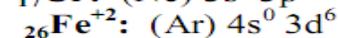
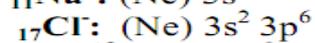
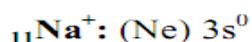
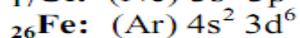
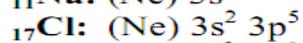
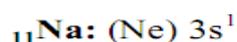
Dans le cas des électrons de type f, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir.

Exceptions à la Règle de Klechkowski :

Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	(Ar) 3d ⁴ 4s ²	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
29	Cuivre	Cu	(Ar) 3d ⁹ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
41	Niobium	Nb	(Kr) 4d ³ 5s ²	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹
42	Molybdène	Mo	(Kr) 4d ⁴ 5s ²	(Kr) 4d ⁵ 5s ¹
44	Ruthénium	Ru	(Kr) 4d ⁶ 5s ²	(Kr) 4d ⁷ 5s ¹
45	Rhodium	Rh	(Kr) 4d ⁷ 5s ²	(Kr) 4d ⁸ 5s ¹
46	Palladium	Pd	(Kr) 4d ⁸ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰
47	Argen	Ag	(Kr) 4d ⁹ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹
57	Lanthane	La	(Xe) 4f ¹ 6s ²	(Xe) 5d ¹ 6s ²

Structure électronique des ions

Chercher la configuration électronique de l'élément, si il s'agit d'un cation (+) enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion (-) ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas attention à l'ordre de remplissage.



V. Conclusion

Le modèle simple de l'atome va nous conduire à la notion de la classification périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés chimiques.