

CHAPITRE 1

COMPLÉMENT DE COURS (facultatif, hors programme)

La théorie physique valide à l'échelle atomique et subatomique est la **physique quantique**.

En tant que science des électrons de valence, la chimie découle de la physique quantique. Comme les calculs sont souvent trop complexes en pratique, même assisté d'un puissant ordinateur, la chimie reste donc une science à part entière, dont les lois sont plus souvent issues de l'expérience que de la théorie.

Quand cela s'avère possible, faire le lien entre physique quantique et chimie apporte des éclairages utiles sur cette dernière.

1 Nombres quantiques

Les représentations schématiques que nous faisons des atomes, bien que pratiques pour l'apprentissage, sont en fait trompeuses.

La physique quantique nous apprend qu'un électron n'a pas de position spécifique autour du noyau, ni même de trajectoire bien définie. Elle lui assigne seulement une probabilité d'être observé au voisinage immédiat de chaque point de l'espace.

Une zone dans laquelle la probabilité d'observer un électron est "élevée" est appelée **orbitale atomique**. Elle est décrite par une fonction mathématique compliquée, qu'on peut néanmoins caractériser simplement par trois nombres entiers :

- ▷ Le **nombre quantique principal** n , qui est un entier naturel strictement positif : 1, 2, 3, etc ;
- ▷ Le **nombre quantique secondaire** l (ou nombre azimutal), qui est un entier naturel tel que $0 \leq l \leq n - 1$;
- ▷ Le **nombre quantique magnétique** m_l , qui est un entier relatif tel que $-l \leq m_l \leq l$.

En plus de sa masse et de sa charge électrique, l'électron possède aussi une propriété plus abstraite appelée **spin**, qu'on peut caractériser par un quatrième nombre quantique.

- ▷ Le **nombre quantique magnétique de spin** m_s ne peut prendre que deux valeurs : $+\frac{1}{2}$ ("spin up", représenté schématiquement par le symbole $\uparrow$) ou $-\frac{1}{2}$ ("spin down", $\downarrow$).

L'**état quantique** d'un électron dans un atome est décrit par son orbitale atomique et son spin, qu'on peut réduire aux quatre nombres quantiques : $(n ; l ; m_l ; m_s)$.

2 Lien avec les couches et sous-couches électroniques

Une **couche électronique** correspond à une valeur du nombre quantique principal n , qui nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais ne donne aucune indication sur sa forme.

Pour des raisons historiques, les valeurs du nombre quantique secondaire l sont associées à des lettres en minuscule.

Valeur de l	0	1	2	3	4
Lettre associée	s	p	d	f	g

Une **sous-couche électronique** est désignée par un doublet constitué d'un nombre quantique principal et d'un nombre quantique secondaire ($n; l$). On lui associe un **niveau d'énergie** $E_{n,l}$. Le nombre quantique secondaire renseigne sur la forme de l'orbitale.

Dans une sous-couche électronique donnée, il y a $2l + 1$ orbitales atomiques (autant que de valeurs de m_l possibles), de même énergie $E_{n,l}$: on dit que les orbitales atomiques sont **dégénérées en énergie**. L'information sur la valeur de m_l est codée dans un indice (x,y,z ou autre) associé à la lettre qui indique la valeur de l .

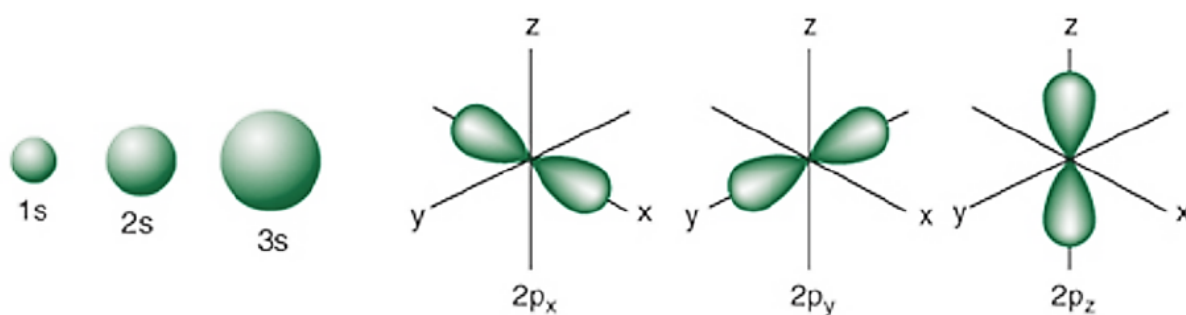


FIGURE 1 – Représentations graphiques de quelques orbitales atomiques

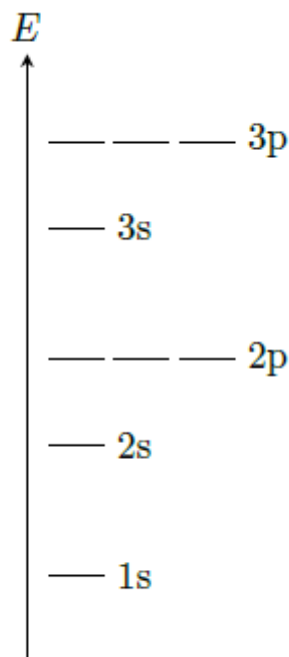


FIGURE 2 – Diagramme des niveaux d'énergie

3 Règles de remplissage des orbitales atomiques et diagramme des niveaux d'énergie électronique d'un atome

La **configuration électronique** d'un atome ou d'un ion monoatomique décrit la distribution de ses électrons dans les orbitales atomiques.

L'ordre de remplissage suit le "principe d'Aufbau" : les électrons remplissent les orbitales atomiques de l'énergie la plus basse à la plus élevée.

Cela se traduit par la **règle de Klechkowski** :

▷ Les sous-couches électroniques se remplissent à valeur de $n + l$ croissante, mais à valeur de n croissante si deux sous-couches ont la même valeur pour $n + l$, soit 1s ; 2s ; 2p ; 3s ; 3p ; 4s ; 3d ; 4p ; 5s ; 4d...

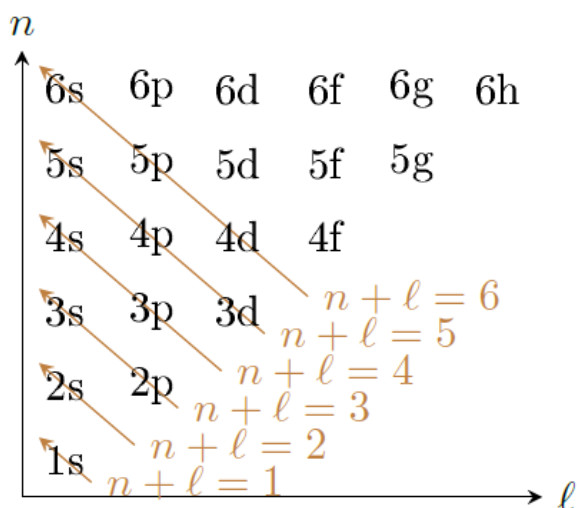


FIGURE 3 – Illustration de la règle de Klechkowski

Pour le remplissage détaillé des sous-couches, on applique deux règles supplémentaires :

▷ Le **principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent être dans le même état quantique, c'est-à-dire avoir leurs quatre nombres quantiques (n ; l ; m_l ; m_s) identiques. Une orbitale atomique (n ; l ; m_l) ne contient donc au maximum que deux électrons, de spins opposés : $m_s = -1/2$ et $m_s = 1/2$.

▷ **La règle de Hund** : dans une sous-couche à plusieurs orbitales atomiques (donc telle que $l \neq 0$), les électrons occupent un maximum d'orbitales atomiques avant de s'apparier, les spins des électrons non appariés étant parallèles (même valeur de m_s , qu'on prend égale à $+1/2$).

On peut alors représenter les niveaux d'énergie électroniques d'un atome et leur remplissage. Chaque électron est représenté par une flèche qui représente le sens de son spin (up ou down).

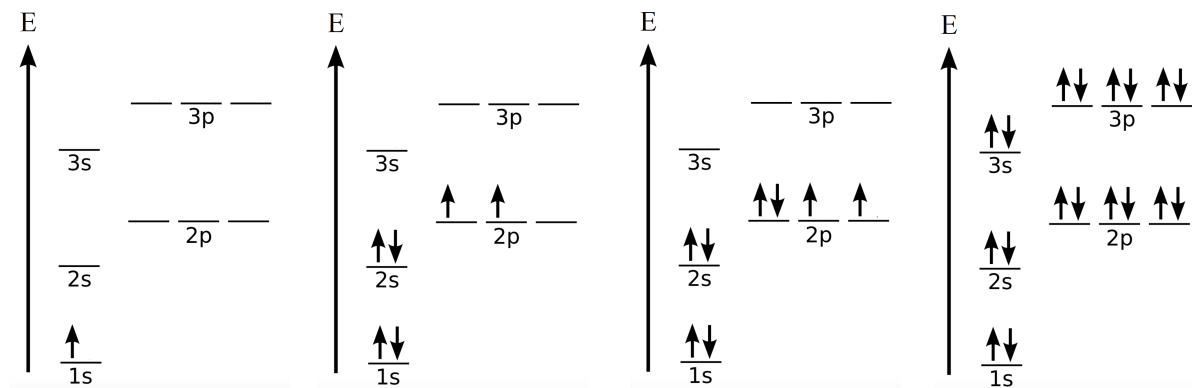


FIGURE 4 – De gauche à droite : diagrammes des niveaux d'énergie électroniques des atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène et d'argon

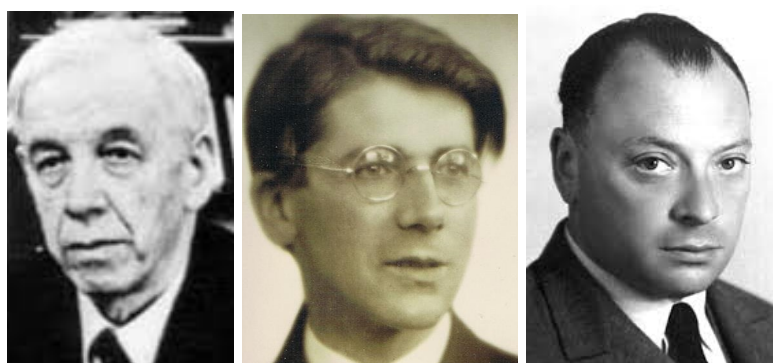


FIGURE 5 – De gauche à droite : Vsevolod Mavrikievitch Kletchkovski (1900-1972), Friedrich Hund (1896-1997) et Wolfgang Pauli (1900-1958, PNP 1945)