

Par Gilbert Gastebois

1. Niveaux d'énergie des atomes

1.1 L'atome d'hydrogène

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène (cf : résolution de l'hydrogène) donne des solutions liées pour l'électron seulement si son énergie prend les valeurs : $E(\text{eV}) = -13,6/n^2$ (n entier positif)

Chaque niveau de numéro n contient n sous-niveaux de nombre quantique L.

L = 0 (noté s), L = 1 (noté p), L = 2 (noté d), L = 3 (noté f)

Chaque sous-niveau L contient $2L + 1$ sous-sous-niveaux de nombre quantique m.

Les électrons sont des fermions, ce qui interdit à deux électrons identiques d'occuper le même sous-sous-niveau (Principe d'exclusion de Pauli).

En conséquence un sous-sous-niveau ne peut contenir que deux électrons, chacun de spin opposé.

Tous les sous-sous-niveaux du même niveau n ont la même énergie $E = -13,6/n^2$

Les sous-niveaux s ont la symétrie sphérique, mais les autres sous-niveaux (p, d, f etc) sont orientés dans l'espace. Les électrons qui s'y trouvent sont en moyenne plus éloignés du noyau et sont confinés dans des orbitales directionnelles.

1.2 Les autres atomes

Pour les autres atomes, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas possible, mais on peut faire des approximations en considérant que les électrons sont soumis au champ électrique moyen dû au noyau et à l'ensemble des électrons des niveaux inférieurs.

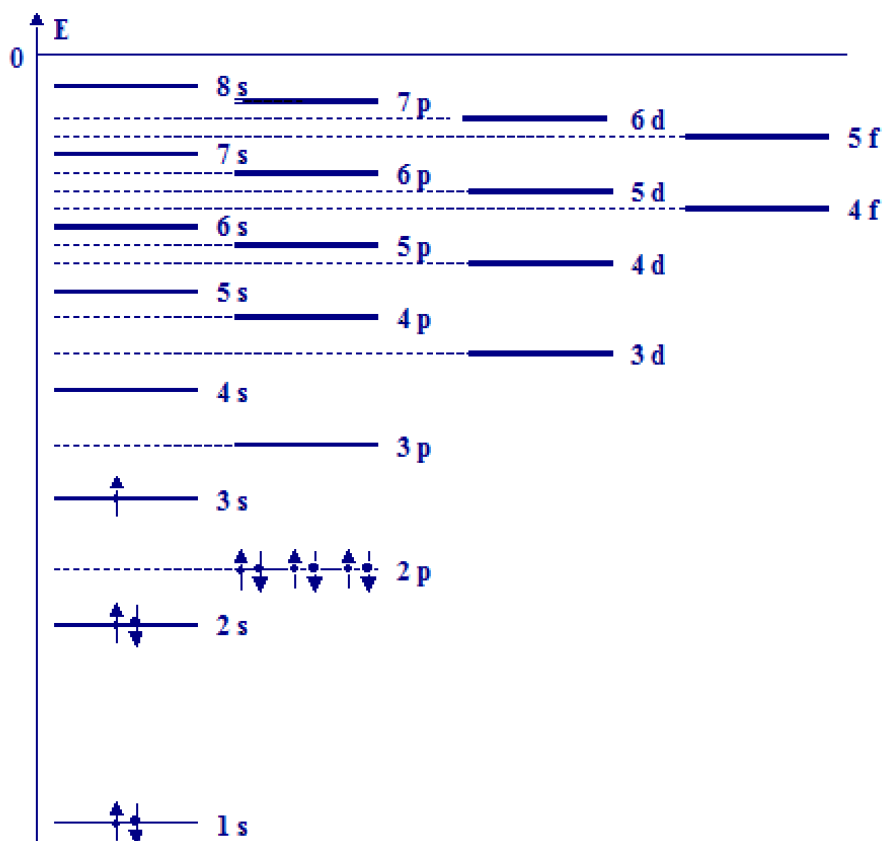
On obtient une structure similaire à celle de l'atome d'hydrogène à la différence que les sous-niveaux ont des énergies différentes.

Les électrons des sous-niveaux les plus éloignés du noyau (L plus élevé) voient davantage d'électrons en dessous, ce qui diminue la charge positive apparente et donc l'énergie de liaison des électrons. Ainsi l'énergie d'un sous-niveau augmente avec la valeur de L. $E_{4f} > E_{4d} > E_{4p} > E_{4s}$.

La conséquence est un mélange des sous-niveaux. Par exemple $E_{3d} > E_{4s}$.

Les électrons remplissent les sous-niveaux d'énergie par énergie croissante en commençant par 1 e- par sous-sous-niveau avant de former des doublets.

L'ajout des électrons dans un sous-niveau fait baisser son énergie, mais les électrons des doublets étant proches se repoussent, ce qui augmente l'énergie du niveau. Ainsi les structures où un sous-niveau est à moitié rempli (maximum d'électrons isolés) ou est entièrement rempli (maximum d'électrons sur le sous-niveau) sont particulièrement stables. Ceci est à l'origine de certaines exceptions dans la règle de remplissage des niveaux.



Atome de Sodium $_{11}\text{Na}$

Le schéma ci-dessus représente les 20 premiers sous-niveaux d'énergie de l'atome de sodium sans souci d'échelle.

Chaque sous-niveau contient des sous-sous-niveaux qui peuvent contenir chacun $2e^-$ de spin opposé.

- s ($L = 0$) : 1 sous-sous-niveau : $2e^-$
- p ($L = 1$) : 3 sous-sous-niveaux : $6e^-$
- d ($L = 2$) : 5 sous-sous-niveaux : $10e^-$
- f ($L = 3$) : 7 sous-sous-niveaux : $14e^-$
- g ($L = 4$) : 9 sous-sous-niveaux : $18e^-$
- h ($L = 5$) : 11 sous-sous-niveaux : $22e^-$
-
- ($L = n-1$) : $(2n-1)$ sous-sous-niveaux : $(4n-2)e^-$

Les électrons du sodium occupent les sous-niveaux :
 $1s (2e^-)$, $2s (2e^-)$, $2p (6e^-)$ et $3s (1e^-)$

Le niveau fondamental du sodium est le sous-niveau 3 s.

Sa formule électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

2. Règles de remplissage des couches électroniques.

2.1 Règle de base

On remplit les couches par $n + L$ croissant. Quand plusieurs couches ont la même valeur de $n + L$, la plus basse est celle qui a la valeur de L la plus grande.

(Ex : $E_{4f}(4 + 3) < E_{5d}(5 + 2) < E_{6p}(6 + 1) < E_{7s}(7 + 0)$)

L'ordre de remplissage est donné ci-dessous :

7s	7p	7d	7f
6s	6p	6d	6f
5s	5p	5d	5f
4s	4p	4d	4f
3s	3p	3d	
2s	2p		
1s			

2.2 Exceptions à la règle de remplissage

Quand deux couches ont des énergies très proches, leur remplissage peut inverser leur ordre. C'est le cas pour les sous-niveaux demi-remplis ou entièrement remplis (les sous-niveaux entièrement remplis ne sont pas significativement plus stables que les sous-niveaux demi-remplis à cause de la répulsion entre les électrons des doublets qui ont un effet déstabilisant).

Ainsi $3d^5 4s^1$ est plus stable que $3d^4 4s^2$ (Cr) ou $3d^{10} 4s^1$ est plus stable que $3d^9 4s^2$ (Cu) (La différence est si faible que dans certaines combinaisons, c'est $3d^9 4s^2$ qui est la plus stable)

Ceci explique un bon nombre d'exceptions, mais pas toutes.

Le cas du Nickel est particulier. La différence d'énergie entre $3d^8 4s^2$ et $3d^9 4s^1$ est si ténue qu'on ne sait pas très bien quelle est la plus faible. En général, on donne $3d^8 4s^2$, mais il se pourrait bien que ce soit plutôt $3d^9 4s^1$.

Les déplacements d'électrons (1 seul en général) se font essentiellement de $n s$ vers $n-1 d$ ou de $n f$ vers $n+1 d$ pour $n > 3$

Ex : $4d^4 5s^1$ est plus stable que $4d^3 5s^2$ (Nb) ou $4f^0 5d^1 6s^2$ est plus stable que $4f^1 5d^0 6s^2$ (La)

Exceptions :

Cr	$3d^5 4s^1$	$4s \rightarrow 3d$
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$4s \rightarrow 3d$
Nb	$4d^4 5s^1$	$5s \rightarrow 4d$
Mo	$4d^5 5s^1$	$5s \rightarrow 4d$
Ru	$4d^7 5s^1$	$5s \rightarrow 4d$
Rh	$4d^8 5s^1$	$5s \rightarrow 4d$

Pd $4d^{10} 5s^0$ $5s \rightarrow 4d$ (seul cas où deux électrons sont déplacés)
 Ag $4d^{10} 5s^1$ $5s \rightarrow 4d$
 La $4f^0 5d^1 6s^2$ $4f \rightarrow 5d$
 Ce $4f^1 5d^1 6s^2$ $4f \rightarrow 5d$
 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$ $4f \rightarrow 5d$
 Pt $5d^9 6s^1$ $6s \rightarrow 5d$
 Au $5d^{10} 6s^1$ $6s \rightarrow 5d$
 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$ $5f \rightarrow 6d$
 U $6d^1 7s^1$ $7s \rightarrow 6d$
 Np $6d^1 7s^1$ $7s \rightarrow 6d$
 Cm $6d^1 7s^1$ $7s \rightarrow 6d$
 Lr $6d^0 7s^2 7p^1$ $6d \rightarrow 7p$ (seul cas d'échange vers une couche p)
 Ds $6d^9 7s^1$ $7s \rightarrow 6d$
 Rg $6d^{10} 7s^1$ $7s \rightarrow 6d$

Remarque : Le carbone a la valence 4 ce qui correspond à la présence de 4 électrons célibataires. C'est contraire à sa configuration "fondamentale" $1s^2 2s^2 2p^2$ qui ne contient que 2 électrons célibataires. Pour expliquer cela, il faut faire appel à une configuration "excitée" où l'un des électrons 2s passe sur le sous-niveau 2p pour donner $1s^2 2s^1 2p^3$.