

Chapitre IV

Structure électronique de l'atome

1. Dualité onde-corpuscule :

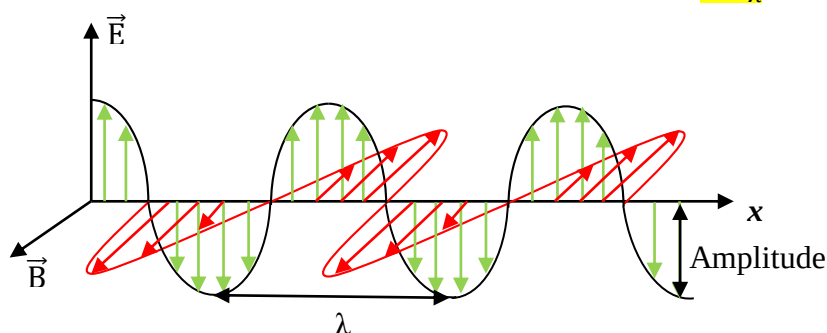
a. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique :

L'aspect ondulatoire de la lumière a été mis en évidence par YOUNG. L'Expérience consiste à faire interférer deux faisceaux de lumière issus d'une même source, en les faisant passer par deux petits trous percés dans un plan opaque. Cette expérience a permis de comprendre le comportement et la nature de la lumière. Sur un écran disposé en face des fentes de Young, on observe un motif de diffraction qui est une zone où s'alternent des franges sombres et illuminées. Ceci permet alors de mettre en évidence la nature ondulatoire de la lumière.



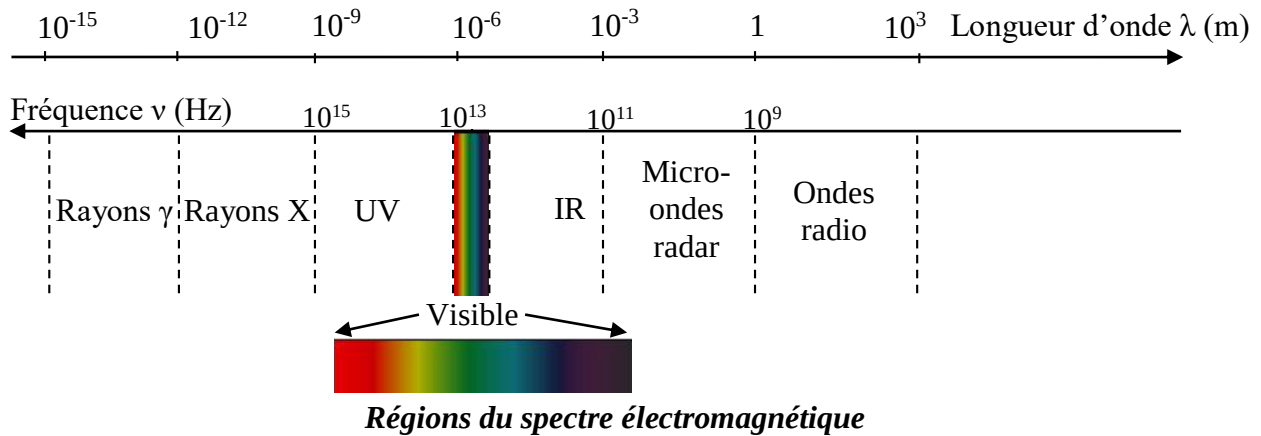
Selon Maxwell, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champ électrique ($\vec{E}$) et magnétique ($\vec{B}$) oscillants et perpendiculaires. Chaque spectre électromagnétique est caractérisé par :

- Longueur d'onde (λ) : distance entre deux maximum (sommets) et est exprimé en m.
- Fréquence (ν) : nombre d'oscillations par seconde. L'unité de la fréquence est l'Hertz (Hz).
- Amplitude : intensité du rayonnement.
- Vitesse de propagation (C) : valeur arrondit à $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. On a : $\lambda \nu = C$.
- Période de l'onde (T) : le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde : durée d'une oscillation. Elle s'exprime en seconde (s).
- Nombre d'onde ($\bar{\nu}$) : inverse de la longueur d'onde : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Il s'exprime en m^{-1} .



Onde électromagnétique

On distingue des domaines particuliers de rayonnements électromagnétiques : rayon γ , rayon X, rayon U.V, I.R, les ondes radio,...



La lumière peut être quantifiée en énergie (Planck 1900) en utilisant la relation suivante :

$$E = h \nu$$

Avec : E : énergie exprimée en joule (J) ;

h : constante de Planck en Joule.seconde (J.s) : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s ;

ν : fréquence de la lumière en Hertz (Hz).

b. Aspect corpusculaire de la matière : effet photoélectrique :

L'aspect corpusculaire du rayonnement lumineux peut être considéré comme un flux de particules appelées « photons ». Chaque photon est porteur d'un « grain d'énergie » ou « quantum d'énergie » quantifiée par $E = h \nu$ et qui est considéré comme étant la plus petite énergie transportée par une radiation.

Le principe de l'effet photoélectrique consiste à irradier une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence ν . Des électrons sont émis de cette surface et ce phénomène est appelé « effet photoélectrique ». En résumé, l'effet photoélectrique est la production de l'électricité à partir de la lumière et cela se produit seulement si la fréquence de la lumière ν est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique du métal irradié.

Pour qu'un effet photoélectrique se produise, il faut que :

$E \geq E_0$ avec E_0 : énergie d'extraction ou énergie du seuil photoélectrique.

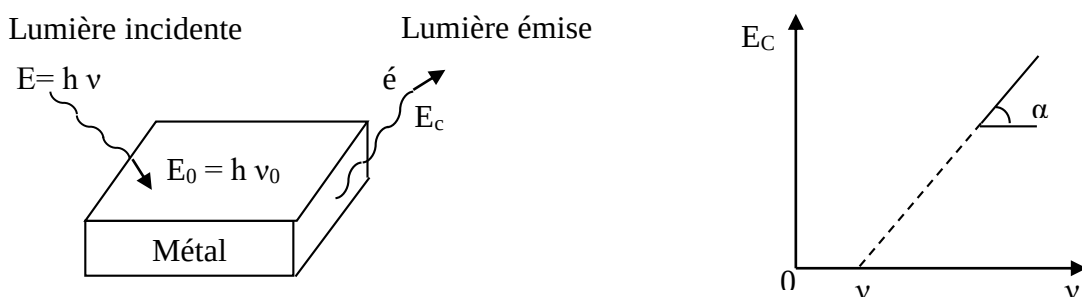
$$E \geq E_0 \rightarrow h \nu \geq h \nu_0 \rightarrow \nu \geq \nu_0 \rightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{\lambda_0} \rightarrow \lambda \leq \lambda_0$$

Remarque :

Si $E < E_0$, il y aura aucun effet photoélectrique.

Le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal ($E_0 = h \nu_0$) est dissipés sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons.

$$E_C = E - E_0 = h \nu - h \nu_0 = h (\nu - \nu_0) = \frac{1}{2} m v^2 \dots\dots\dots (*)$$



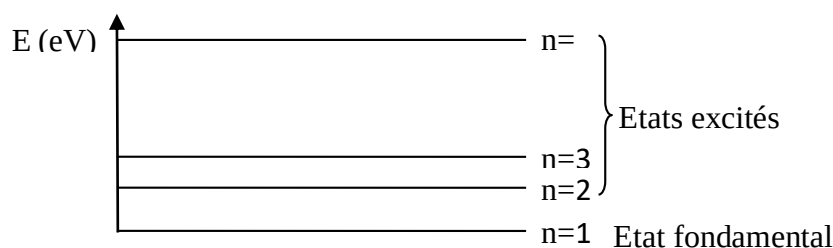
Représentation de l'effet photoélectrique

L'équation (*) montre que la courbe représentant $E_c = f(\nu)$ est une droite de pente h .

2. Interaction entre la lumière et la matière :

Nous avons vu précédemment, qu'un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses ($\nu \geq \nu_0$). L'ensemble des fréquences absorbées et appelé « **spectre d'absorption** » qui constitue un moyen d'identifier un atome ou une molécule donnée. Le nombre d'onde est souvent le moyen d'expression des positions de raies (transitions électroniques) : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

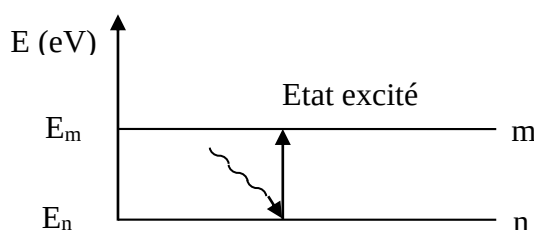
Les atomes peuvent échangés de l'énergie (absorption ou émission) avec le milieu extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie désignés par **n** (nombre quantique). Si les atomes n'absorbent aucune énergie, ils se trouvent dans leurs états de stabilité d'énergie minimale appelé **état fondamental**. Seuls les niveaux quantifiés 1, 2, 3, 4, ... peuvent être occupé par l'électron (niveaux intermédiaires entre 2 et 3 ou 3 et 4 sont interdit). La valeur de l'énergie d'un niveau dépend, donc, de la valeur du nombre quantique entier n et qui est à l'origine de sa quantification.



Niveaux d'énergie de l'électron

• Absorption lumineuse :

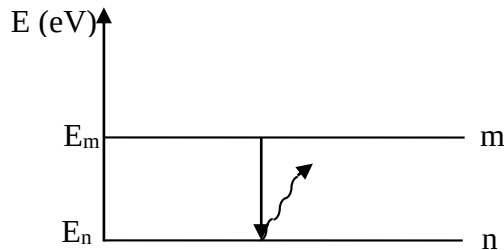
Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie, l'électron passe d'un niveau n à un niveau permis supérieur m ($m > n$).



Absorption lumineuse

• **Emission lumineuse :**

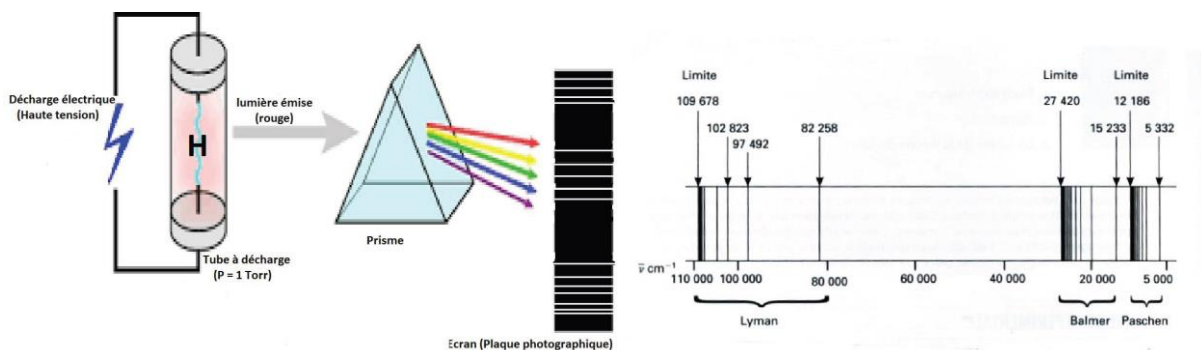
L'électron de l'atome excité ne reste pas longtemps dans cet état instable (m) et revient à un niveau d'énergie inférieur (n).



Emission lumineuse

a. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un ensemble d'ondes électromagnétiques émises par un atome d'hydrogène excité après avoir reçu un excédent d'énergie. Ce spectre est obtenu, expérimentalement, en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression (de l'ordre de mmHg) et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge excite les atomes d'hydrogène. Cependant, ces atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils passent des divers états excités vers les états d'énergie inférieure en émettant un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement émis est constitué d'une série de raies de différentes longueurs d'ondes : c'est le *spectre d'émission de l'atome d'hydrogène*.



b. Relation empirique de Balmer-Rydberg :

La formule de Balmer-Rydberg devient :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

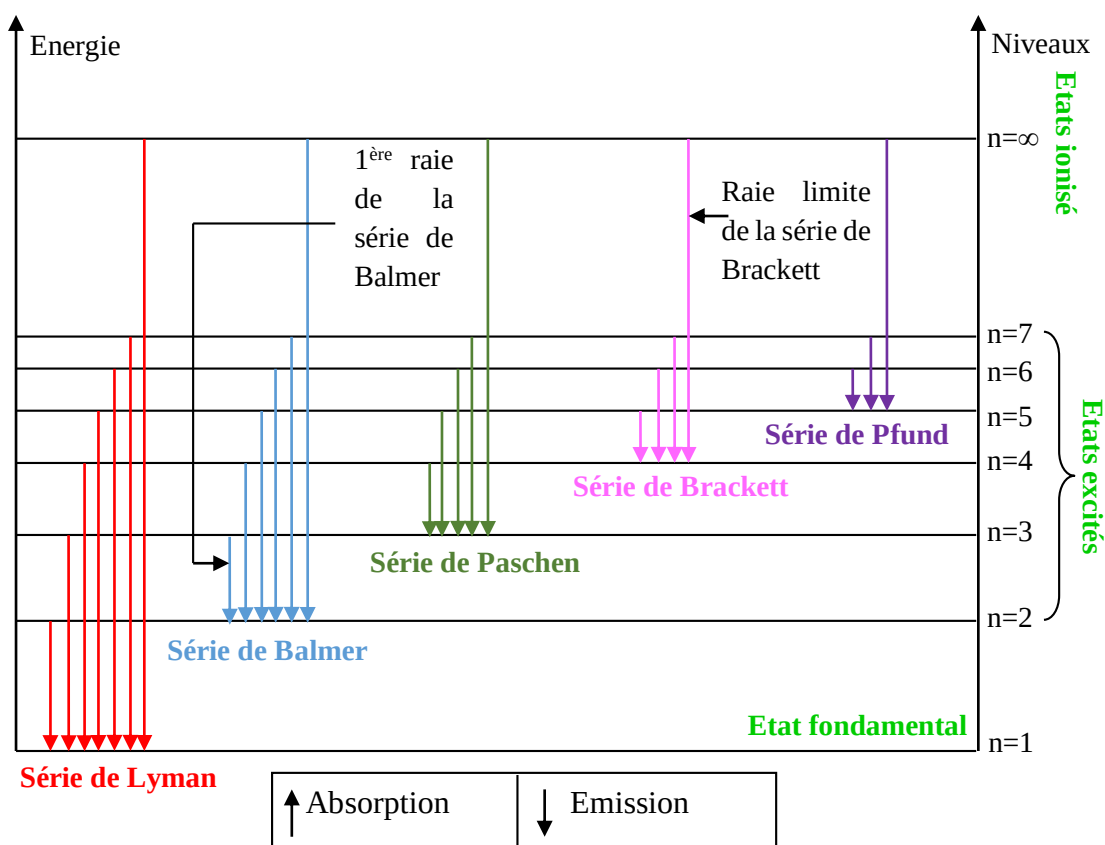
avec : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ = nombre d'onde (cm⁻¹) et R_H : constante de Rydberg ($R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$).

n et m sont des nombres entiers tel que $n < m$. Ils représentent les niveaux d'énergie.

c. Notion de série de raies :

Chaque série de raies est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n .

Série	n	m	Domaine spectral
Lyman	1	2, 3, 4, ∞	Ultraviolet (UV) $\lambda < 400$ nm
Balmer	2	3, 4, 5, ∞	Visible $400 \leq \lambda \leq 780$ nm
Paschen	3	4, 5, 6, ∞	Infrarouge (IR) $\lambda > 780$ nm
Brackett	4	5, 6, 7, ∞	IR proche $\lambda > 1459$ nm
Pfund	5	6, 7, ∞	IR lointain $\lambda > 2280$ nm



Spectre d'émission

3. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène :

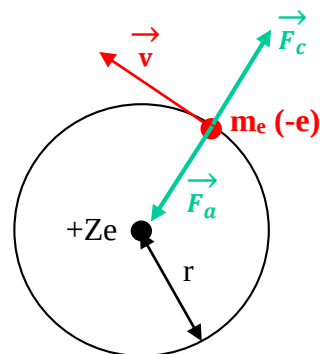
Force d'attraction :

$$F_a = -Z K \frac{e^2}{r^2}$$

où $K = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} = 9 \times 10^9$ SI (Système international MKSA)

ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹

$Z=1$: dans le cas de l'hydrogène



Force centrifuge :

$$F_C = \frac{m v^2}{r} : \text{D'après la 2}^{\text{ème}} \text{ loi de Newton}$$

$$\text{Condition de stabilité : } \left| \vec{F}_a \right| = \left| \vec{F}_C \right| \leftrightarrow K \frac{e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r} \leftrightarrow m v^2 = K \frac{e^2}{r} \dots\dots (*)$$

L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie potentielle E_P et l'énergie cinétique E_C :

$$\text{Avec : } E_P = \int_r^\infty -F_a dr = \int_r^\infty K \frac{e^2}{r^2} dr = -K \frac{e^2}{r}$$

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_T = E_P + E_C = -K \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\text{De (*) : } E_T = -K \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} K \frac{e^2}{r} \leftrightarrow E_T = -K \frac{e^2}{2r}$$

D'après ce modèle, l'électron se trouve en mouvement circulaire et devrait émettre un rayonnement avec une perte d'énergie. Ce phénomène provoque soit un ralentissement du mouvement, soit une diminution du rayon. Dans les deux cas, l'électron devrait tomber sur le noyau, ce qui est contradictoire avec la réalité de la structure atomique.

De plus, l'électron qui se trouve dans son état fondamental ne peut pas rayonner (il reste sur son orbite).

Ajouté à ces contradictions, l'énergie totale varie en continu avec r , ce qui entraîne une diminution de l'énergie et donc un rayonnement continu, or qu'il a été établi que le spectre d'émission de l'hydrogène est un spectre discontinu (spectre de raies).

En conclusion, le modèle de Rutherford n'est pas compatible avec la réalité, ce qui amena Bohr à proposer un autre modèle.

a. Les postulats de Bohr :

Premier postulat :

L'électron gravite sur des orbites stationnaires sans rayonner ou émettre de l'énergie. L'énergie d'un électron est quantifiée et est constante tant qu'il reste sur la même orbite.

Deuxième postulat :

Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment angulaire de l'électron ($m_e v r$) est un multiple de $\frac{h}{2\pi}$ tel que $m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$ ($n > 0$).

n représente le nombre principal correspondant aux niveaux d'énergie.

Il en résulte que seules certaines valeurs du rayon « r » sont permises.

Troisième postulat :

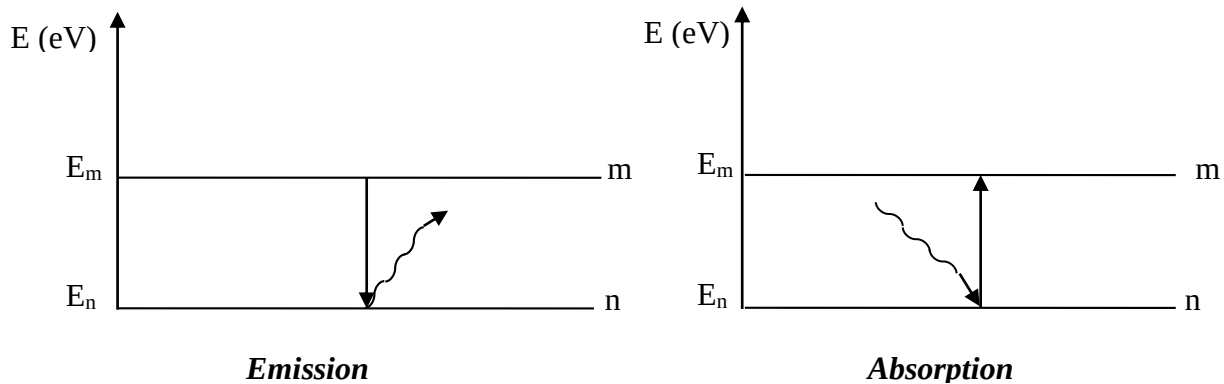
Un atome n'émet ou n'absorbe des rayonnements lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre. L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu$$

Ainsi, au cours du processus d'émission, un électron d'énergie E_{n_2} peut revenir à un état d'énergie inférieure E_{n_1} en abandonnant son excédent d'énergie sous forme de lumière.

Le rayonnement émis sera tel que $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = h \nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$.

Au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie E_{n_1} sera susceptible d'absorber un rayonnement si celui-ci lui permet d'atteindre l'état d'énergie E_{n_2} . La radiation lumineuse absorbée sera telle que : $E_{n_2} - E_{n_1} > 0$.



b. Rayon des orbites stationnaires :

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique, on a :

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \dots\dots (1) \leftrightarrow r = \frac{n h}{2 \pi m v} ; \text{Le rayon n'est pas continu, il dépend de } n.$$

Sur une orbite stationnaire :

$$\left| \vec{F}_a \right| = \left| \vec{F}_c \right| \leftrightarrow K \frac{e^2}{r} = m v^2 \dots\dots (2)$$

$$\text{De (1)} \leftrightarrow v = \frac{n h}{2 \pi m r}$$

En remplaçant l'expression de v dans l'équation (2) :

$$\text{Donc : } r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m K e^2} \dots\dots\dots (3)$$

Le rayon r n'est pas continu, il dépend de n. Pour $n=1$, $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ appelé rayon de Bohr.

$$\text{Donc : } r = a_0 n^2$$

Avec $K = 9 \times 10^9$, $m = 9,1 \times 10^{-31}$ Kg, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

c. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire :

$$E_T = -K \frac{e^2}{2r}$$

En remplaçant l'expression de r (3), on aura,

$$E_T = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2}$$

E dépend de $n \leftrightarrow E$ est quantifiée (discrète). On peut la noter par E_n .

A l'état fondamental ($n = 1$) $\leftrightarrow E_1 = -13,6$ eV

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} = -21,8 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}, E_2 = -\frac{13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}, E_3 = -\frac{13,6}{3^2} = -1,51 \text{ eV}, E_\infty = -\frac{13,6}{\infty^2} = 0 \text{ eV}.$$

d. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie :

D'après le troisième postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{ni} à un niveau d'énergie E_{nf} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E| = |E_{nf} - E_{ni}| = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } n < m$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{c h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

tel que $\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{c h^2}$ valeur théorique de la constante de Rydberg égale à 109677 cm^{-1} .

Remarque :

Lorsque l'électron passe du niveau énergétique $n = 1$ au niveau $n = \infty$, il absorbe un rayonnement tel que : $\Delta E_{1 \rightarrow \infty} = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

Cette énergie est appelée énergie d'ionisation ($\Delta E_{1 \rightarrow \infty} = \Delta E_i$), défini comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome. Il correspond au passage de l'électron de l'état fondamental à l'état infini.

e. Application aux hydrogénoïdes :

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons.

Exemple : ${}^4_2\text{He}^+$, ${}^7_3\text{Li}^{+2}$, ${}^9_4\text{Be}^+$, ...

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \frac{h^2}{4\pi^2 m K e^2} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

$$E_n = - \frac{Z^2}{n^2} \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} = - \frac{13,6}{n^2} Z^2 \text{ (eV)}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celle de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze).

f. Insuffisance du modèle de Bohr :

Le modèle de Bohr a permis de retrouver les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. L'application de ce modèle aux atomes poly électroniques révèle des problèmes car il ne permet pas de décrire avec succès leurs spectres. On chercha donc à l'améliorer. Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr. Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique ou ondulatoire.

4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :

a. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

En présentant sa thèse de doctorat en 1924, le physicien Louis De Broglie énonça un postulat à partir duquel il établit que la matière possède une double nature : corpusculaire et ondulatoire.

Cette dualité était déjà existante pour la lumière en utilisant les lois de Planck et Einstein :

$$\left. \begin{array}{l} \text{D'après Planck : } E = h \nu \\ \text{D'après Einstein : } E = m c^2 \end{array} \right\} h \nu = m c^2 = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h}{m c}$$

Cette relation relie l'aspect corpusculaire (m) de la lumière à son aspect ondulatoire (λ).

Par analogie à la lumière, De Broglie généralisa cette dualité onde-corpuscule à toute la matière en suggérant qu'à toute particule en mouvement (notamment l'électron) ayant une vitesse (v) et une masse (m) peut être associée une onde dont la longueur d'onde (λ) est reliée à la quantité de mouvement (m v) par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

avec h est la constante de Planck.

A l'échelle macroscopique, cette onde est totalement inobservable tandis qu'à l'échelle microscopique, cet aspect ondulatoire est bien réel.

b. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement ($P = m v$) d'une particule corpuscule. Il se traduit par l'inégalité suivante :

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

$P = m v \rightarrow \Delta P = m \Delta v$, de ce fait l'inégalité devient :

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

Avec Δx : l'incertitude ou l'erreur sur la position.

Δv : l'incertitude sur la vitesse.

Tenter de déterminer avec précision la position de l'électron a pour conséquence automatique une grande incertitude sur sa vitesse. Réciproquement, l'évaluation précise de son énergie engendre une grande incertitude sur sa position. Par conséquent, il a été établi, qu'en mécanique quantique, si l'on choisit d'évaluer avec une certaine précision l'énergie d'un électron dans un atome, il faut accepter qu'on puisse seulement calculer la possibilité ou la probabilité de le trouver dans une région de l'espace déterminée.

c. Fonction d'onde et équation de Schrödinger : Probabilité de présence :

L'onde de De Broglie associée à l'électron est donnée par une fonction mathématique appelée fonction d'onde notée $\Psi(x,y,z)$. La fonction Ψ n'a pas de signification physique, par contre, la valeur de son carré Ψ^2 en un point donné, détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dV autour de ce point :

$$dP = |\Psi^2| \cdot dV = |\Psi^2| \cdot dx \cdot dy \cdot dz \rightarrow \frac{dP}{dV} = \Psi^2 : \text{densité de probabilité de}$$

présence de l'électron en un point considéré.

d. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :

• **Les nombres quantiques :**

Nombre quantique principal (n) :

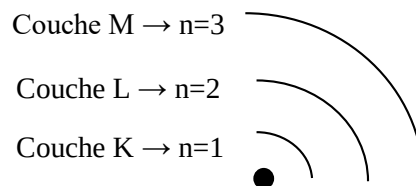
Le nombre quantique principal désigne le niveau d'énergie de l'électron par rapport au noyau.

Le nombre quantique n peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers positifs, soit de 1 jusqu'à l'infini : dans ce dernier cas, l'électron n'appartient plus au noyau.

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

Lorsque n vaut 1, l'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit de l'état fondamental.

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ correspond aux couches K, L, M, N.



Nombre quantique secondaire l (ou azimutal) :

Il spécifie les sous-couches aux couches correspondant aux nombres quantiques principaux. Le nombre quantique l peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers de 0 à $n-1$.

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$ jusqu'à $n-1$

n	l	n	l
1	0	4	0, 1, 2, 3
2	0, 1	5	0, 1, 2, 3, 4
3	0, 1, 2	6	0, 1, 2, 3, 4, 5

La valeur de l dépend donc de celle de n mais ne peut jamais lui être égale.

$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ correspond aux couches s, p, d, f, g

Exemple : Soit la couche $n=4$

$$n=4 \rightarrow \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{sous-couche s} \rightarrow \text{orbitale 4s} \\ l=1 \rightarrow \text{sous-couche p} \rightarrow \text{orbitale 4p} \\ l=2 \rightarrow \text{sous-couche d} \rightarrow \text{orbitale 4d} \\ l=3 \rightarrow \text{sous-couche f} \rightarrow \text{orbitale 4f} \end{cases}$$

Nombre quantique magnétique m :

Chaque sous-couche est divisée en cases quantiques (ou orbitales) définies par le nombre quantique magnétique m qui lui donne son orientation dans l'espace. Ce nombre peut prendre toutes les valeurs positives et négatives ainsi que 0 jusqu'à l .

$$-l \leq m \leq +l$$

On peut associer à chaque orbitale, une case quantique qui est représentée par un carré.

$l=0$ (sous-couche s) $\rightarrow m=0$ ☐ 1 case quantique (1 orientation)

$l=1$ (sous-couche p) $\rightarrow m=-1, 0, +1$ ☐☐☐ 3 cases quantiques (3 orientations)

$l=2$ (sous-couche d) $\rightarrow m=-2, -1, 0, +1, +2$ ☐☐☐☐☐ 5 cases quantiques

$l=3$ (sous-couche f) $\rightarrow m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ ☐☐☐☐☐☐☐

7 cases quantiques

Remarquons que $m = 2l + 1$ et rappelons que chaque case ne peut contenir que 2 électrons.

Nombre quantique de spin s :

Le nombre quantique de spin s définit le sens de l'orientation du champ magnétique créé par la rotation de l'électron sur lui-même par rapport à son axe. Puisque deux sens de rotation sont possibles alors deux valeurs de spins sont seulement autorisées : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

 Spin positif $s = +\frac{1}{2}$

 Spin négatif $s = -\frac{1}{2}$

Exemples :

L'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ ($Z=1$) : $n=1$, $l=0$, $m=0$ et $s = +\frac{1}{2}$ 

L'atome d'hélium ${}^4_2\text{He}$ ($Z=2$) : 1^{er} électron : $n=1$, $l=0$, $m=0$ et $s = +\frac{1}{2}$ 
2^{ème} électron : $n=1$, $l=0$, $m=0$ et $s = -\frac{1}{2}$ 

Le triplet (n, l, m) définit une orbitale atomique $\Psi_{n, l, m}$. Il définit aussi un état du système. A un niveau donné (n) correspond n valeurs de l (de 0 à $n-1$) et à chaque l , $2l+1$ valeurs de m . Ainsi, le nombre de triplets n , l , m ou états est égal à n^2 . Ces trois nombres quantiques identifient un électron, tout comme une adresse d'où vous vivez : n peut identifier l'étage, l un appartement de cet étage et m une pièce de cet appartement.

5. Atomes polyélectroniques en mécanique ondulatoire :

a. Classement énergétique des orbitales : règle de KLECHKOWSKY :

Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques (ou des cases quantiques s'ordonnent différemment selon que le noyau est entouré d'un ou plusieurs électrons. N. Bohr avait déjà établi que l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène ou d'un hydrogénoïde, dépendent uniquement de la valeur de n . Il en va tout autrement pour les atomes polyélectroniques. Dans ce cas, les interactions ne se limitent pas à celles entre le noyau et les électrons, mais englobent aussi celles entre électrons eux-mêmes. C'est pourquoi les énergies des électrons d'atomes polyélectroniques dépendent non seulement du nombre quantique principal n mais aussi du nombre quantique secondaire l . En conséquence, l'ordre des cases quantiques est alors établi selon la somme $(n+l)$. Pour une même valeur de $(n+l)$, on respecte l'ordre de n croissant.

Exemples :

3s : $n=3$, $l=0$, $n+l=3$

3p : $n=3$, $l=1$, $n+l=4$

4s : $n=4$, $l=0$, $n+l=4$

3d: $n=3$, $l=2$, $n+l=5$

L'ordre de remplissage est 3s 3p 4s 3d

Pour retenir l'ordre de remplissage, il est commode d'utiliser la règle de KLECHKOWSKY :

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

K	$n=1$	$l=0$ (s)	1s
L	$n=2$	$l=0, 1$ (s, p)	2s 2p
M	$n=3$	$l=0, 1, 2$ (s, p, d)	3s 3p 3d
N	$n=4$	$l=0, 1, 2, 3$ (s, p, d, f)	4s 4p 4d 4f
O	$n=5$	$l=0, 1, 2, 3, 4$ (s, p, d, f, g)	5s 5p 5d 5f 5g
P	$n=6$	$l=0, 1, 2, 3, 4, 5$ (s, p, d, f, g, h)	6s 6p 6d 6f 6g 6h

b. Exceptions à la règle de KLECHKOWSKY:

Pour une multiplicité d'électrons, l'état le plus stable se manifeste dans les orbitales de même énergie, qui doivent être à moitié ou complètement remplies. Ce cas apparaît dans les répartitions d'ordre $ns^2 (n-1)d^4$ et $ns^2 (n-1)d^9$ qui se transforment en états $ns^1 (n-1)d^5$ et $ns^1 (n-1)d^{10}$. n est le niveau d'énergie.

Exemple : ${}_{24}\text{Cr}$ et ${}_{29}\text{Cu}$

${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$: état le plus stable

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$: état le plus stable

c. Règles de remplissage des orbitales atomiques :

Pour faire la configuration électronique d'un élément, il faut non seulement savoir combien d'électrons être distribués mais aussi comment et où il faut les placer. Cette construction est régie par le principe d'édification qui utilise les règles suivantes :

• Principe de stabilité :

Le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leur énergies, c'est-à-dire de la basse à la grande énergie.

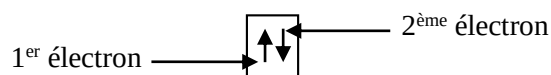
• Principe de Pauli ou principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Ils peuvent avoir n , l et m identiques mais leur spin est différent (spins antiparallèles).

Exemple : ${}^4_2\text{He}$

1^{er} électron : $n=1, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$

2^{ème} électron : $n=1, l=0, m=0, s=-\frac{1}{2}$



Si la case quantique contient deux électrons de spins antiparallèles, les électrons sont dits appariés. Ils forment un doublet.

• Règle de Hund :

Dans la même sous-couche, les électrons tendent à remplir le maximum de cases quantiques (car les orbitales de la même sous-couche ont la même énergie). Il faut remplir les cases quantiques de la même orbitale par des électrons de spins positifs avant de former les paires d'électrons.

Exemple:



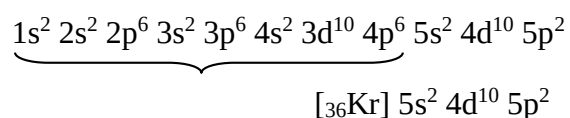
Configuration électronique simplifiée:

Configuration du gaz rare + couche externe

Avec gaz rare est celui dont le numéro atomique est plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur. Voici quelques exemples de gaz rares : ${}_2\text{He}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{36}\text{Kr}$, ${}_{54}\text{Xe}$.

Exemple :

La configuration électronique d'un élément dont le numéro atomique $Z=52$ est :



Couche de valence:

C'est la couche la plus externe occupée par les électrons ou bien la couche dont le (n) est plus élevé. Si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on la considère comme faisant partie de la couche de valence. C'est cette couche de valence qui est à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Exemple :

$Z=24 : [_{18}\text{Ar}] \underline{4s^1 3d^5} : 4s^1 3d^5$ est la couche de valence.

Electrons de valence :

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Exemple :

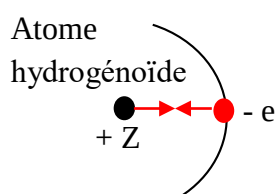
$Z=24 : [_{18}\text{Ar}] \underline{4s^1 3d^5} \rightarrow 6$ électrons de valence

$Z=32 : [_{18}\text{Ar}] \underline{4s^2 3d^{10} 4p^2} \rightarrow 4$ électrons de valence

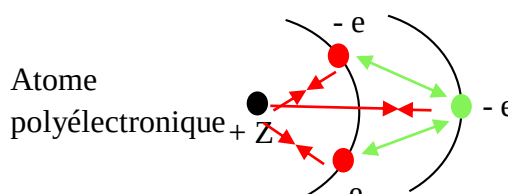
d. Effet écran : Approximation de Slater :

Les forces répulsives entre électrons font qu'un électron j fait écran à l'électron i en provoquant des modifications dans les lois qui lient l'électron i au noyau. L'effet écran est caractérisé par une constante σ appelée « constante d'écran ». La charge perçue par l'électron i est la charge effective notée Z^* avec : $Z^* = Z - \sum \sigma$

$\sum \sigma$: somme des effets d'écran produits par tous les électrons situés entre le noyau et l'électron.



Attraction noyau-électron



Attraction noyau-électron / Répulsion électron-électron

En d'autres termes, un électron i se trouvant à un niveau n est attiré par le noyau mais repoussé par tous les électrons situés entre lui et le noyau. L'attraction réellement perçue par l'électron i est inférieure à celle qu'il perçoit s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau.

d.1 : Règle de Slater :

La règle de Slater permet de donner Z^* pour différentes orbitales en fonction du niveau d'énergie effective n^* .

Pour se faire, il faut passer par le calcul de la constante d'écran σ en suivant les étapes :

- ✓ Ecrire la configuration électronique de l'élément sous forme de groupes :

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)...

- ✓ Choisir l'électron pour lequel on calcul la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_i à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron et de la couche n de l'électron

Les valeurs de σ_i sont résumées dans le tableau suivant :

Groupe d'origine de l'électron i	Contribution des autres électrons j					
	Electrons des couches n-2, n-3	Electrons de la couche n-1	Autres e de la couche n			Electrons de la couche n+1, n+2, ...
			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

Exemple :

Calcul de la charge effective d'un électron externe de l'azote ${}^7\text{N}$:

L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$. On peut l'écrire sous forme de groupes : $(1s^2) (2s^2 2p^3)$.

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

4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$

2 électrons (s) de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$

On en déduit : $\sigma = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \sum \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$.

Rayon orbitalaire et énergie :

Slater définit le rayon d'une orbitale par : $r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$ et l'énergie par : $E = - \frac{13,6}{n^{*2}} Z^{*2}$ (eV)

Tel que : $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

Z^* = charge effective

n^* : nombre quantique apparent (valeur corrigée de n) telle que :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2