

Chapitre IV

Structure électronique de l'atome

I Dualité onde-corpuscule de la lumière :

I.1 Expérience des fentes d'Young : Aspect ondulatoire

Cette expérience fut réalisée pour la première fois par Thomas Young en 1801 et a permis de comprendre le comportement et la nature de la lumière. L'expérience consiste à éclairer par une source lumineuse (lumière monochromatique) un écran percé de deux fentes très fines et très rapprochées. Sur l'écran disposé en face des fentes, un motif de diffraction, qui est une zone où s'alternent des franges sombres et illuminées, est observé.

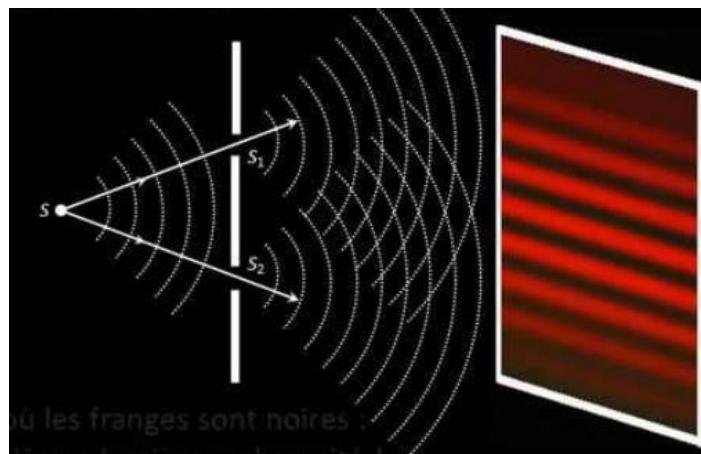


Figure I.1 : Schéma d'expérience des doubles fentes d'Young

Les ondes interagissent entre elles dans la zone d'interférence, elles s'additionnent si elles sont en phase et l'amplitude de l'onde est alors doublée sinon elles s'annulent si elles sont en déphasage comme deux vagues identiques. Cette expérience a permis alors de mettre en évidence la nature ondulatoire de la lumière.

I.1.1 Propriétés des ondes électromagnétiques

Maxwell avait également unifié les phénomènes électrique, magnétique et lumineux en 1864. La vitesse de propagation des ondes électromagnétiques étant égale à la célérité de la lumière C soit $2,999 \cdot 10^8$ m/s.

Il est alors admis que la lumière est une association de champs électrique E et magnétique B se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (Figure I.2).

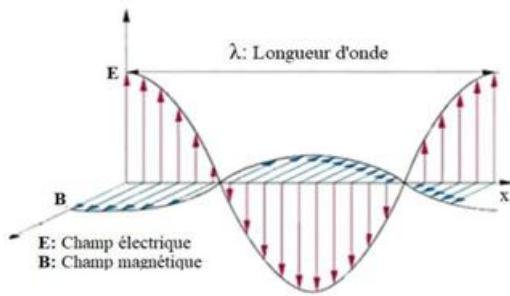


Figure I.2 : Onde électromagnétique

Les ondes électromagnétiques ou lumineuses sont caractérisées par :

La longueur d'onde (λ , lambda) est la longueur d'un cycle d'une onde, la distance séparant deux sommets successifs.

La période T représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle.

La fréquence ν (nu) traduit le nombre de cycle par unité de temps.

Elle s'exprime en Hertz (Hz).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{T}$$

C : la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est l'inverse de la longueur d'onde

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{unité : } \text{nm}^{-1}, \text{cm}^{-1}, \text{m}^{-1} \dots)$$

Le spectre électromagnétique se compose des ondes lumineuses où la longueur d'onde peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Il s'étend théoriquement de zéro à l'infini et il est subdivisé en sept principaux domaines. En figure I.3 les différents domaines du spectre électromagnétique

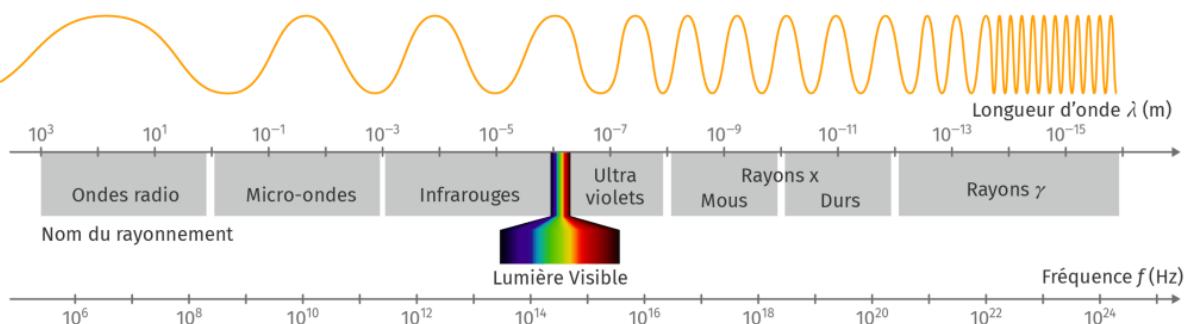


Figure I.3 : Spectre électromagnétique

Le domaine du visible est le seul perceptible par l'œil humaine, il s'étend de 390 nm, où en perçoit la couleur violet, à 780 nm environ de couleur rouge.

I.2 Effet photoélectrique : Aspect corpusculaire

En 1905, **Albert Einstein** généralisa la théorie de Planck, dont il se servit pour expliquer le phénomène appelé effet photoélectrique. Planck proposa la quantification de l'énergie E de l'onde par la relation :

$$E = \frac{h C}{\lambda}$$

h : Constance de Planck qui vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

Ainsi, plus la longueur d'onde est petite plus l'énergie transportée par l'onde est grande. La découverte de l'effet photoélectrique est attribuée à Hertz en 1887. C'est un phénomène physique dans lequel un matériau généralement métallique, émet des électrons sous l'effet de la lumière. Ce phénomène ne pouvait s'expliquer par la nature ondulatoire de la lumière, resta longtemps sans interprétation.

L'expérience consiste à irradié une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence croissante reliée à un électromètre (Figure I.4). Ce dernier commence à se charger au-delà d'une fréquence v_0 ; les deux branches de l'électromètre s'écartent signe de présence d'électricité.

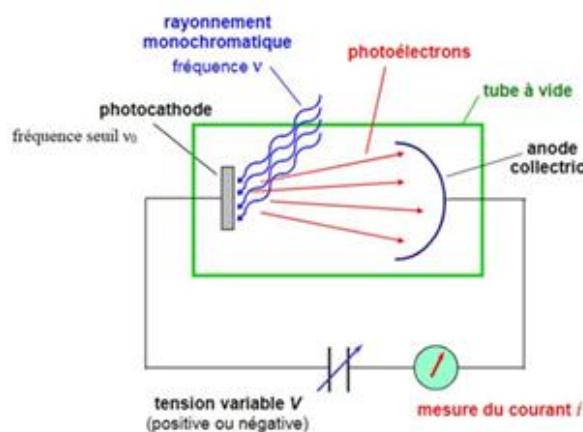


Figure I.4 : Expérience de l'effet photoélectrique

L'expérience montre :

- L'effet photoélectrique n'est observable qu'à condition que la fréquence ν de la radiation lumineuse soit supérieure à une fréquence seuil ν_0 , qui dépend de la nature du matériau irradié.
- Pour des valeurs de fréquence $\nu < \nu_0$ aucun électron n'est éjecté.
- Pour des valeurs de : $\nu > \nu_0$: La vitesse des électrons émis varie linéairement avec la fréquence de la radiation lumineuse.

L'explication de l'expérience de l'effet photoélectrique est apportée par Albert Einstein : il stipule que la lumière est porteuse de grains de matière appelés « **quantas** » ou « **photons** » ; particules élémentaires qui transportent chacune une énergie : $E = h \cdot \nu$. Ces photons se cognent avec les atomes de la plaque métallique et s'ils ont assez d'énergie arrachent des électrons d'où l'effet photoélectrique.

Il existe donc une énergie seuil E_0 appelée aussi travail d'extraction W_{ext} qui représente l'énergie (travail) minimale à fournir pour arracher les électrons.

$$E_0 = W_{ext} = h \cdot \nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

λ_0 : Longueur d'onde seuil caractéristique du métal.

$$\text{La condition étant : } E \geq E_0 \Rightarrow h \cdot \nu \geq h \cdot \nu_0 \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} \geq h \frac{c}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda \leq \lambda_0$$

L'excès d'énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique des électrons. Avec :

$$E - E_0 = E_c = \frac{1}{2} m_e \cdot \nu^2$$

E_c : Énergie cinétique des électrons

m_e : Masse de l'électron égale à $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg

ν : Vitesse des électrons.

II. Interaction entre la lumière et la matière :

La structure électronique des atomes a été élucidée grâce à l'étude des interactions entre les radiations électromagnétiques et les atomes ; qui peuvent les absorber ou les émettre.

II.1. Spectre d'émission de l'atome de l'Hydrogène :

Le spectre d'émission de l'Hydrogène peut être observé en lui appliquant une énergie thermique (chauffage) ou d'autre forme d'énergie comme par exemple une décharge

électrique à haute tension, une lumière rosée est alors émise par l'hydrogène. La séparation de cette lumière par un prisme permet de visualiser et d'identifier les différentes raies spectrales comme illustré en figure I.5. L'image obtenue est appelée **spectre de raies ou spectre d'émission discontinu de l'hydrogène**.

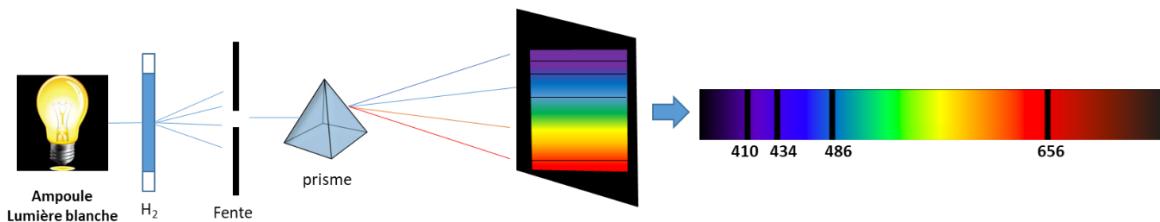
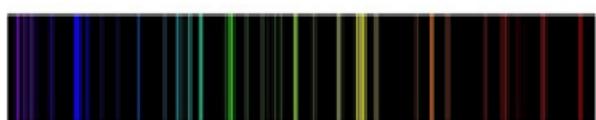


Figure I.5 : Spectre d'émission discontinu de l'Hydrogène

Les premières raies spectrales de l'hydrogène qui furent étudiées sont situées dans le **domaine visible** du spectre. Cette série de raies s'appelle la **série de Balmer**. Les raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec : H_α (656 nm), H_β (486 nm), H_γ (434 nm) et H_δ (410 nm). D'autres séries de raies dans l'UV et l'IR sont aussi émises par l'Hydrogène nommées séries de Lyman, Paschen, Brackett et Pfund.

Remarque :

- Le spectre d'émission de chaque élément est unique (empreinte digitale), on peut le constater en comparant les spectres d'émission (figure I.6) de certains éléments pris au hasard (Hydrogène, mercure et hélium).
- Le spectre de la lumière blanche (visible) est un spectre continu.
- Un spectre d'absorption d'un élément peut être obtenu en plaçant l'élément gazeux devant une source de lumière blanche. Il comporte des raies noires sur un fond coloré.
- Les raies observées en absorption pour un élément sont de mêmes fréquences que celle obtenues sur un spectre d'émission.



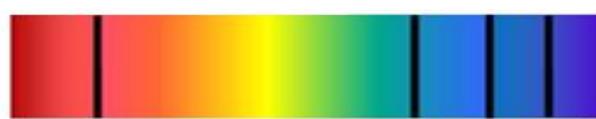
Spectre d'émission du mercure



Spectre d'émission de l'Hélium



Spectre d'émission de l'Hydrogène



Spectre d'absorption de l'Hydrogène

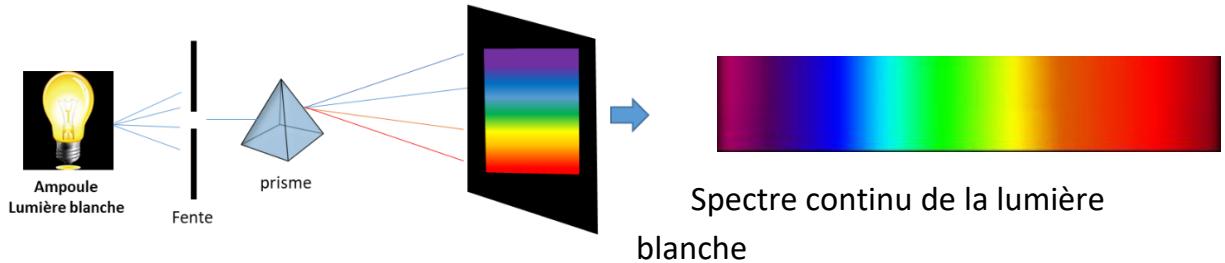


Figure I.6 : Spectres d'émission du Mercure, Hydrogène, Hélium et spectre continu de la lumière blanche

En analysant le spectre d'émission de l'Hydrogène, Rydberg et Ritz ont formulé une équation empirique, compatible avec les fréquences des raies émises par l'Hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

n_1 et n_2 sont des nombres entiers positifs qui vérifie la relation $n_2 > n_1$.

R_H : constante de Rydberg dont la valeur expérimentale est de $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Tableau I.1 : Série de raie de l'Hydrogène

n_1	n_2	Nom de la série	Domaine	$\lambda_{n_2} (\text{nm})$	$\lambda_{\infty} (\text{nm})$
1	$2 \rightarrow \infty$	Série de Lyman	UV	121	91
2	$3 \rightarrow \infty$	Série de Balmer	Visible	656	3654
3	$4 \rightarrow \infty$	Série de Paschen	IR	1875	820
4	$5 \rightarrow \infty$	Série de Brackett	IR	4052	1458
5	$6 \rightarrow \infty$	Série de Pfund	IR	7476	2278

Exemple : En appliquant la relation de Rydberg-Ritz à $n_1 = 2$ et $n_2 = 3, 4, 5, 6$ on obtient les longueurs d'ondes des raies de l'Hydrogène appartenant à la série de Balmer dans le visible.

$n_2 = 3$	$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$	$\lambda = 656,3 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 656,3 \text{ nm}$
$n_2 = 4$	$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right]$	$\lambda = 486,1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 486,1 \text{ nm}$
$n_2 = 5$	$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right]$	$\lambda = 434 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 434 \text{ nm}$
$n_2 = 6$	$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right]$	$\lambda = 410,2 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 410,2 \text{ nm}$

II.2. Notions de raies limites et de premières raies :

Chaque série est délimitée par deux raies :

- **La première raie** : correspond à la transition $n_2 \rightarrow n_1$ avec $n_2 = n_1 + 1$ notée λ_{\max}

$$\lambda_{\max} = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1) \cdot R_H}$$

- **La raie limite ou infinie** : correspond à la transition $n_2 = \infty \rightarrow n_1$ notée λ_{\lim} , λ_{∞} ou λ_{\min}

$$\lambda_{\min} = \frac{n^2}{R_H}$$

III. Modèle de l'atome de Bohr

En 1913, Niels Bohr propose un modèle pour l'atome de l'Hydrogène basé sur le concept d'énergie quantifiée, dans lequel l'électron circule autour du noyau sur des orbites circulaires d'énergie autorisées. Dans ce modèle, le saut d'un électron d'une orbite autorisée à une autre a lieu par absorption ou par émission d'un photon.

Les 3 postulats de Bohr sont :

1^{er} postulat :

L'énergie de l'électron est quantifiée c'est-à-dire que l'énergie totale de l'électron ne peut prendre que certaines valeurs appelées aussi niveaux d'énergie.

A chaque niveau correspond une trajectoire circulaire stable de rayon fixe, appelée orbite circulaire stationnaire sur lesquels l'électron ne rayonne pas.

2^{ème} postulat :

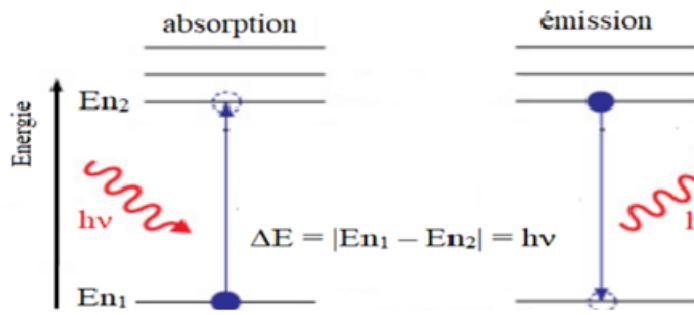
L'électron n'absorbe et n'émet de l'énergie d'un rayonnement lumineux que lorsqu'il passe d'un niveau d'énergie n_1 vers un niveau n_2 . L'énergie du rayonnement est donné par :

$$|\Delta E| = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu$$

E_{n_2} et E_{n_1} : Énergies des niveaux n_2 et n_1 respectivement.

Une absorption est obtenue lorsque l'électron passe du niveau inférieur n_1 au niveau supérieur n_2 avec $\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu > 0$

Une émission est obtenue lorsque l'électron passe du niveau supérieur n_2 au niveau inférieur n_1 avec $\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = -h\nu < 0$



3^{ème} postulat :

Bohr postule de façon arbitraire que : le moment cinétique d'un électron en mouvement circulaire $m v r$ est multiple de $\frac{h}{2\pi}$.

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$

Il en résulte que seules certaines valeurs de (r) sont permises.

III.1 Rayon des orbites stationnaires :

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces électrostatiques par les forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour de noyau.

Les forces exercées sur l'électron :

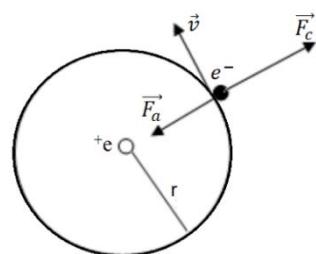
Force d'attraction de électrostatique : $F_a = k \frac{q_1 q_1}{r^2} = k \frac{(-e)(e)}{r^2}$

Force centrifuge : $F_c = \frac{m v^2}{r}$

m : masse de l'électron

$K = 9 \cdot 10^9$

e: charge de l'électron égale à $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$



r : distance entre le noyau et l'électron ou rayon de l'orbite

v : vitesse de l'électron

L'électron demeure sur sa trajectoire de rayon r si :

$$\left| \vec{F}_a \right| = \left| \vec{F}_c \right| \Rightarrow \frac{m v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow m v^2 = k \frac{e^2}{r} \quad \dots \dots (1)$$

D'après le postulat de Bohr : $m v r = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow (m v r)^2 = (n \frac{h}{2\pi})^2$

$$\Rightarrow m v^2 = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 r^2 m} \dots (2)$$

Les équations (1) et (2) donnent : $m v^2 = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 r^2 m} = k \frac{e^2}{r}$

On obtient : $r_n = \frac{n^2 h^2}{4 k \pi^2 e^2 m}$; r : dépend de n, il est dit quantifié

Pour n=1 : $r_1 = \frac{h^2}{4 k \pi^2 e^2 m} = 0.53 \text{ \AA}$; (1 \AA = 10⁻¹⁰ m)

Pour n=1 : $r_1 = a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ appelé rayon de Bohr

$$\Rightarrow r_n = a_0 \cdot n^2$$

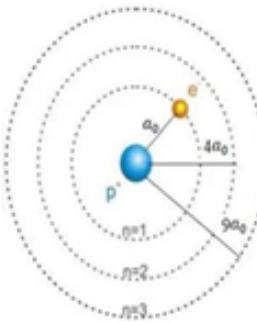


Figure I.7 : Représentation des orbites circulaire de l'atome de l'Hydrogène

III.2. Vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire

$$mv_r = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} ; \text{ on remplace } r \text{ par } a_0 n^2 \rightarrow v = \frac{nh}{2\pi m a_0 n^2} \Rightarrow v = \frac{h}{2\pi m a_0} \cdot \frac{1}{n}$$

$$v_n = \frac{v_0}{n} ; \quad v_0 = \frac{h}{2\pi m a_0} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

III.3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire :

L'énergie totale d'un système considéré est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c

$$E_T = E_p + E_c \quad \text{avec} \quad E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

D'après l'équation (1) on a : $mv^2 = \frac{ke^2}{r} \Rightarrow E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{ke^2}{2r}$

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{ke^2}{2r}$$

$$E_P = - \int_{\infty}^r F_1 dr = - \int_{\infty}^r -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr = \left[-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right]_{\infty}^r$$

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$E_p = E_{\text{électrostatique}} = -\frac{ke^2}{r}$$

$$E_T = -\frac{ke^2}{r} + \frac{ke^2}{2r} = -\frac{ke^2}{2r}$$

On remplace le rayon r par l'expression trouvée précédemment, l'énergie totale de l'électron en fonction de n sera donc :

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

L'énergie totale de l'électron sur l'orbite ne dépend que de n , elle est donc quantifiée et ne peut prendre que des valeurs particulières. n est le premier nombre quantique appelé nombre quantique principal.

- Lorsque $n = 1$, on dit que l'atome est à l'état fondamental :

$$E_1 = -\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

- Pour $n > 1$, on dit que l'électron de l'atome est dans un **état excité** :
- Si $n = \infty$, on dit que l'atome est **ionisé** (l'électron a quitté l'atome).

Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux et former un ion positif (cation). Passage de l'électron de l'orbite d'un niveau $n=1$ à $n = \infty$

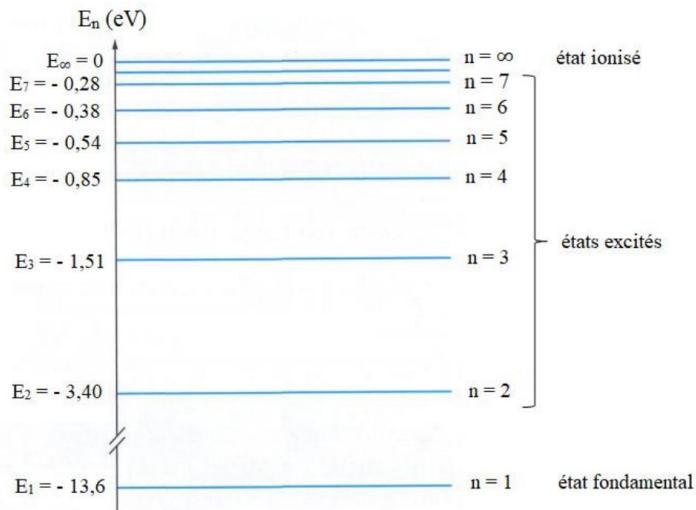


Figure I.8 : Diagramme énergétique de l'atome de l'Hydrogène

D'après le postulat de Bohr, quand l'électron de l'atome d'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_1} à un niveau d'énergie E_{n_2} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h \frac{c}{\lambda} = -E_1 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{-E_1}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

La théorie de Bohr, basée sur des postulats a permis de retrouver la formule empirique de Balmer-Rydberg: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Par identification de ces deux relations, on a :

$$R_H = \frac{-E_1}{hc} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Il y a donc un bon accord entre l'expérience et la Théorie de Bohr dans le cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

III.4 Application aux ions Hydrogénoides :

Un hydrogénoid est un ion monoatomique ne possédant qu'un seul électron comme l'hydrogène. Il a donc une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène. C'est un atome auquel on a arraché les $(Z-1)$ électrons. Il s'agit toujours d'un cation. Formule générale des hydrogénoides : $z X^{(Z-1)+}$

Exemples : He^+ , Be^{3+} , Li^{2+} , ...etc

L'application de la théorie de Bohr à ces ions mène à une force d'attraction et une énergie potentielle, égales à :

$$F_a = \frac{kqq'}{r^2} = \frac{k(-e)(Ze)}{r^2} = -\frac{Zke^2}{r^2} \quad \text{et} \quad E_p = -\frac{Zke^2}{r} \quad \text{avec } q = -e \quad \text{et} \quad q' = Ze$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge de noyau (+e) par (Ze). Le rayon quantifié des orbites ainsi que l'énergie totale et la vitesse seront alors :

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

$$a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

$$E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2}$$

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$v_n = v_0 \frac{Z}{n}$$

$$v_0 = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

III.7 Insuffisance du modèle de Bohr :

La théorie de Bohr fut une étape importante dans la compréhension de la structure électronique des atomes. Cependant :

- Il utilise arbitrairement le concept de la quantification et ne considère que des orbites circulaires définies par le nombre quantique n .
- Le modèle reposait sur plusieurs hypothèses, telles que le fait que les électrons se déplacent dans des couches ou des orbites spécifiques autour du noyau et que les électrons ne rayonnent pas d'énergie lorsqu'ils tournent. Cette hypothèse n'est pas en accord avec la règle de la physique classique.
- Le modèle ne permis pas de décrire avec précision les spectres des atomes polyélectroniques.
- Un des défauts du modèle de Bohr est qu'il n'est pas en accord avec le principe d'incertitude de Heisenberg, qui stipule que la position et l'impulsion d'un électron ne peuvent pas être connues simultanément.
- La dualité onde-particule (hypothèse de De Broglie) n'a pas été prise en compte dans le modèle atomique de Bohr.
- Il ne prend pas en considération l'effet répulsif électron- électron. Ce phénomène est dit effet d'écran.

IV. Atome de l'Hydrogène en mécanique ondulatoire :

IV.1 Dualité Onde-corpuscule : Hypothèse de De Broglie

Le physicien français Louis De Broglie en 1924, par analogie à la dualité onde-corpuscule de la lumière développée par Einstein, associe à toute particule de matière en mouvement (notamment les électrons) une onde dont la longueur d'onde λ est définie par la relation :

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

Où h : est la constante de Planck, m : la masse de la particule et ν : vitesse de la particule.

La théorie de De Broglie n'a pas de conséquence pour les objets macroscopiques (étudiés par la physique classique), mais des conséquences importantes pour les objets microscopiques tels que les électrons.

Cette idée a été confirmée expérimentalement par Davisson et Germer en 1927 en réalisant la diffraction des électrons par un cristal.

La théorie de De Broglie n'a aucune conséquence pour les objets macroscopique mais des conséquences importantes pour les particules microscopiques.

IV.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg :

En physique classique, la position et la vitesse des objets en mouvement peuvent être définies par des valeurs précises. Cependant, ce concept n'est pas applicable aux particules telles que les électrons qui présentent un caractère ondulatoire. En effet, une onde peut s'étendre sur une certaine région de l'espace et ne peut donc être parfaitement localisée. Heisenberg a formulé le principe d'incertitude qui montre qu'il existe une limite fondamentale à la précision avec laquelle certaines paires de propriétés physiques, comme la position et l'impulsion d'une particule, peuvent être connues simultanément :

Enoncé : Il est impossible de connaître simultanément avec précision la position x et la quantité de mouvement p ($p = m \cdot \nu$) d'une particule. si Δx est l'incertitude sur la position de la particule, et Δp l'incertitude sur la quantité de mouvement, alors :

$$\Delta x \cdot \Delta \nu \geq \frac{h}{4 \pi m}$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg n'a de grandes conséquences qu'à l'échelle microscopique.

IV.3 Modèle de Schrodinger

Le physicien Erwin Schrodinger proposa en 1926 le modèle quantique de l'atome. L'idée de localiser un électron en tant que particule se déplaçant suivant une trajectoire circulaire (**orbite**) est abandonnée au profil d'une densité de probabilité de présence (**orbitale**).

Schrodinger propose de décrire l'onde associée à l'électron par une fonction mathématique appelée fonction d'onde notée Ψ .

La fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ est obtenue par résolution mathématique de l'équation dite de Schrodinger. Cette dernière est l'équation fondamentale de la théorie quantique. Elle est compatible avec la nature ondulatoire des particules ainsi qu'avec le principe d'incertitude. Les niveaux d'énergie permis correspondent aux états stationnaires des électrons. A chaque niveau d'énergie est associé une ou plusieurs fonction d'onde ou **orbitales atomiques**.

Le carré de la fonction d'onde Ψ^2 est lié à la probabilité de présence volumique de l'électron. On parle de densité de probabilité de présence ou **densité électronique**, tel que : $\Psi^2(x, y, z) = \frac{dP}{dv}$

L'équation de Schrodinger admet des solutions acceptables $\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ pour certaines valeurs discrètes de l'énergie. La résolution mathématique de l'équation de Schrodinger fait intervenir trois nombres entiers appelés **nombres quantiques** n, l, et m.

IV.4 Nombres quantiques

Les nombres quantiques sont des valeurs numériques qui décrivent l'état quantique d'un électron. Il y a trois nombres quantiques (n, l, m), qui caractérisent une orbitale atomique en plus du quatrième nombre quantique de spin qui est une propriété intrinsèque de l'électron.

a) Nombre quantique principal (n) :

C'est un nombre entier positif non nul : $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ etc. Il représente le niveau d'énergie de l'orbitale électronique. Il caractérise la couche électronique qui est symbolisée par une lettre majuscule.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7
Symbol de la couche	K	L	M	N	O	P	Q

b) Nombre quantique secondaire (l) :

Il caractérise la sous couche occupée par l'électron et détermine la forme du domaine de l'espace dans lequel l'électron se déplace. Pour chaque valeur de l correspond une forme d'orbitale désignée par une lettre minuscule (**s**, **p**, **d**, **f**).

Les valeurs de l sont comprises entre 0 et $n - 1$ avec $0 \leq l \leq n - 1$

Valeurs de l	0	1	2	3
Sous couche	s	p	d	f

c) Nombre quantique magnétique (m ou m_l) :

Les valeurs de m sont comprises entre $-l$ et $+l$ ou : $-l \leq m \leq +l$

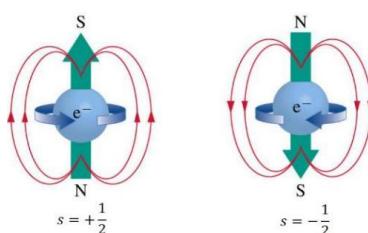
Le nombre quantique magnétique caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Il existe $2l + 1$ valeurs possibles de m .

Chaque valeur de m est représentée graphiquement par une case quantique ou rectangle :

Chaque case peut contenir au maximum deux électrons, pour distinguer entre les deux électrons un quatrième nombre quantique le spin est nécessaire.

d) Nombre quantique de spin (s ou m_s):

L'électron tourne continuellement sur lui-même dans un sens ou dans un autre, il induit un champ magnétique dont la direction dépend du sens de rotation.



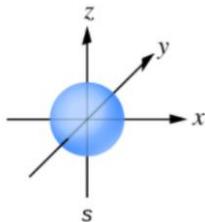
Le nombre quantique de spin détermine l'état de spin d'un électron et chaque orbitale atomique peut contenir un électron à l'état de spin *up* $m_s = +\frac{1}{2}$, représenté dans la case quantique par une flèche vers le haut \uparrow et un deuxième électron à l'état de spin *down* $m_s = -\frac{1}{2}$, représenté par une flèche vers le bas \downarrow .

Un électron est donc parfaitement décrit par les quatre nombres quantiques (n , l , m , s), plus précisément une valeur de chaque nombre quantique.

IV.5 Formes des orbitales atomiques :

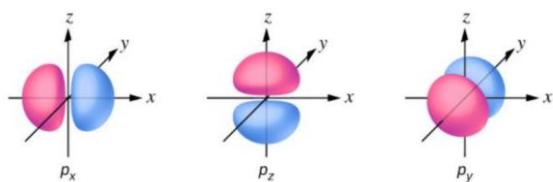
a) Orbitale s : l=0

Pour $l=0$, $m=0$ il y'a donc une orientation pour l'orbitale de type s représentée par une case quantique



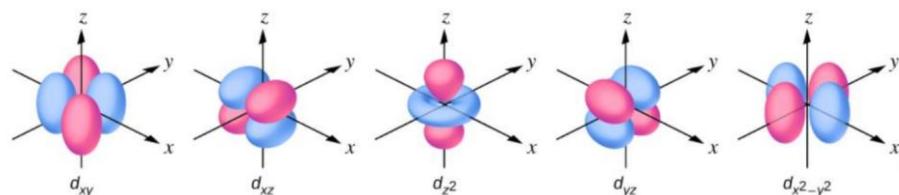
b) Orbitale p :

Pour $l=1$, les valeurs possibles de m sont -1, 0, 1 : les trois orbitales sont représentées par p_x, p_y, p_z et par trois cases quantiques



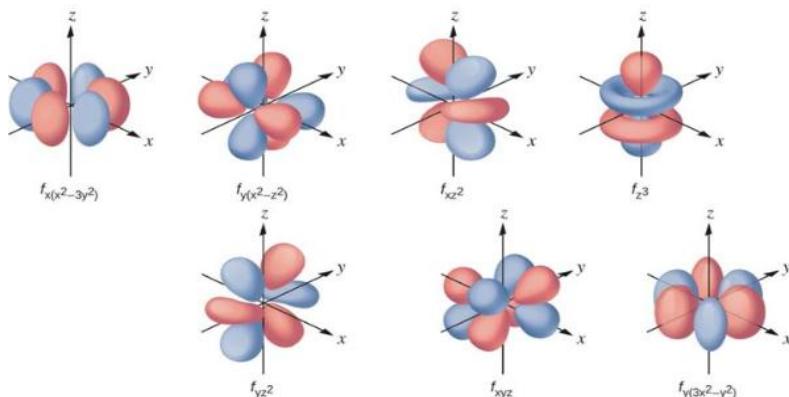
c) Orbitale d :

Pour $l=2$ les valeurs possibles de m sont -2, -1, 0, 1, 2 : les cinq orbitales sont représentées par cinq cases quantiques



a) Orbitale f :

Pour $l=3$ les valeurs possibles de m sont -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 : les sept orbitales sont représentées par sept cases quantiques



Remarque :

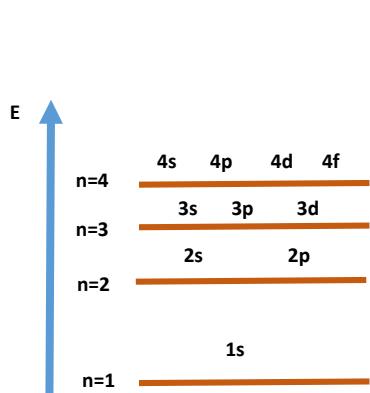
- En général, une couche n contient n sous couches.
- Le nombre d'orbitales dans une couche est n^2
- Le nombre d'orbitales dans une sous couche est $2l + 1$
- Les orbitales appartenant à une même sous couche sont de forme similaire mais se diffèrentient par leur orientation.

Exemples : combinaisons des nombres quantiques jusqu'à $n=4$

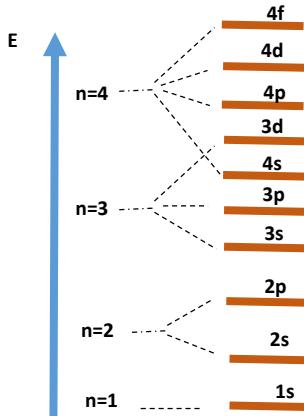
n	l	m	orbitale	Nombre d'orbitales Dans la sous couche	Cases quantiques	Nombres d'électrons Dans la sous couche
1	0	0	1s	1		2
2	0	0	2s	1		2
	1	-1, 0, +1	2p	3		6
3	0	0	3s	1		2
	1	-1, 0, +1	3p	3		6
	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5		10
4	0	0	4s	1		2
	1	-1, 0, +1	4p	3		6
	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5		10
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7		14

- Dans le cas des hydrogénoides seules les interactions noyau-électron existent, l'énergie E ne dépend que du nombre quantique principal n . par conséquent, toutes les orbitales atomiques d'un même niveau n ont la même énergie. Les niveaux d'énergie d'un même niveau sont dit **dégénérés**.
- Dans le cas des atomes poly électroniques, des interactions électron-électron existent. L'énergie E dépend alors des trois nombres quantiques n , l , m . les orbitales

atomiques d'un même niveau n'ont plus la même énergie, on dit qu'il y'a **levée de dégénérescence**



Hydrogénoid : niveaux d'énergies dégénérées



Atomes polyélectroniques : levée de dégénérescence

IV.6 Configuration électronique des éléments

La configuration électronique indique la répartition des électrons au sein des orbitales atomiques. Pour cela il faut respecter les trois règles de remplissage suivantes :

a) Règle de Klechkowsky :

Pour obtenir la structure électronique d'un atome dans son état fondamental on place les électrons sur les niveaux les plus bas possibles en énergie.

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n+l)$
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n+l)$, la sous-couche avec la plus petite valeur de n a l'énergie la plus basse.

Exemple : comparaison entre les orbitales 4s et 3d

$$E_{4s} : n + l = 4 + 0 = 4$$

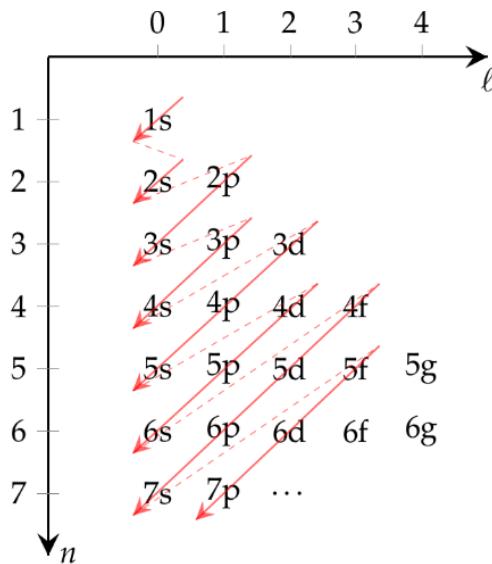
$$E_{3d} : n + l = 3 + 2 = 5$$

$$E_{3d} > E_{4s}$$

En conséquent, les sous couches à remplir se succèdent selon, l'ordre suivant :

$1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d-7p$. Le nombre d'électrons étant indiqué sous forme d'exposant ($2p^6$: indique que 6 électrons occupent l'orbitale 2p).

Cette suite peut être retrouvée par le schéma mnémotechnique ci-dessous, ou avec une écriture simplifiée de type ns ($n - 2$) f ($n - 1$) d np :



b) Principe d'exclusion de Pauli

Le principe énonce que deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Par conséquent, une orbitale atomique ne peut contenir au maximum que deux électrons dont les spins sont antiparallèles.

Exemple :



1 orbitale contenant 1 e^-



1 orbitale atomique contenant 2 e^-

- Un électron seul dans une case est dit : électron **célibataire** ou **non apparié**
- Une orbitale vide correspond à une lacune électronique.
- Deux électrons dans une orbitale atomique sont dit : électrons **appariés** ou **antiparallèles**.

c) Règle de Hund

La configuration électronique à l'état fondamental des électrons de la dernière sous couche est obtenue en plaçant un maximum d'électrons de même spin (spins parallèles) dans des orbitales différentes, avant d'apparier des électrons de spin antiparallèles.

Exemple :

${}^{16}_8O : 1s^2$

$2s^2$

$2p^4$



Correcte



Incorrecte

IV.7 Irrégularité de remplissage (exception à la règle de Klechkowsky) :

Les irrégularités de remplissage concernent les éléments dont la sous couche (n-1) d et (n-2) f sont en cours de remplissage. Les orbitales d et s sont très proches, un électron de l'orbitale s peut passer dans l'orbitale de type d, de façon à la remplir totalement ou à moitié afin d'augmenter sa stabilité. Ceci s'applique principalement aux configurations suivantes :

- La configuration $ns^2(n-1)d^4$ devient $ns^1(n-1)d^5$
- La configuration $ns^2(n-1)d^9$ devient $ns^1(n-1)d^{10}$

Exemple :

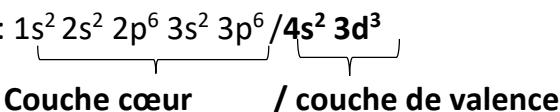
^{29}Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ remplacé par $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

^{24}Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ remplacé par $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

IV.8 Ecriture abrégée de la configuration électronique

Dans la lecture de la configuration électronique d'un élément, les niveaux d'énergie **complets** (couche cœur) contiennent les **électrons de cœur**. Ils sont dits niveaux passifs car les électrons de cœur ne participent pas à la création des liaisons chimiques. Les niveaux d'énergie **incomplets** (couche de valence) contiennent les **électrons de valence**. Ce sont des **niveaux actifs**. Car ils sont impliqués dans la formation des liaisons.

La couche de valence est la dernière couche (la plus grande valeur de n).

Exemple : ^{23}V : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^3$


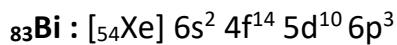
Remarque : Les électrons des couches complètes d^{10} et f^{14} sont souvent considérés comme électrons de cœur et ne sont pas décomptés comme électrons de valence.

Il existe une forme d'écriture de la configuration électronique dite **abrégée** qui consiste à remplacer les niveaux d'énergie complets (couche cœur) par le symbole du **gaz rare** de la période précédente : **Gaz rare + couche externe (valence)**

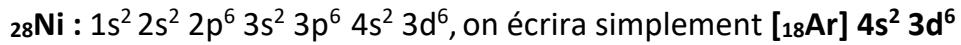
Le tableau suivant récapitule les gaz rares :

Gaz rare	Symbole	Numéro atomique	configuration	Z de l'élément
Hélium	He	2	$1s^2$	$2 < Z < 10$
Néon	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$10 < Z < 18$
Argon	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$18 < Z < 36$
Krypton	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	$36 < Z < 54$
Xénon	Xe	54	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	$54 < Z < 86$
Radon	Rn	86	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$Z > 86$

Exemple:



au lieu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$



IV.9 Atome poly électronique en mécanique ondulatoire

La résolution analytique de l'équation de Schrodinger dans le cas des atomes polyélectronique n'est pas possible. Le physicien Slater propose un ensemble de règles qui permettent de construire des approximations analytiques simples de l'orbitale atomique pour chaque électron dans un atome.

Cette méthode consiste à calculer la charge nucléaire effective perçue par chaque électron i notée Z^* , en tenant compte de la charge du noyau et de l'effet écran des autres électrons.

On considère l'attraction entre les Z protons du noyau et l'électron i , cette attraction est perturbée par des électrons situés entre le noyau et cet électron (Répulsion électron-électron). On dit que ces électrons forment un écran. La charge nucléaire réelle Z est alors remplacée par une charge nucléaire effective Z^* tel que :

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij} ; \text{ Où } \sigma_{ij} \text{ représente la constante d'écran}$$

- Pour calculer la charge effective il est nécessaire d'écrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes de Slater suivant :
[1s] ; [2s, 2p] ; [3s, 3p] ; [2d] ; [4s, 4p] ; [4d] ; [4f] ; [5s, 5p] ; [5d] ; [5f] ...
- Choisir l'électron i pour lequel on effectue le calcul de la charge effective.
- Les contributions des autres électrons j à l'effet écran est déterminé par les règles suivantes :
 - Chaque électron j du même groupe que l'électron i considéré exerce un effet écran de 0,35 à l'exception du groupe 1s pour lequel la constante d'écran est de 0,31.
 - Un électron i d'un groupe ns np subit un écran de 0,85 par chaque électron j se situant au niveau inférieur (n-1) et un écran de 1,00 par chaque électron de groupe plus interne (n-2, n-3, ...).
 - Si l'électron i étudié appartient à un groupe (nd) ou (nf), Les électrons j de tous les groupes inférieurs (n), ($n - 1$), ($n - 2$), ($n - 3$) ... ont des constantes d'écran : $\sigma_{ij} = 1$
 - Pour les électrons j se situant aux groupes supérieurs la constante d'écran : $\sigma_{ij} = 0$

Les constantes d'écran σ_{ij} sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Electron i	Electron j						
	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0,31	0	0	0	0	0	0
2s2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0
3s3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0	0
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0
4d	1	1	1	1	1	0,35	0
4f	1	1	1	1	1	1	0,35

Exemple :

Charge effective de l'électron 4s du zinc :

$_{30}\text{Zn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$, on réécrit selon les groupes de Slater :

$(1s^2)$, $(2s^2 2p^6)$, $(3s^2 3p^6)$, $(3d^{10})$, $(4s^2)$

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij}$$

1 électron 4s : $\sigma_{ij} = 0,35$

10 électrons 3d : $\sigma_{ij} = 0,85$

8 électrons 3s3p : $\sigma_{ij} = 0,85$

8 électrons 2s2p : $\sigma_{ij} = 1$

2 électrons 1s : $\sigma_{ij} = 1$

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij} = 30 - [(0,35 \cdot 1) + (0,85 \cdot 10) + (0,85 \cdot 8) + (1 \cdot 8) + (1 \cdot 2)]$$

$$Z^* = 30 - 25,65$$

$$Z^* = 4,35$$

Charge effective perçue de l'électron 3d du zinc :

$_{30}\text{Zn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$, on réécrit selon les groupes de Slater :

$(1s^2)$, $(2s^2 2p^6)$, $(3s^2 3p^6)$, $(3d^{10})$, $(4s^2)$

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij}$$

2 électrons 4s : $\sigma_{ij} = 0$

9 électrons 3d : $\sigma_{ij} = 0,35$

8 électrons 3s3p : $\sigma_{ij} = 1$

8 électrons 2s2p : $\sigma_{ij} = 1$

2 électrons 1s : $\sigma_{ij} = 1$

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ij} = 30 - [(0,35 \cdot 9) + (1 \cdot 8) + (1 \cdot 8) + (1 \cdot 2)]$$

$$= 30 - [(0,35 \cdot 9) + (1 \cdot 18)]$$

$$Z^* = 30 - 21,15$$

$$Z^* = 8,85$$

Selon Slater, il est possible d'estimer l'énergie d'un électron sur une orbitale ou le rayon d'un atome polyélectronique en adaptant simplement les formules des ions hydrogénoides. On détermine pour l'électron qui nous intéresse la charge effective perçue du noyau, qui correspond à la charge du noyau moins une constante d'écrantage sur aux électrons inférieurs.

❖ Calcul du rayon :

Pour un hydrogénoid : $r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$, avec $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

Pour un atome polyélectronique : $r_n = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$

Avec :

$$n^* = 1 \quad \text{pour } n = 1$$

$$n^* = 2 \quad \text{pour } n = 2$$

$$n^* = 3 \quad \text{pour } n = 3$$

$$n^* = 3,7 \quad \text{pour } n = 4$$

$$n^* = 4 \quad \text{pour } n = 5$$

$$n^* = 4,2 \quad \text{pour } n = 6$$

❖ **Calcul de l'énergie d'un électron :**

Pour un hydrogénoid : $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$

Pour un atome poly électronique chaque électron contribue par : $E_{n_i} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n_i^{*2}}$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron : $E = \sum E_i$