

## Chapitre 2 : Structure électronique des atomes

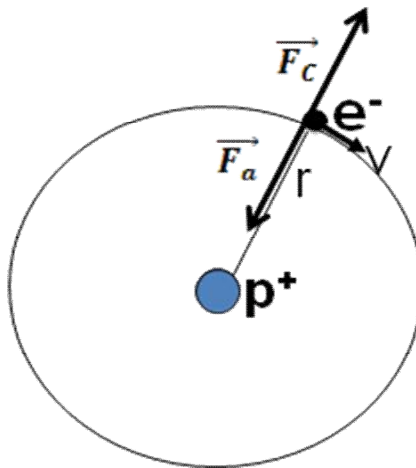
### I. Modèles de la structure atomique

#### I.1. Modèle de Rutherford

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons. La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $F_a$  par les forces centrifuges  $F_c$  dues à la rotation des électrons autour du noyau.

##### I.1.1. Application du modèle à l'atome de l'hydrogène

L'atome d'hydrogène H comporte un électron ( $-e$ ) et un proton ( $+e$ ) constituant ainsi un système isolé. Rutherford a supposé que l'électron décrit une trajectoire circulaire autour du noyau.



Les lois de la mécanique classique permettent de calculer l'énergie totale de l'électron sur cette trajectoire :  $E_T = E_c + E_p$

$E_T$  : Energie totale,  $E_c$  : Energie cinétique,  $E_p$  : Energie potentielle

✧ *Calcul de l'énergie cinétique  $E_c$  :*

$$E_c = \frac{1}{2} m_e V^2$$

Où  $m_e$  : la masse de l'électron,  $V$  : la vitesse de l'électron.

Sur son orbite, l'électron est soumis à deux forces (la force gravitationnelle étant négligeable) :

► Une force d'attraction électrostatique :

$$\overrightarrow{F_a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

► Une force centrifuge :

$$\overrightarrow{F_c} = \frac{m_e V^2}{r}$$

Les deux forces sont radiales et de directions opposées. Donc l'équilibre de l'électron sur sa trajectoire se traduit par :

$$\overrightarrow{F_c} = \overrightarrow{F_a} \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e V^2}{r} \Rightarrow V^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e r}$$

D'où :

$$E_c = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

✱ **Calcul de l'énergie potentielle  $E_p$  :**

L'énergie potentielle  $E_p$  est due à la position de l'électron dans le champ électrique du noyau.

$$E_p = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Donc l'énergie totale de l'électron est :

$$E_T = E_p + E_c = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Cette énergie est négative. Donc le système est d'autant plus stable que son énergie est grande en valeur absolue. Par ailleurs, cette énergie est une fonction de  $r$ . ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale.

### I.1.2. Insuffisance du modèle de Rutherford

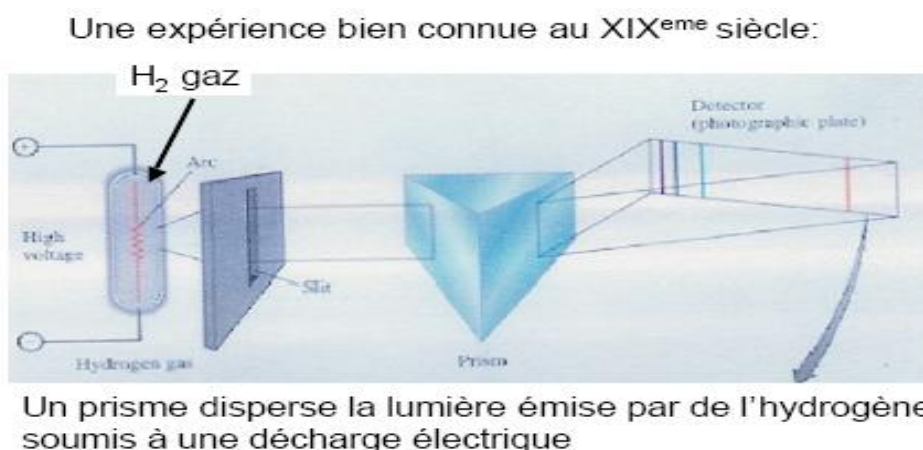
Ce modèle ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique. Par contre, il présente des inconvénients :

✱ La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau, ce qui ne se produit jamais.

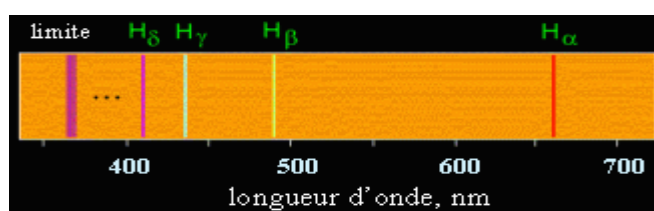
✱ Ce modèle ne permet pas d'interpréter le spectre d'absorption et d'émission de l'hydrogène, il prévoit que l'énergie lumineuse émise varie de façon continue, mais le spectre de l'hydrogène est discontinu, dans le domaine de la lumière visible, ce spectre est constitué de 4 raies (410, 434, 486 et 656nm):

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience ci dessous.

### I.1.3. Spectre d'émission de l'hydrogène



Si on provoque une décharge électrique dans une atmosphère raréfiée d'hydrogène, on observe l'émission d'une lumière pourpre. Cette lumière analysée au spectrographe peut être séparée en un certain nombre de fréquences monochromatiques. Chacune de ces fréquences donne sur la plaque photographique une image de la fente d'entrée qui apparaît sous forme d'une raie. Ces raies ont l'avantage d'être naturellement groupées en séries; ce qui a facilité leur analyse. Quand on analyse la plaque, elle porte quatre raies situées dans le domaine du visible.



Le premier travail est de chercher une formule empirique. Balmer (1885) établit la relation suivante :

$$\sigma = 1/\lambda = R_H (1/2^2 - 1/m^2)$$

$R_H$  : constante de Rydberg =  $109677,6 \text{ cm}^{-1}$

$m$  : entier naturel  $m = 3, 4, 5 \dots$

$\sigma$  : nombre d'onde

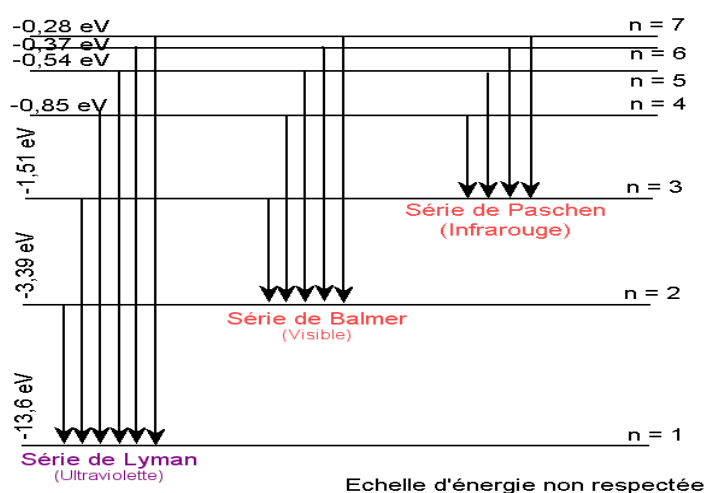
**Formule de Ritz :**

En changeant les conditions de travail, on obtient d'autres séries de raies :

Découverte de la série	Nom de la série	Niveau final n	Raie limite
1 885	Balmer	2	364,3 nm
1 906	Lyman	1	91
1 908	Paschen	3	820
1 922	Brackett	4	1 460

Ritz a généralisé la formule de Balmer :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m > n$$



## I.2. Modèle de Bohr

### I.2.1. Présentation

En s'inspirant des idées de Rutherford et de la théorie de quanta de Planck, Bohr a fait le rapprochement entre la discontinuité observée dans le spectre de l'atome de l'hydrogène et la structure atomique. Il propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m_e$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$ .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie; on les appelle "orbites stationnaires".
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

► Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique), il est quantifié :

$$m_e V r = n \frac{h}{2\pi}$$

$h$  : constante de Planck et  $n$  : entier naturel.

### I.2.2. Application : Atome de l'hydrogène = Atome de Bohr

Bohr a conservé le modèle planétaire de Rutherford disant que les électrons gravitent autour du noyau sur des trajectoires circulaires. Donc le calcul de l'énergie totale de l'électron est la même dans les deux modèles, on obtient :

$$E_T = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Ici interviennent les postulats de Bohr :

\* condition de la quantification du moment angulaire :

$$|\vec{L}| = |\vec{r} \wedge \vec{p}| = |\vec{r} \wedge m_e \vec{V}| = r m_e V \sin(\vec{r}, \vec{v})$$

$$\text{Or, } (\vec{r}, \vec{v}) = \frac{\pi}{2} \text{ et } \sin(\vec{r}, \vec{v}) = 1 \Rightarrow |\vec{L}| = r m_e V$$

Postulat de Bohr : Quantification du moment cinétique orbital

$$m_e V r = n \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

$h$  : constante de Planck =  $6,662 \cdot 10^{-34}$  Js

$n$  : entier qui permet la quantification du moment cinétique orbital de l'électron. Il est appelé nombre quantique principal et prend les valeurs entières de 1,2,3... $\infty$

\* Considérons maintenant l'égalité des deux forces centrifuge et d'attraction :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e V^2}{r} \quad (2)$$

Des deux expressions (1) et (2), on tire  $r$  :

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2$$

$r_n$  est appelé rayon de l'orbite de Bohr de rang  $n$ ,  $r_n$  peut être mis sous la forme :  $r_n = a_0 n^2$  avec  $a_0$  représente le rayon de la première l'orbite de Bohr ( $n = 1$ ) :

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,5291 \text{ \AA}$$

En portant l'expression de  $r_n$  dans celle de l'énergie totale, on obtient :

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

En dépend de  $n$ , donc elle est discontinue ou quantifiée.

Dans le S.I

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{ (J)} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

L'état fondamental de l'atome est l'état de plus basse énergie, il correspond donc à  $n=1$  ( $E_{n=1} = -13,6 \text{ eV}$ ), les états excités correspondent à  $n>1$ . Pour  $n \rightarrow \infty$ , l'électron n'appartient plus à l'atome. On parle d'énergie d'ionisation.

### I.2.3. Spectre de rayonnement de l'atome d'hydrogène

Le passage de l'électron d'un niveau  $n_1$  à un niveau  $n_2$  s'accompagne d'une variation de l'énergie de l'atome ;

Si  $n_2 > n_1$ , l'atome absorbe de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$

Si  $n_2 < n_1$ , l'atome émet de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$

Et dans les deux cas :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Mais la fréquence de la lumière absorbée ou émise est liée la variation de l'énergie. D'après la relation de Planck et d'Einstein, on a :

$$|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre d'onde  $\sigma = 1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , on obtient la formule de Ritz :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \varepsilon_0^2 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

On reconnaît là la formule donnant les spectres de l'atome d'hydrogène où  $R_H$  est la constante de Rydberg pour l'atome de l'hydrogène :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \varepsilon_0^2 c}$$

$R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$  contre  $109678 \text{ cm}^{-1}$  expérimentalement. Cet excellent accord entre la théorie et l'expérience constitue un très grand succès pour la théorie de Bohr appliquée à l'atome de l'hydrogène.

Cette relation de Ritz permet de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

\* Série de Lyman :  $n_1 = 1$  et  $n_2 > 1$  ( $n_2 = 2, 3, \dots, \infty$ )

\* Série de Balmer :  $n_1 = 2$  et  $n_2 > 2$  ( $n_2 = 3, 4, \dots, \infty$ )

\* Série de Paschen :  $n_1 = 3$  et  $n_2 > 3$  ( $n_2 = 4, 5, \dots, \infty$ )

\* Série de Brachett :  $n_1 = 4$  et  $n_2 > 4$  ( $n_2 = 5, 6, \dots, \infty$ )

\* Série de Pfund :  $n_1 = 5$  et  $n_2 > 5$  ( $n_2 = 6, 7, \dots, \infty$ )

#### I.2.4. Application de la théorie de Bohr aux hydrogènoïdes

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple :  $\text{He} (Z=2) \longrightarrow \text{He}^+ (1e^- \text{ et } 2p)$

$\text{Li} (Z=3) \longrightarrow \text{Li}^{2+} (1e^- \text{ et } 3p)$

$\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$  sont des ions. Leurs énergie totale s'écrit :

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

$E_1 = -13,6 \text{ eV}$ , l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang  $n$  d'un ion hydrogènoïde est :

$$r_n = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2} \frac{n^2}{Z} \text{ ou encore } r = r_1 \frac{n^2}{Z}$$

avec  $r_1 = 0,529 \text{ \AA}$ , étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

### I.2.5. Insuffisance de la théorie de Bohr

Lorsqu'on place l'atome de l'hydrogène excité dans un champ magnétique, de nouvelles raies non prévues par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre. Pour interpréter ce phénomène, Sommerfeld remplaça les orbites circulaires par des orbites elliptiques. Ceci amène à l'introduction d'un nombre quantique secondaire, appelé  $l$ , lié au nombre quantique principal  $n$  par la relation  $l \leq n-1$ .

Toutefois, le modèle de Bohr, Sommerfeld ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la théorie fondamentale de la physique atomique formulée par De Broglie, Heisenberg et Schrödinger : c'est la mécanique quantique (ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

## II. Principes généraux de la mécanique quantique

### II.1. Dualité onde-corpuscule

Depuis la découverte de photon par Einstein, la dualité Onde-Corpuscule fut établie pour les radiations lumineuses. En 1924, De Broglie émit l'hypothèse que cette dualité devait être extensible à la matière. Il associe à toute particule en mouvement une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

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

Avec :  $m$  est la masse de la particule et  $V$  est sa vitesse.

Cette relation traduit le double aspect de la matière : ondulatoire ( $\lambda$ ) et corpusculaire ( $mv$  : quantité de mouvement)

### II.2. Principe d'Heisenberg

Si en mécanique classique, il est possible de déterminer simultanément la vitesse et la position d'une particule en mouvement, ceci n'est pas possible en mécanique ondulatoire.

Si la position de la particule sur l'axe des  $x$  est déterminée avec une incertitude  $\Delta x$ , la composante  $p_x$  de sa quantité de mouvement  $p$  est donnée avec une incertitude  $\Delta p_x$  telle que :

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

Cette relation établie par Heisenberg est connu sous le nom de principe d'incertitude, elle justifie l'utilisation de fonctions d'onde pour décrire la structure électronique de l'atome.

### II.3. Fonctions d'onde

A toute particule se trouvant à l'instant  $t$  au point  $M$  de coordonnées  $(x,y,z)$ , on associe une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$  qui est une fonction réelle, complexe, positive, négative ou nulle, dont le carré de son module ( $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ ) représente la probabilité de présence de la particule dans un élément de volume  $dV = dx.dy.dz$  :

$$dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$$

La probabilité de trouver l'électron dans un volume  $V$  est évidemment 1 :

$$P = \int dP = \iiint_{\text{tout l'espace}} \Psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

On dit que la fonction d'onde est normée.

En mécanique quantique, la notion de la trajectoire n'existe plus pour l'électron. Elle est ainsi remplacée par la notion de probabilité de présence.

Cela amène à abandonner la notion de trajectoire (orbite) précise de l'électron autour du noyau et de la substituer par la notion d'orbitale atomique (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\Psi$ , où la particule a une probabilité de présence  $dP$ .

### II.4. Equation de Schrödinger

Les fonctions d'ondes, associés aux électrons, ne sont pas déterminées expérimentalement mais peuvent être calculées. Elles sont les solutions d'une équation différentielle, appelée équation de Schrödinger :  $H\Psi = E\Psi$

Avec,  $\Psi$  : Fonction d'onde,  $E$  : Energie propre

$H$  : opérateur Hamiltonien :

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V$$

Et  $\Delta$  est Le laplacien :  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$V$  : Energie potentielle

$m$  : Masse de l'électron

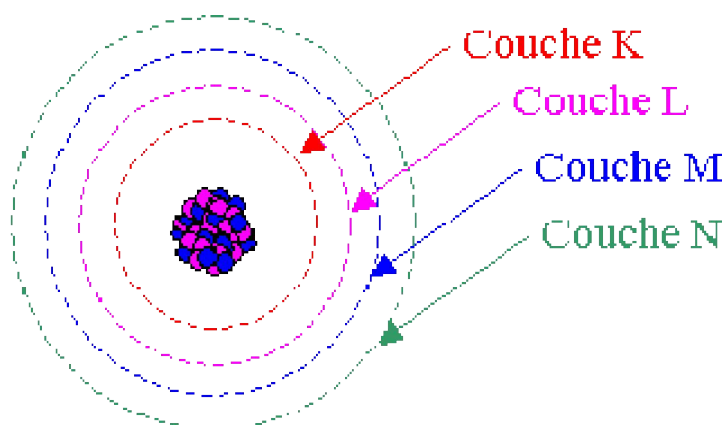
$\hbar$  : Constante de Planck

La fonction d'onde  $\Psi(r)$ , solution de l'équation de Schrödinger, est aussi appelée fonction propre. C'est une fonction mathématique qui définit la région propre. C'est une fonction mathématique qui définit la région de l'espace dans laquelle évolue l'électron autour du noyau (OA). Chaque fonction d'onde est caractérisée par 3 paramètres  $n$ ,  $l$  et  $m$ , appelés nombre quantiques.

## II.5. Nombres quantiques

### II.5.1. Nombre quantique principal

C'est un entier positif et différent de 0. Il définit le niveau d'énergie ou la couche électronique. Il est d'usage de désigner ces couches par les lettres K, L, M, N (voir figure ci-dessous) lorsque  $n$  prend respectivement les valeurs 1,2,3,4,.....



### II.5.2. Nombre quantique secondaire ou azimutal $l$

C'est un entier positif ou nul. Il définit la sous-couche électronique et la symétrie de cette sous couche : c'est un entier tel que :  $0 \leq l \leq n-1$ . Lorsque  $l$  prend les valeurs 0, 1, 2 ou 3, l'électron se trouve respectivement dans la sous-couche s (sharp, symétrie sphérique), sous couche p (principal, symétrie axial), sous couche d (diffuse) et la sous couche f (fundamental). Une couche électronique, définie par  $n$ , contient  $n$  sous couches.

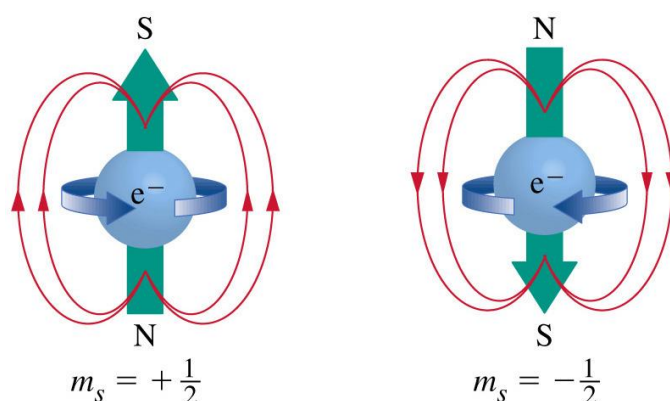
### II.5.3. Nombre quantique magnétique

C'est un entier négatif nul ou positif. Il définit l'orbitale atomique (OA) ou la case quantique (représentée par un carré). Il est entier tel que :  $-l \leq m \leq +l$ , soit  $(2l+1)$  valeurs différentes pour chaque valeur de  $l$ . Il détermine l'orientation du domaine de l'espace où l'électron est en mouvement. Chaque sous couche électronique, définie par  $l$ , contient  $(2l+1)$  OA.

Ainsi, à chaque état  $(n,l,m_l)$  du système correspond une fonction d'onde  $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$  appelé orbitale atomique qui définit la distribution spatiale de la charge électrique de l'électron autour du noyau.

### II.5.4. Nombre quantique de spin

Pour décrire les OA, les trois nombres quantiques  $(n,l,m)$  sont suffisants. Cependant pour quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron, on lui attribue un quatrième nombre quantique de spin  $m_s$  (ou  $s$ ). Celui-ci ne peut prendre que deux valeurs :  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Ainsi, l'état d'un électron est caractérisé par les quatre nombres quantiques  $n, l, m$  et  $m_s$ .



### III. Structure électronique des atomes

L'équation  $H \Psi = E \Psi$  ne peut être résolue exactement que si le terme de répulsion disparaît. C'est le cas des atomes monoélectroniques (un seul électron) : hydrogène et hydrogénoïdes

Pour tous les autres atomes (polyélectroniques) la résolution ne peut se faire que de manière approchée.

#### III.1. Atome d'hydrogène en mécanique quantique

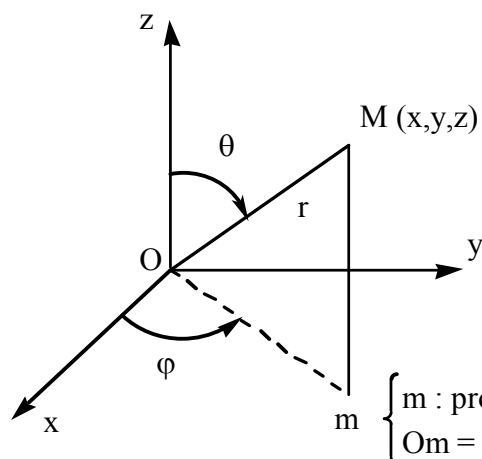
L'atome d'hydrogène étant uniquement constitué d'un proton et d'un électron, le système étudié se limite à l'interaction entre ces deux charges distantes l'une de l'autre d'une longueur  $r$ . Son énergie potentielle  $V(r)$  est donnée par :

$$V(r) = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes s'écrit alors :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{8 \pi^2 m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \right) \Psi = E \Psi(x, y, z)$$

Pour résoudre cette équation, il est préférable de passer en coordonnées sphériques  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ , le proton est placé à l'origine du référentiel de l'électron au point M de coordonnées :



$$\begin{cases} x = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ y = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ z = r \cdot \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} r \in [0, \infty[ \\ \theta \in [0, \Pi] \text{ (co-latitude)} \\ \varphi \in [0, 2 \Pi] \text{ (longitude)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m : \text{projeté orthogonal de M dans le plan [xOy] (plan équatorial)} \\ Om = r \cdot \sin \theta \end{cases}$$

La relation précédente devient alors :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m r^2 \sin\theta} \left[ \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = E \Psi(x, y, z)$$

avec :  $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,m}(\theta) \times \phi_m(\varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$  : partie radiale

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  : partie angulaire

On voit que  $\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi)$  peut se mettre sous la forme d'un produit.

## III.2. Atomes à plusieurs électrons

### III.2.1. Equation de Schrödinger

Le traitement de l'atome (ou l'ion) renfermant N électrons est beaucoup plus complexe que dans le cas de l'atome de l'hydrogène. En effet, dans l'expression de l'énergie potentielle du système, on aura des termes négatifs du à l'attraction du noyau-électrons et d'autres termes positifs du à la répulsion des électrons. C'est la présence de ces termes qui complique le problème.

Prenons le cas de l'atome d'hélium à 2 électrons : en considérant que le noyau est fixe, notons  $r_1$  et  $r_2$  et  $r_{12}$  les distances des 2 électrons au noyau et la distance entre ces 2 électrons.

L'énergie potentielle du système à 3 charges est égale à :

$$V = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

L'énergie cinétique sera la somme des énergies cinétiques des 2 électrons :

$$E_c = \frac{1}{2m} (P_1^2 + P_2^2)$$

On en déduit l'Hamiltonien H de l'atome d'He :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les laplaciens des 2 électrons.

L'équation de Schrödinger s'écrit :  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , dans cet expression  $\Psi$  dépend des coordonnées des 2 électrons  $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  que l'on écrit plus simplement  $\Psi = \Psi_{(1,2)}$

La résolution mathématique d'un tel problème est impossible et l'on doit faire appel à des approximations.

### III.2.2. Résolution approchée :

La première hypothèse que nous avons utilisée, consiste à considérer le noyau comme immobile : c'est l'approximation Born-Oppenheimer.

La deuxième hypothèse consiste à se ramener à un résultat comme celui des hydrogéoïdes.

Raisonnons sur l'atome de l'He : chaque électron est soumis à une force attractive de la part du noyau de charge  $+2e$  et à une force de répulsion de la part de l'autre électron de charge  $-e$ . on peut remplacer ces forces par une force unique due à l'attraction du noyau sur l'électron mais la charge du noyau était une charge fictive  $2-\sigma$ .

On appelle  $\sigma$  constante d'écran.

Moyennant cette approximation, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2-\sigma_1}{r_1} + \frac{2-\sigma_2}{r_2}\right)$$

Ici  $\sigma_1 = \sigma_2$  constante d'écran relatives aux deux électrons.  $\hat{H}$  est la somme de 2 termes :

L'Hamiltonien 1 ne dépend que de l'électron 1 et l'Hamiltonien 2 ne dépend que de l'électron 2

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{(2-\sigma_1)}{r_1} \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{(2-\sigma_1)}{r_2}$$

On a donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{et} \quad (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi = E\Psi(1,2)$$

Ceci conduit à poser  $\Psi(1,2) = \varphi(1)\varphi(2)$

c'est-à-dire que la fonction d'onde  $\Psi(1,2)$  apparait comme le produit  $\varphi(1)$  d'une fonction qui ne dépend que de l'électron 1 par  $\varphi(2)$  qui ne dépend que de l'électron 2.

En posant pour les énergies  $E = E_1 + E_2$ , on obtient facilement :

$$\hat{H}_1\varphi_1 = E_1\varphi_1 \text{ et } \hat{H}_2\varphi_2 = E_2\varphi_2$$

Nous sommes ramenées à la résolution du problème hydrogénoïde.

D'une façon générale, pour un atome, de numéro atomique  $Z$ , la simplification consiste à dire que le potentiel auquel est soumis chaque électron est de type :

$$-\frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ avec } Z^* = Z - \sigma$$

$Z^*$  s'appelle la charge nucléaire fictive,  $\sigma$  est la constante d'écran de l'électron.

Cette approximation permet de ramener la résolution (mathématiquement impossible) de l'équation de Schrödinger polyélectronique. La résolution de  $N$  (nombre d'électron) équation de Schrödinger monoélectronique de type hydrogénoïde :

Pour l'électron  $i$  :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\varphi(i) = E_i\varphi(i) \text{ avec } Z^* = Z - \sigma_i$$

La fonction d'onde s'écrit  $\Psi(1,2,\dots,i,\dots,N) = \varphi(1) \varphi(2) \dots \varphi(i) \dots \varphi(N)$

L'énergie totale est  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots E_N$

On peut même donner la valeur de l'énergie  $E_i$  du  $i^{\text{eme}}$  électron.

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

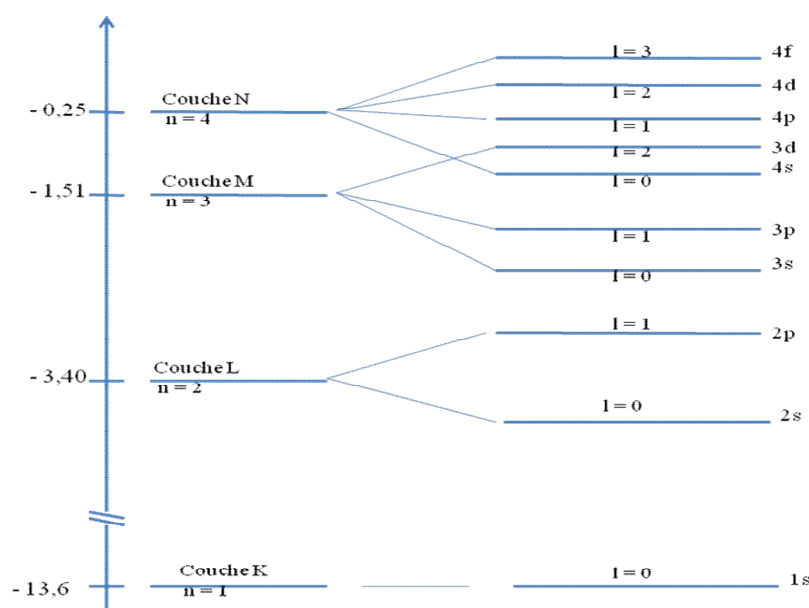
Le calcul montre que l'énergie ne dépend pas seulement du nombre quantique  $n$  de l'électron envisagé, mais aussi de son nombre quantique secondaire  $l$ .

De sorte que pour tout électron de nombre quantique  $n, l$ , l'énergie est donnée par :

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

On constate que, par rapport au niveau de l'atome d'hydrogénoïde d'énergie  $E_n = -13,6.Z^2/n^2$ , il apparait des sous niveau d'énergie  $E_{n,l}$ . Alors que pour  $n = 2$ , par exemple, on aurait  $n^2 = 4$  état donc 4 O.A. de même énergie. On obtient dans le cas de l'atome à plusieurs électrons 4 O.A. mais dont les énergies sont différentes (sous niveaux) on aura l'O.A. 2s d'une part et les 3 O.A. 2p d'autres part. les 3 O.A. 2p auront même énergie, mais cette énergie sera différente de celle de l'O.A. 2s. On dit que la dégénérescence de l'énergie est partiellement levée.

C'est ainsi que les sous couches d'un même niveau  $n$  de ces atomes auront des énergies différentes, d'où le diagramme énergétique suivant :



### ✓ Constante d'écran

La constante d'écran est calculée à l'aide des règles empiriques de **Slater**.

L'effet d'écran  $\sigma_j$  sur l'électron j est la somme des effets d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  exercés sur l'électron j par tout autre électron i, en tenant compte de la situation de l'électron j.

Selon Slater les effets des autres électrons sont déterminés par les règles suivantes:

- Chaque électron au même groupe que l'électron j exerce un effet écran équivalent à 0,35 (charges électroniques), à l'exception du groupe 1s pour lequel l'écran d'un électron sur l'autre est 0,30.
- Un électron j d'un groupe ns np subit un écran de 0,85 par chaque électron de nombre quantique principal (n - 1), ainsi qu'un écran de 1,00 par chaque électron de nombre quantique principal inférieur.
- Un électron j d'un groupe nd ou nf subit un écran de 1,00 par chaque électron d'un groupe inférieur, soit avec une valeur inférieure de n, soit avec la même valeur de n que l'électron j et une valeur inférieure de l.

Type d'é	même groupe	groupes n-1	groupes < n-1
(1s)	0,30		
(ns,np)	0,35	0,85	1,00
(nd), (nf)	0,35	1,00	1,00

Ces règles empiriques sont applicables pour les premières périodes mais deviennent très aléatoires lorsque  $n > 4$ .

### III.2.3. Orbitales atomiques : O.A

On appelle orbitales atomiques (O.A) les fonctions propres de  $H\Psi = E\Psi$ , la résolution mathématique de  $H\Psi = E\Psi$  a conduit à poser  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$  étant d'ailleurs le produit d'une fonction de  $\theta$  par une fonction de  $\varphi$ .

Le calcul montre que :  $\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

La partie radiale de l'O.A ne dépend que de  $n$  et  $l$  et la partie angulaire de l'O.A ne dépend que de  $l$  et  $m$ .

Les deux parties de la fonction d'onde peuvent être normées séparément, en effet :

$$\int_{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Or en coordonnées sphériques :  $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\int_{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{\pi} |\sin\theta|^2 d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Les fonctions radiale et angulaire seront normées séparément si :

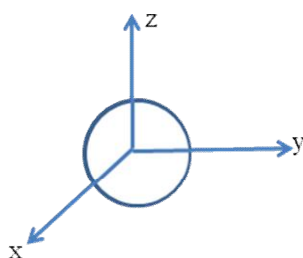
$$\int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad \text{Et} \quad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

Nous allons donner les expressions des O.A. de l'atome d'hydrogène en notant  $a_0$  le rayon de l'atome de Bohr ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ).

✖ Pour  $n = 1$

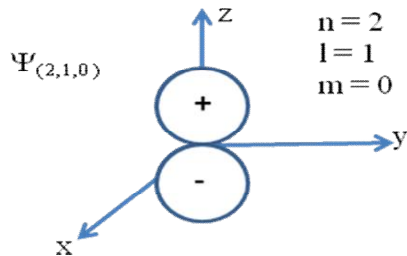
Seul l'état  $(1,0,0)$  est possible, il est décrit par la fonction d'onde  $\Psi_{(1,0,0)} = R_{1,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ , c'est une orbitale atomique  $1s$  dont la forme est sphérique. Son énergie :  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ .

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

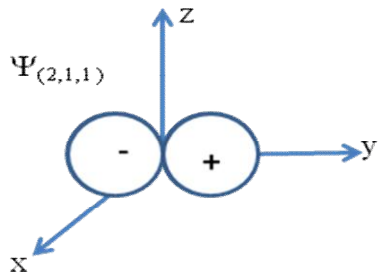


La forme de chaque O.A. est donnée par la représentation de sa partie angulaire :

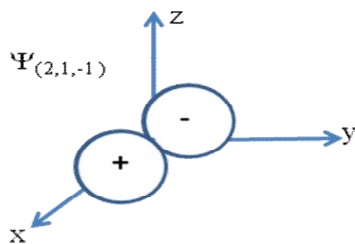
\* L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Oz, cette O.A. est :  $2P_z$  ( $n=2, l=1, z = \text{direction Oz}$ )



\* L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Oy, cette O.A. est :  $2P_y$



\* L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Ox, cette O.A. est :  $2P_x$



### III.2.4. Etude de la partie radiale $R(r)$

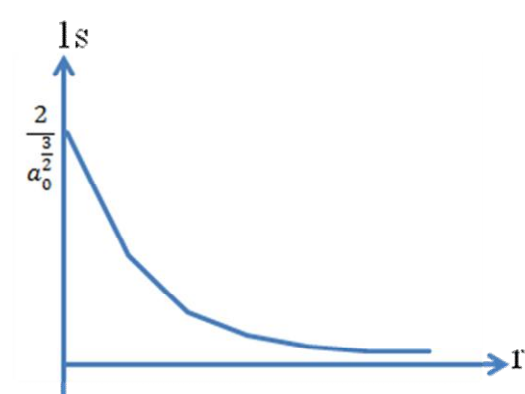
Nous allons limiter l'étude aux O.A.  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  de l'atome de l'hydrogène. Nous disons également que  $dP_r = R^2 r^2 dr$  indique la probabilité de présence de l'électron dans une direction  $(\theta, \phi)$  donnée, à une distance du noyau comprise entre  $r$  et  $r+dr$ .

- Etude de la partie radiale  $1s$  ( $R_{1,0}$ )

On peut écrire :

$$1s = \frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

C'est une fonction exponentielle décroissante.



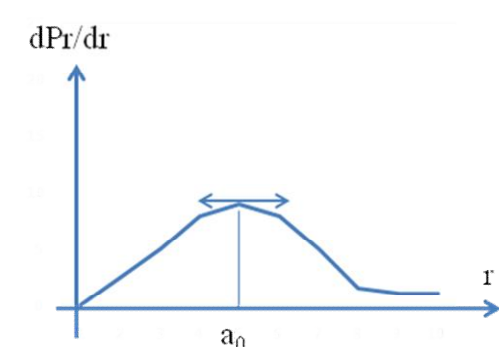
On peut également étudier  $dP/dr$

$$D(r) = \frac{dPr}{dr} = R^2 r^2 = \frac{4}{a_0^3} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) r^2$$

La probabilité de présence  $dPr$  passe par un maximum pour :

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{dPr}{dr} \right) = \frac{d^2 Pr}{dr^2} = 0$$

$$\frac{d^2 Pr}{dr^2} = \frac{4}{a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} \left( \frac{-2}{a_0} r^2 + 2r \right) = 0 \Rightarrow r = a_0$$



On constate que la notion de trajectoire de Bohr a disparu mais l'électron a une probabilité de maximale de se retrouver à la distance  $r = a_0$  du noyau avec  $a_0$  est le rayon de l'atome de Bohr.

### III.3. Configuration électroniques des atomes

Moyennant quelques approximations, on peut considérer que :

- L'état de chaque électron est défini par les quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ .
- La représentation des différentes OA est la même que celle de l'atome d'hydrogène.

On appelle configuration (ou structure) électronique d'un atome  ${}_Z X$ , la façon avec laquelle les  $Z$  électrons sont répartis dans les différentes OA.

Sous couche ns  $\rightarrow$  1 O.A (ns)

Sous couche np  $\rightarrow$  3 O.A ( np)

Sous couche nd  $\rightarrow$  5 O.A (nd)

Sous couche nf  $\rightarrow$  7 O.A (nf)

Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	1s <input type="checkbox"/>
2 (L)	0 (s)	0	2s	2s <input type="checkbox"/> 2p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	1 (p)	-1	3p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>y</sub>	
		1	2p <sub>z</sub>	
3 (M)	0 (s)	0	3s	<div> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> </div> <div> 3s      3p                      3d </div>
	1 (p)	-1	2p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>y</sub>	
		1	2p <sub>z</sub>	
	2 (d)	-2	3d <sub>xy</sub>	
		-1	3d <sub>yz</sub>	
		0	3d <sub>zx</sub>	
		1	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	
		2	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	

Le remplissage des cases quantiques par les électrons doit impérativement respecter les règles suivantes :

### a. Principe de stabilité

Les électrons d'un atome à l'état fondamental occupent les niveaux de plus basse énergie, ce qui confère à l'atome une énergie totale minimale.

### b. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques.

La conséquence pratique de ce principe est qu'une OA, définie par (n,l,m), ne peut accueillir au maximum que deux électrons de spins opposés.

Exemples :

${}_1\text{H} : 1s^1$  ☐  $\uparrow$  un électron célibataire

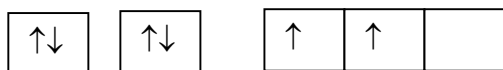
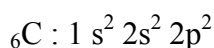
${}_2\text{He} : 1s^2$  ☐  $\uparrow\downarrow$  deux électrons appariés (doublet d'électrons)

Une couche électronique de rang  $n$  comprend  $n^2$  orbitales atomiques et contient au maximum  $2n^2$  électrons. Ainsi, la capacité d'accueil maximale des sous couches  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$  et  $nf$  est de 2, 6, 10 et 14 électrons, respectivement.

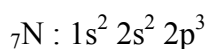
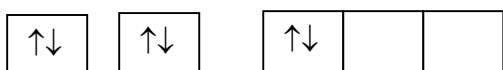
### c. Règle de Hund ou de la multiplicité maximale

Dans une sous couche comportant plusieurs OA (p,d,f), les électrons occupent le maximum de cases quantiques avec des spins parallèles avant de s'apparier.

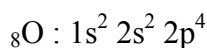
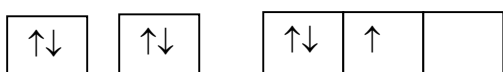
Exemples :



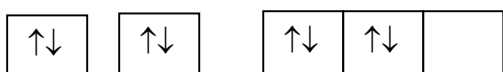
Et non pas



Et non pas



Et non pas



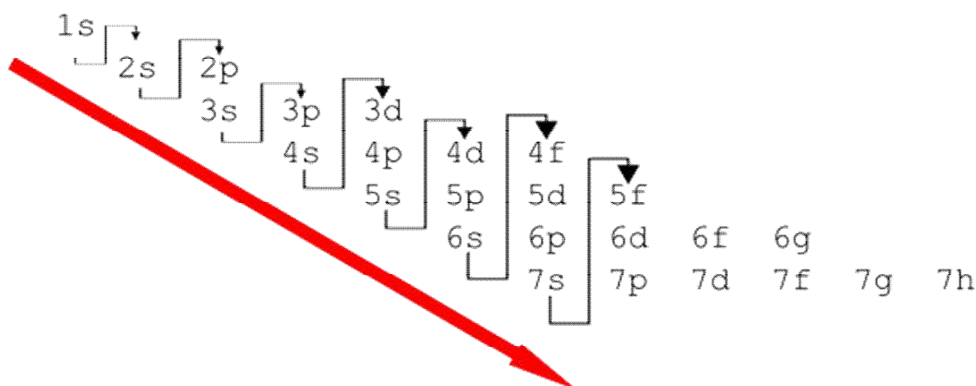
L'application des trois règles précédentes permet d'établir la configuration électronique de tous les éléments chimiques dans leur état fondamental.

### d. Règles de Klechkowski

Pour que l'atome ait une énergie minimale (état fondamental), le remplissage des couches et des sous couches électroniques doit se faire dans l'ordre croissant de  $(n+l)$ . Si cette valeur est la même pour plusieurs sous couches, celle qui a la plus petite valeur du nombre quantique principal ( $n$ ) est remplie en premier lieu.

La règle de Klechkowski peut être illustrée en inscrivant les couches et les sous couches électroniques dans un tableau. Chaque ligne correspond à une valeur de  $n$  et chaque colonne à

une valeur de 1. L'ordre du remplissage est celui indiqué par les flèches, en commençant par le haut.



Ainsi l'ordre du remplissage des sous couches électroniques est :

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

### e. Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement ou à moitié remplie, confère à l'atome une énergie électronique totale plus faible, donc une grande stabilité. C'est par exemple le cas des atomes de configuration électronique du type  $(n-1) d^9 ns^2$  (Cu, Ag et Au) et  $(n-1) d^4 ns^2$  (Cr, Mo) qui se transforment respectivement en  $(n-1) d^{10} ns^1$  et  $(n-1) d^5 ns^1$  (un électron de la sous couche s transite vers la sous couche d pour la compléter à 5 ou à 10 électrons) : la configuration ainsi obtenue sera stable que la configuration prévue de Klechkowski.

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

### Exemples

Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
$_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$

### ► Couche de valence

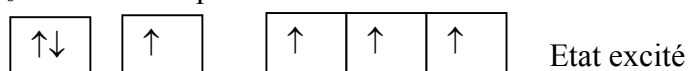
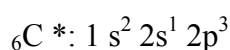
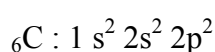
C'est la couche de nombre quantique principal le plus élevé dans l'état fondamental. On l'appelle aussi couche externe ou couche périphérique.

Les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence ; ils jouent un rôle principal dans les propriétés chimiques de l'élément.

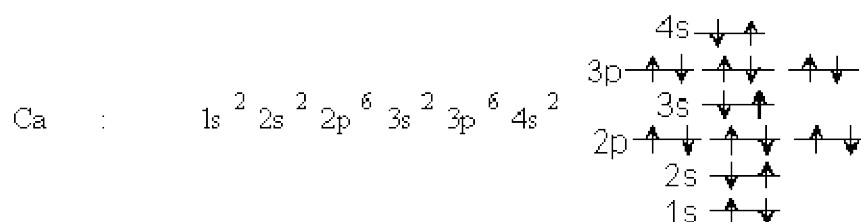
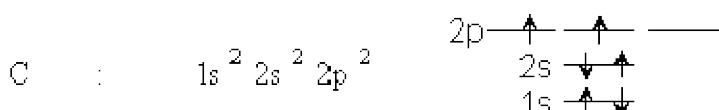
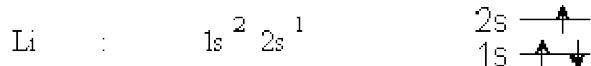
### ► *Etat excité*

Lorsqu'un atome, dans son état fondamental, reçoit une énergie convenable, ses électrons se trouvent dans un niveau d'énergie supérieur : c'est un état excité.

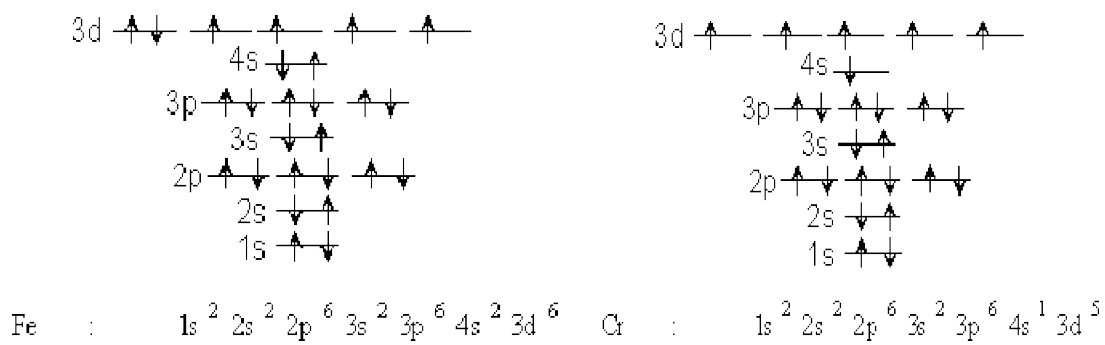
Exemples:



Appliquons les règles de remplissage précédentes à quelques exemples :

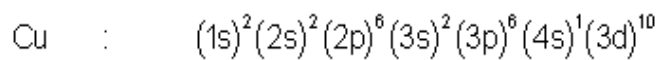


On s'aperçoit, lorsque le nombre d'électrons augmente, que les orbitales 3d ont une énergie supérieure à celle de l'orbitale 4s, qui va donc être occupée avant les OA 3d. De même la 5s sera occupée avant la 4d et la 6s avant la 4f précédant la 5d. Cependant l'évolution des niveaux 3d et 4s (ou 4d et 5s) n'est pas homogène. La différence d'énergie entre les deux s'amenuise au fur et à mesure que le niveau "d" se remplit, avec même une annulation de cette différence (ou une inversion) pour le niveau "d" à moitié rempli (ou totalement rempli).



Le chrome est particulier

De même pour le cuivre :



Le remplissage des orbitales "d" correspond aux séries des métaux de transition. Celui des orbitales 4f, à la série des terres rares (lanthanides), et celui des 5f, à la série des actinides.