

III.1. Introduction

Le soleil est une source de lumière qui éclaire la terre ainsi que les autres composantes du système solaire. A l'œil nu, la lumière émise par le soleil paraît blanche mais si on sépare cette lumière dans des conditions appropriées, on obtient toutes les couleurs de l'arc en ciel. Nous verrons dans la suite du présent chapitre que, pour décrire la disposition des électrons autour du noyau d'un atome, il faut analyser la lumière absorbée et émise par des atomes, ce qui nécessite une certaine connaissance de l'aspect de la lumière.

III.2. Aspect ondulatoire de la lumière

III.2.1. Onde électromagnétique

Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique 'E' et un champ magnétique 'B' oscillant à la même fréquence (ν , nu). Ces deux champs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale (figure III.1).

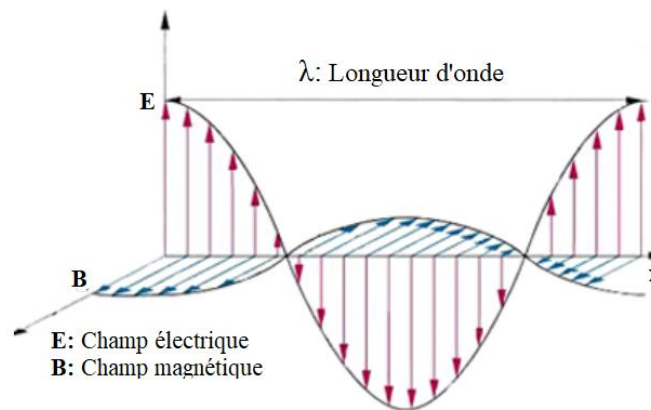


Figure III.1 : Onde électromagnétique

La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse est égale à $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Une onde est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques :

La longueur d'onde (λ , lambda) est la longueur d'un cycle d'une onde, la distance séparant deux sommets successifs. Elle est mesurée en mètre ou l'un de ces sous-multiples :

- Le nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
- le micromètre ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
- le centimètre ($1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$)

La période T représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité est la seconde.

La fréquence ν est l'inverse de la période, elle traduit le nombre de cycle par unité de temps. Elle s'exprime en Hertz (Hz) $\nu = \frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda}$. 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 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (Unité : nm^{-1} , cm^{-1} , m^{-1})

III.2.2. Le spectre électromagnétique

Il existe divers types de rayonnements électromagnétiques, depuis les rayons gamma (γ), à très courte longueur d'onde et à haute fréquence, qui résultent du processus de désintégration de substances radioactives, jusqu'aux ondes à très grande longueur d'onde et à très basse fréquence, émises par des lignes de transport d'électricité. Cette large gamme de longueurs d'onde et fréquences est appelée spectre électromagnétique (figure III.2). Le spectre électromagnétique est en grande partie invisible ; à l'œil nu, on n'en perçoit qu'une étroite portion située environ au milieu du spectre. Le spectre visible

comprend les longueurs d'onde allant de 390 nm environ, où le violet apparaît juste après l'ultra-violet, jusqu'à 760 nm environ, où le rouge se fond dans l'infrarouge.

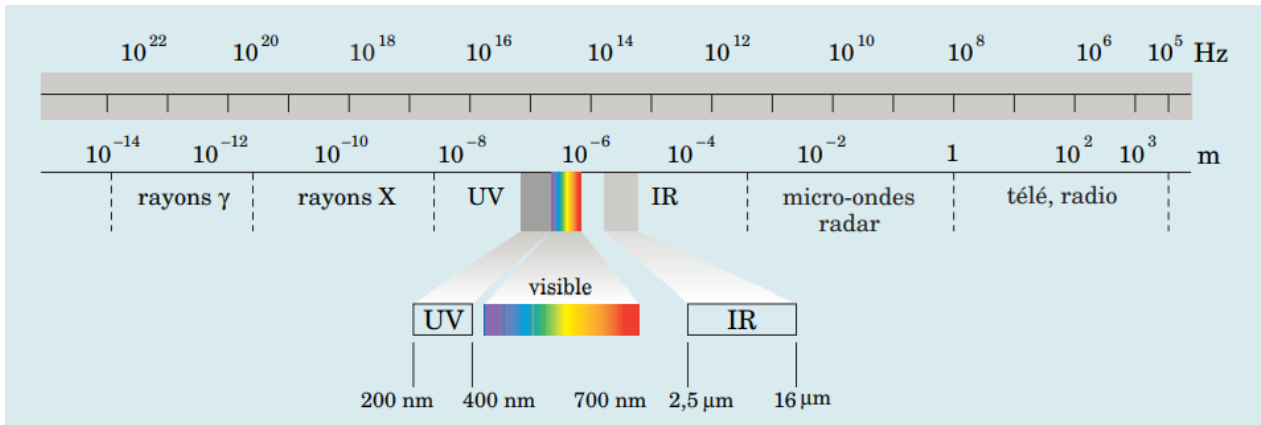


Figure III.2 : Spectre électromagnétique

III.3. Aspect corpusculaire de la lumière

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. L'aspect corpusculaire d'un rayonnement lumineux peut être considéré comme un ensemble de particules transportant chacun un quantum d'énergie appelée photon, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence qui lui est associée.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Avec h : constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s,

E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule

ν : fréquence de la radiation en (s⁻¹) ou (Hz).

λ : longueur d'onde de la radiation en mètres

III.4. Spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un spectre. Dans la portion visible, on peut voir directement ce spectre sur une échelle graduée ; dans la portion de l'ultraviolet ou de l'infrarouge, on en détecte électriquement les longueurs d'onde. Pour réaliser cette analyse, on se sert d'un spectroscopie. Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un spectre continu (figure III 3a). Lorsque le rayonnement résulte de décharges électriques dans un tube contenant un gaz sous basse pression (hydrogène, tube fluorescent, lampe au sodium ou au mercure), la dispersion engendre un spectre discontinu ou spectre de raies (figure III 3b).

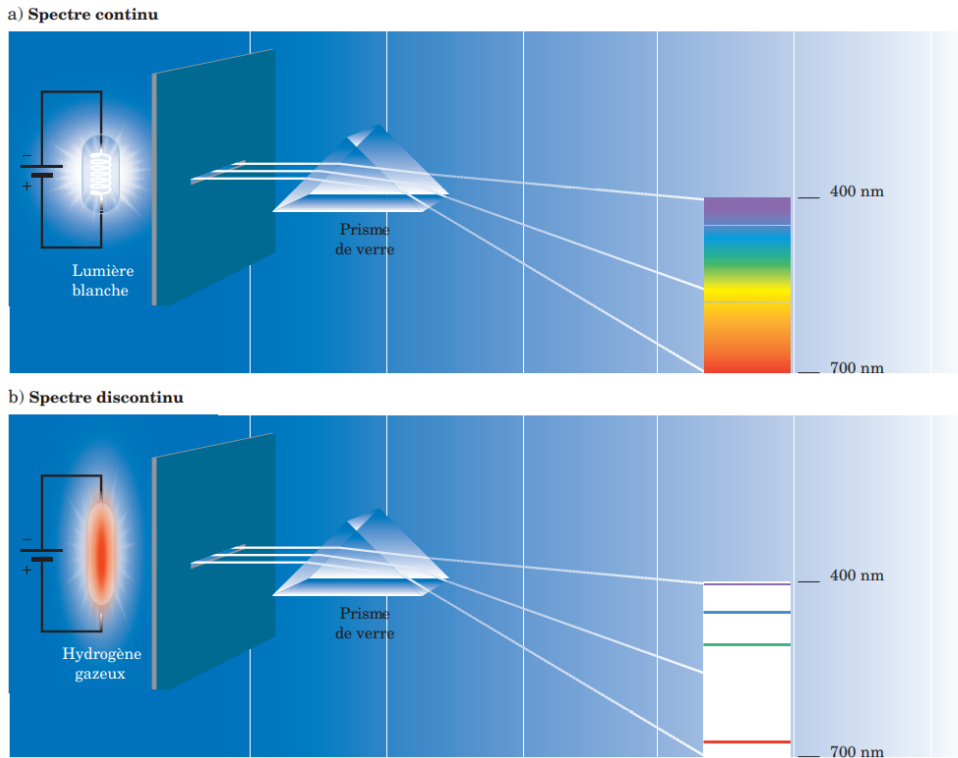


Figure III.3 : Spectre continu de la lumière blanche et spectre de raies de l'atome d'Hydrogène

La figure III.4 montre le spectre de l'hydrogène. Sur ce spectre discontinu qui constitue le spectre d'émission, on observe une série de raies sur fond noir, colorées dans la partie visible ; les raies brillantes correspondent aux longueurs d'onde émises par l'hydrogène.



Figure III.4. Spectres d'émission de l'hydrogène

III.4.1. Relation empirique de Balmer-Rydberg

Lorsque la lumière issue d'un tube à décharges électriques contenant de l'hydrogène est analysée par spectroscopie, on détecte quatre raies de longueurs d'onde caractéristiques dans la partie visible du spectre. À partir de ce résultat, Balmer démontra d'abord que la représentation graphique de l'inverse des longueurs d'onde ($1/\lambda$) en fonction de $1/n^2$ (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite (figure III.5).

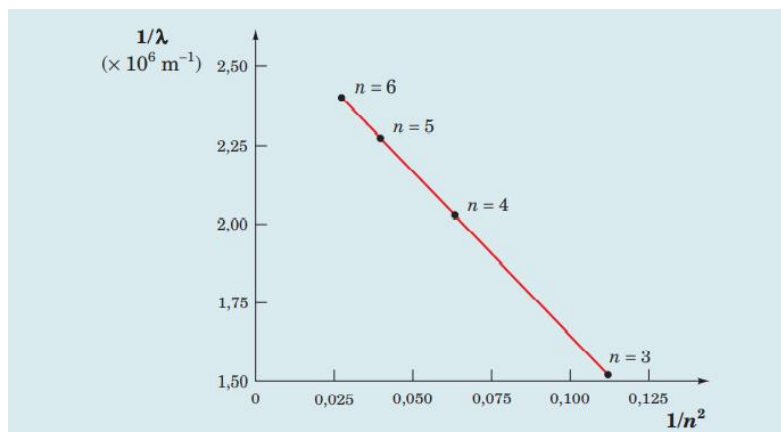


Figure III.5. Graphique de $1/\lambda$ en fonction de $1/n^2$ pour la partie visible du spectre de l'hydrogène.

Par la suite, Johannes Robert Rydberg proposa l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right]$$

En appliquant cette équation à $n = 3$, on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de 656,3 nm, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

$$n = 3 \quad \frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{3^2} \right] \quad \lambda = 656,3 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 656,3 \text{ nm}$$

Les autres valeurs de n , soit 4, 5 et 6, ont ainsi fourni ce qui fut désigné la série de Balmer, la première série de longueurs d'onde des raies de l'hydrogène dans le visible.

L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{avec } n_2 > n_1$$

$\bar{\nu}$: nombre d'onde.

R_H : constante de Rydberg relative à l'Hydrogène ($R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$) ;

$n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ et $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

C'est ainsi que furent calculées les valeurs des longueurs d'onde des autres séries de raies.

III.4.2. Notion de série de raies

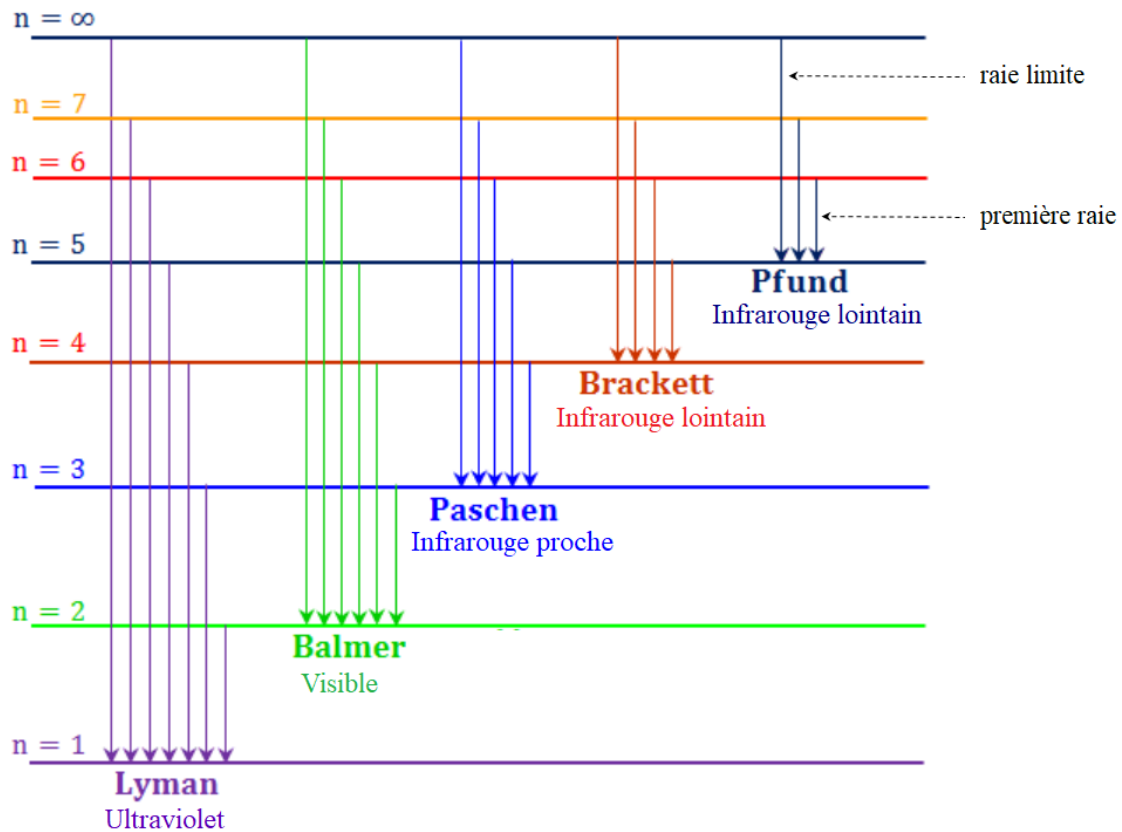
La série de raies correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n . Chaque série a reçu le nom de son découvreur.

Chaque série est délimitée par deux raies :

- **La première raie** : elle correspond à la transition $n_2 \rightarrow n_1$ avec $n_2 = n_1 + 1$ (c'est la raie de plus grande longueur d'onde et de plus faible énergie)
- **La raie limite ou infinie** : elle correspond à la transition $n_2 = \infty \rightarrow n_1$ On la note λ_{lim} (c'est la raie de plus courte longueur d'onde et de plus grande énergie)

Tableau III.1 : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène.

Série	n_1	n_2	Domaine spectrale
Lyman	1	2, 3, 4...∞	Ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ nm}$)
Balmer	2	3, 4, 5...∞	Visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$) Infrarouge ($\lambda > 780 \text{ nm}$)
Paschen	3	4, 5, 6...∞	
Brackett	4	5, 6, 7...∞	
Pfund	5	6, 7, 8...∞	



III.5. Modèle atomique de Bohr – Atome d'Hydrogène

En 1911, Rutherford décrit l'atome comme étant constitué d'un noyau dense autour duquel tournent les électrons comme les planètes autour du soleil. Selon les lois de l'électrodynamique, l'électron devrait émettre un rayonnement électromagnétique en tournant autour du noyau (figure III.6). Ce rayonnement transporte de l'énergie laquelle est perdue au cours de sa rotation, l'électron se rapproche alors de plus en plus du noyau jusqu'à tomber dessus. Une contradiction est là car l'électron ne tombe pas puisque l'atome existe en réalité.

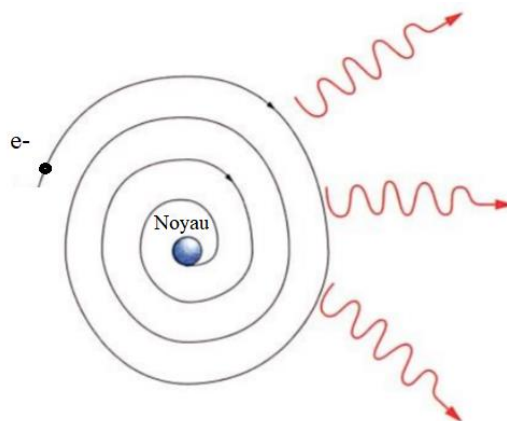


Figure III.6 : Trajectoire de l'électron selon le modèle de Rutherford

Pour lever cette contradiction, Bohr présente en 1913 un nouveau modèle de l'atome fondé sur la quantification de l'énergie. Ce modèle rendait compte de la structure de l'atome d'hydrogène et de son spectre d'émission, il apportait aussi un fondement théorique à l'équation de Rydberg. Les caractéristiques de ce modèle sont résumées dans trois postulats :

1^{er} postulat de Bohr

L'électron de l'atome d'Hydrogène se déplace autour du noyau suivant des orbites circulaires stationnaires (d'énergie constante).

2^{ème} postulat de Bohr

Les trajectoires possibles des électrons dans l'atome d'Hydrogène, sont celles dont le moment cinétique angulaire (mvr) est un multiple entier de la quantité $\frac{h}{2\pi}$, appelée aussi unité quantique. Par conséquent le moment cinétique est quantifié $mvr = \frac{nh}{2\pi}$.

Avec h : constante de Planck ; m : masse de l'électron et n : nombre quantique principale.

3^{ème} postulat de Bohr

Lorsque l'électron de l'atome d'Hydrogène passe d'une orbite stationnaire à une autre, il absorbe ou émet (dégage) une radiation électromagnétique $h\nu$ tel que : $\Delta E = |E_{n1} - E_{n2}| = h\nu$

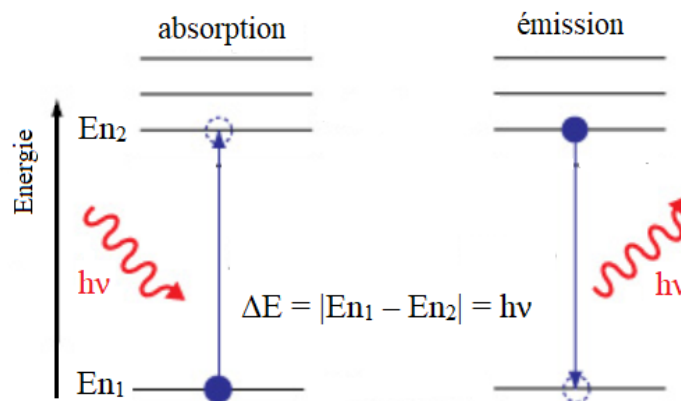


Figure III.7 : Processus d'émission et d'absorption

III.5.1. Rayon de l'orbite stationnaire

Pour que l'orbite soit stationnaire et stable, il faut que la force centrifuge qui s'exerce sur l'électron soit exactement compensée par la force d'attraction qui s'exerce entre l'électron et le noyau.

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

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

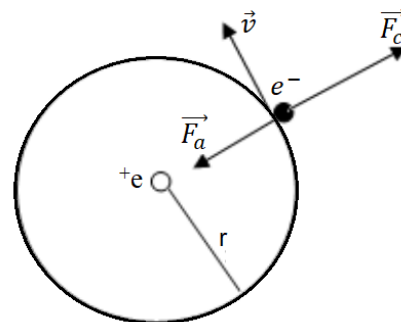
m : masse de l'électron

v : vitesse de l'électron

r : distance électron – noyau (rayon de l'orbite)

e : charge de l'électron

$k = 9 \cdot 10^9$ dans le système MKSA



$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow m \frac{v^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{ke^2}{r} \quad (1)$$

D'après le 2^{ème} postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique on a :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow m^2 v^2 r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} \quad (2)$$

La combinaison de l'équation (1) avec l'équation (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite :

$$\frac{ke^2}{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} \Rightarrow r = \frac{h^2}{4k\pi^2 m e^2} n^2$$

On déduit que le rayon de l'orbite est lui aussi quantifié : $r_n = a_0 n^2$

Avec $a_0 = \frac{h^2}{4k\pi^2 m e^2} = 0,53 \text{ \AA}$ (\AA : Angstrom ; $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

a_0 est appelé rayon de la 1^{ère} orbite de Bohr.

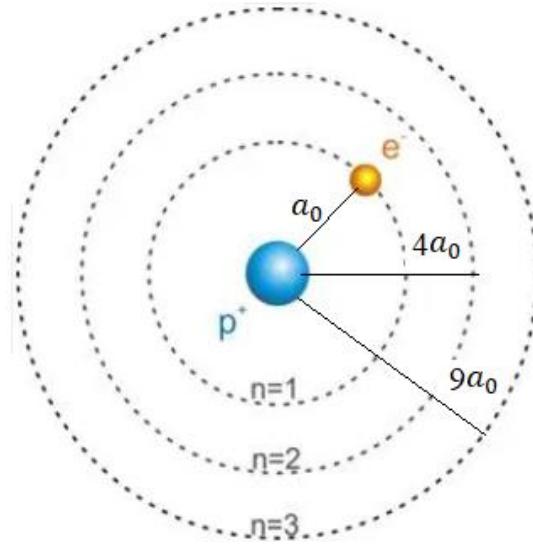


Figure III.8 : Représentation des orbites circulaire de l'atome d'Hydrogène

La vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire

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

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

III.5.2. 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

$$E_T = E_p + E_c \quad \text{avec} \quad E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{et} \quad E_p = E_{\text{électrostatique}} = -\frac{ke^2}{r}$$

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

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

On remplace le rayon r par l'expression trouvée précédemment, l'énergie totale de l'électron en

$$\text{fonction de } n \text{ sera donc : } E_T = -\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

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.

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

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

$$\text{Pour } n > 1, \text{ on dit que l'électron de l'atome est dans un état excité : } E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

Si $n = \infty$, on dit que l'atome est ionisé (l'électron a quitté l'atome).

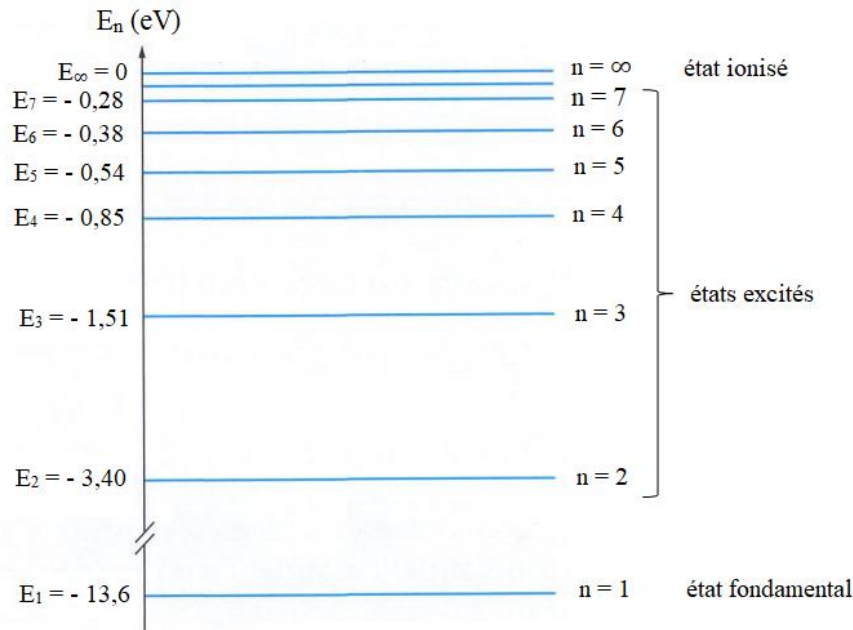


Figure III.9 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'atome d'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n1} à un niveau d'énergie E_{n2} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = h \frac{c}{\lambda} = -E_1 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{-E_1}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

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 : $R_H = \frac{-E_1}{hc} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. On constate que $\frac{-E_1}{hc}$ a une valeur très proche de celle de R_H . 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.5.3. Application du modèle de Bohr aux ions hydrogènoïdes

On appelle ions hydrogènoïdes des cations qui possèdent un seul électron et Z protons. Exemple : ${}^2\text{He}^+$, ${}^3\text{Li}^{2+}$, ${}^4\text{Be}^{3+}$...

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

$$\begin{aligned} r_n &= a_0 \frac{n^2}{Z} & E_n &= E_1 \frac{Z^2}{n^2} & v_n &= v_0 \frac{Z}{n} \\ a_0 &= 0,53 \text{ \AA} & E_1 &= -13,6 \text{ eV} & v_0 &= 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{avec } n_2 > n_1$$

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).

Application

1. Les ions ${}^3\text{Li}^+$ et ${}^4\text{Be}^{3+}$ sont-ils des systèmes hydrogénoïdes ? Calculer l'énergie d'ionisation pour l'ion Be^{3+} pris à l'état fondamental. A quelle longueur d'onde cela correspond-il ?
2. Un photon de longueur d'onde $\lambda = 25,64 \text{ nm}$ peut-il être absorbé par un électron se trouvant initialement sur le niveau $n = 2$ de Be^{3+} ?

Correction

1. ${}^3\text{Li}^+$ n'est pas un hydrogénoïde car il possède 2 électrons, ${}^4\text{Be}^{3+}$ est un hydrogénoïde car il possède un seul électron.

$$E_i = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = E_1 \frac{4^2}{\infty} - E_1 \frac{4^2}{1^2} = -16 E_1 = -16 \cdot (-13,6) = 217,6 \text{ eV}$$

$$E_i = 217,6 \text{ eV} = 3,49 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow E_i = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_i} \rightarrow \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3,49 \cdot 10^{-17}} = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5,7 \text{ nm}$$

2. L'absorption à partir $n = 2 \rightarrow n_1 = 2$, pour que le photon soit absorbé on doit trouver n_2 un nombre entier. On utilise alors la relation de Balmer-Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \rightarrow n_2 = \sqrt{\frac{n_1^2 R_H Z^2 \lambda}{R_H Z^2 \lambda - n_1^2}}$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,097 \cdot 10^7 \cdot 16 \cdot 25,64 \cdot 10^{-9}}{1,097 \cdot 10^7 \cdot 16 \cdot 25,64 \cdot 10^{-9} - 4}} = 6 \rightarrow \mathbf{n_2 = 6}$$

On trouve $n_2 = 6$, nombre entier, Le photon est donc absorbé et l'électron passe de $n = 2$ vers $n = 6$.

III.6. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

- La mécanique classique décrit les particules comme des points dotés d'une masse, la mécanique quantique ou la mécanique ondulatoire abandonne cette idée corpusculaire et décrit les particules comme des ondes matérielles.
- La mécanique ondulatoire permet de connaître uniquement la probabilité de présence d'un électron dans un espace donné. Elle permet cependant de définir et de prévoir le mouvement des électrons dans un atome.

III.6.1. Dualité onde-corpuscule de la lumière

L'aspect ondulatoire de la lumière est décrit par $\lambda = \frac{c}{\nu}$

avec λ : longueur d'onde de la lumière, ν : fréquence et c : vitesse de la lumière.

La lumière est composée de corpuscules appelés 'photons' : chaque photon transporte un quantum d'énergie $h\nu$

L'aspect corpusculaire de la lumière est alors décrit par :

$$E = h\nu \quad \rightarrow (1)$$

Or l'énergie et la masse sont reliées par la relation d'équivalence (masse/énergie) d'Einstein :

$$E = mc^2 \quad \rightarrow (2)$$

Par identification entre les relations (1) et (2) on obtient :

$$h\nu = mc^2 \Rightarrow \nu = \frac{mc^2}{h} \Rightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{mc^2}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

Par analogie à la lumière, Louis De Broglie a émis un postulat généralisant la relation ci-dessus.

Postulat de De Broglie : *A toute particule de masse m se déplaçant à une vitesse v , on peut associer un phénomène ondulatoire (une onde) de longueur d'onde λ telle que : $\lambda = \frac{h}{mv}$*

A l'aide de cette formule on peut retrouver l'un des postulats de Bohr, la quantification du moment cinétique. Si un électron se déplace avec une vitesse v sur une orbite stationnaire, l'onde correspondante doit être stationnaire : $n\lambda = 2\pi r$ (figure III.10).

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

$$n\lambda = 2\pi r \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n} \quad (2)$$

Par égalité des relations (1) et (2) on obtient :

$$\frac{h}{mv} = \frac{2\pi r}{n} \Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \rightarrow \text{Quantification du moment cinétique}$$

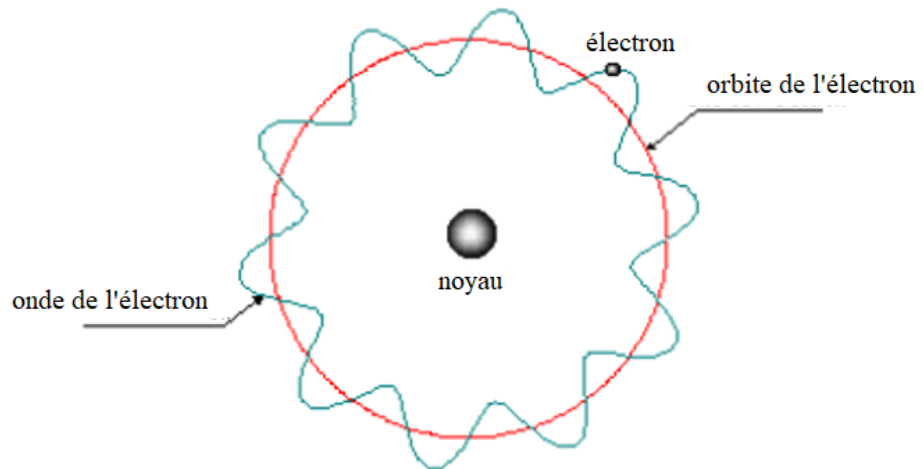


Figure III.10 : Représentation de l'électron considéré comme une onde stationnaire

III.6.2. Principe d'Incertitude de Heisenberg

Le principe énoncé par Heisenberg stipule :

Il est impossible de déterminer avec exactitude et au même moment, la quantité de mouvement " $p = mv$ " (la vitesse) ainsi que la position d'un corpuscule en mouvement.

Lorsqu'on gagne en précision sur la position, on en perd automatiquement sur la mesure de vitesse.

Cette affirmation s'exprime pour toutes les directions de l'espace comme suit :

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

Le postulat de De Broglie tout comme le principe d'incertitude de Heisenberg n'ont pas de signification que dans le monde microscopique, soit à l'échelle des atomes et des électrons.

III.7. Atomes polyélectroniques en mécanique ondulatoire

Puisque on ne peut pas connaître simultanément la vitesse et la position d'une particule microscopique (par exemple l'électron), il est alors difficile de prévoir avec exactitude la trajectoire de cette particule. En mécanique ondulatoire un électron situé dans un espace tridimensionnel est décrit par une fonction d'onde appelée habituellement orbitale atomique. Une telle fonction, désignée par la lettre grecque Ψ (psi), est associée à un état d'énergie de l'atome. La fonction Ψ est donnée en fonction de trois nombres quantiques n , ℓ et m .

III.7.1. Les nombres quantiques

a) **Nombre quantique principal n** : $n = 1, 2, 3 \dots \infty$, définit une couche électronique. C'est le facteur principal pour déterminer l'énergie de l'électron E_n .

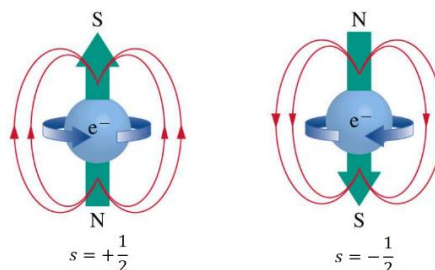
n	1	2	3	4	5	6	7
Couche électronique	K	L	M	N	O	P	Q

b) **Nombre quantique secondaire ℓ** : $0 \leq \ell \leq n - 1$, il est relatif à la forme et l'orientation de l'orbitale atomique. Chaque valeur de ℓ correspond à un type d'orbitale atomique, il caractérise les sous-couches.

ℓ	0	1	2	3	4	5
Sous-couche	s	p	d	f	g	h

c) **Nombre quantique magnétique m** : $-\ell \leq m \leq +\ell$, définit l'orientation de l'orbitale atomique et permet de savoir le nombre de cases quantiques pour une OA donnée. Le nombre maximum d'électron que peut porter une case est 2.

d) **Le spin électronique s** : l'électron lui-même est caractérisé par un 4^{ème} nombre quantique appelé spin. En effet 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. En mécanique quantique le spin est quantifié en deux possibilités : $s = \pm \frac{1}{2}$

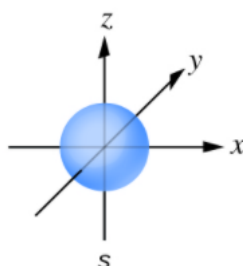


III.7.2. Orbitale atomique (O.A)

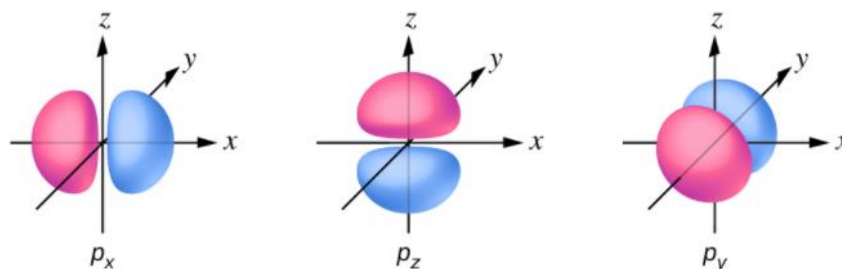
Un volume ou région de l'espace où la probabilité de présence de l'électron est très grande (~ 95%). Chaque O.A est caractérisée par une fonction d'onde permise $\Psi_{n,\ell,m}$.

Représentation géométrique des orbitales atomiques

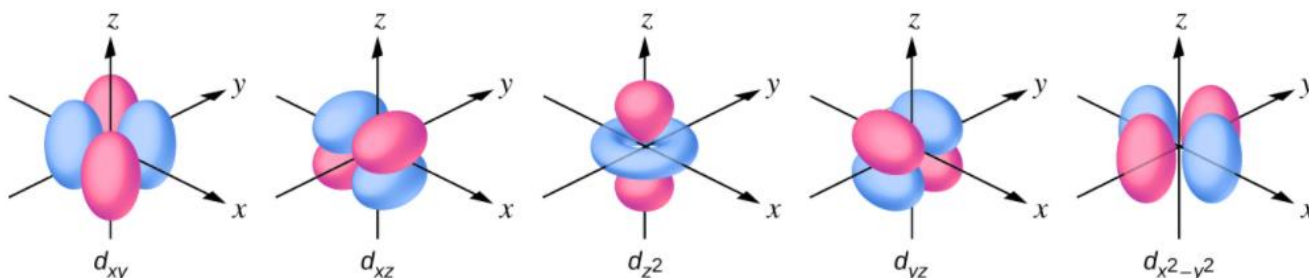
Orbitale s : Les orbitales (s) ou (ns) ont une symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varie de la même façon dans toutes les directions autour de noyau.



Orbitale p : pour $\ell = 1$, on a $m = -1, 0, +1$. Trois (03) orbitales atomiques de type p on parle des orbitales p_x, p_y, p_z constituées de deux lobes symétriques par rapport au noyau et dirigées le long de l'axe correspondant.



Orbitale d : pour $\ell = 2$, on a $m = -2, -1, 0, +1, +2$. Cinq (05) orbitales atomiques de type d.



Exemple : Donner sous forme de tableau, toutes les orbitales atomiques (O.A) correspondant aux couches $n = 1, n = 2$ et $n = 3$. Que peut-on en déduire pour le nombre d'électrons ?

n	Couche électronique	ℓ	Sous-couche	m	Orbitale atomique ($\Psi_{n,\ell,m}$)	Case quantique	Nombre d'électrons/couche	
1	K	0	s	0	$\Psi_{1,0,0}$ ou Ψ_{1s} ou $1s$	<input type="checkbox"/>	2	
2	L	0	s	0	$\Psi_{2,0,0}$ ou Ψ_{2s} ou $2s$	<input type="checkbox"/>	8	
		1	p	-1	$\Psi_{2,1,-1}$ } $2p$	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
				0				$\Psi_{2,1,0}$
1	$\Psi_{2,1,1}$							
3	M	0	s	0	$\Psi_{3,0,0}$ ou Ψ_{3s} ou $3s$	<input type="checkbox"/>	18	
		1	p	-1	$\Psi_{3,1,-1}$ } $3p$	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
				0				$\Psi_{3,1,0}$
				1				$\Psi_{3,1,1}$
		2	d	-2	$\Psi_{3,2,-2}$ } $3d$	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
				-1				$\Psi_{3,2,-1}$
0	$\Psi_{3,2,0}$							
1	$\Psi_{3,2,1}$							
2	$\Psi_{3,2,2}$							

Le nombre d'orbitales atomiques (OA) pour chaque valeur de n est de n^2 . Dans chaque orbitale nous avons 2 électrons au maximum. Donc, le nombre d'électrons maximum que peut contenir la couche de nombre quantique « n » est de « $2n^2$ ».

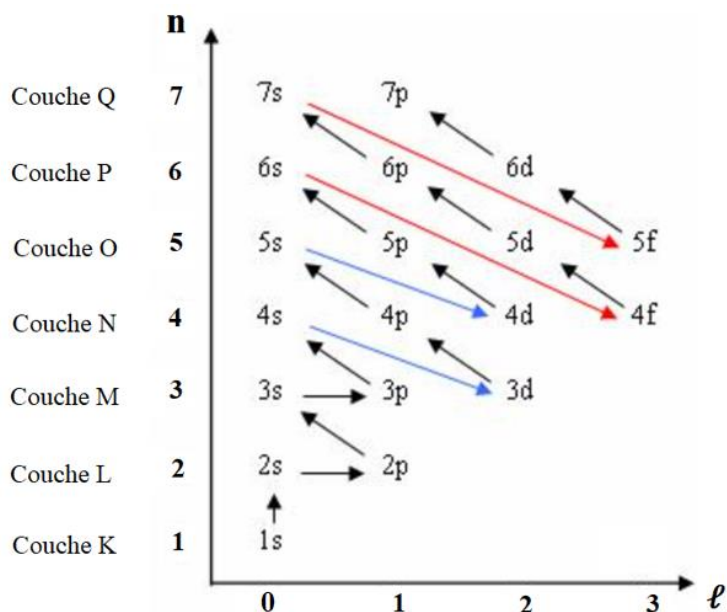
III.7.3. Configuration électronique des éléments

La structure ou la configuration électronique des éléments correspond à la liste des orbitales atomiques occupées par les électrons. Pour déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental, il faut procéder selon les règles de remplissage suivantes :

1- Règle de keleckowsky

Les électrons d'un atome dans son état fondamental, occupent les niveaux d'énergies les plus bas possibles. Ceci correspond au principe de l'énergie minimale qui permet d'établir une configuration électronique de l'atome la plus stable (état fondamental).

Cet ordre énergétique des orbitales atomiques suit la progression qui peut être représentée par le diagramme d'énergie ou la méthode de Klechkowski donné ci-dessous.



Ordre de remplissage des orbitales atomiques – Règle de Klechkowski –

L'ordre de remplissage: 1s -2s 2p -3s 3p - 4s 3d 4p -5s 4d 5p - 6s 4f 5d 6p -7s...

Les orbitales sont remplies de sorte que $n + \ell$ soit croissant. En cas d'égalité, la sous couche ayant le plus petit n est remplie en premier.

$$\left. \begin{array}{l} 4s \rightarrow n + \ell = 4 + 0 = 4 \\ 3d \rightarrow n + \ell = 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \text{ On remplit 4s avant 3d}$$

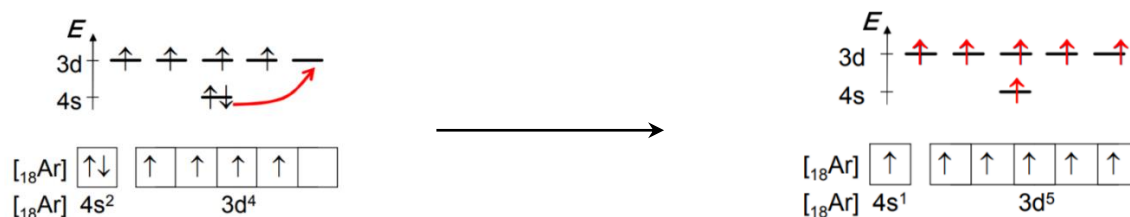
$$\left. \begin{array}{l} 4p \rightarrow n + \ell = 4 + 1 = 5 \\ 3d \rightarrow n + \ell = 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \text{ Pour la même valeur de } n+\ell, \text{ on remplit 3d en premier (la sous-couche ayant } n \text{ le plus petit).}$$

Exemple : Ecrire la configuration électronique des éléments suivants : ${}_4\text{Be}$, ${}_6\text{C}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{23}\text{V}$.

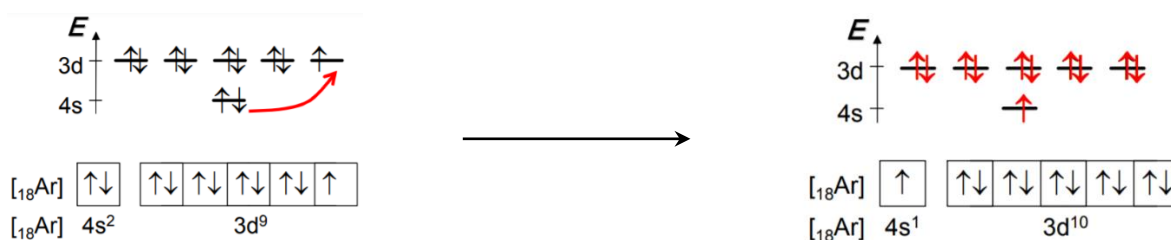
Structure électronique simple	Structure électronique de Cœur
${}_4\text{Be}: 1s^2 2s^2$	${}_4\text{Be}: {}_2[\text{He}] 2s^2$
${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$	${}_6\text{C}: {}_2[\text{He}] 2s^2 2p^2$
${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	${}_{11}\text{Na}: {}_{10}[\text{Ne}] 3s^1$
${}_{23}\text{V}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	${}_{23}\text{V}: {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$

Exception à la règle de Kelechowski - Cas de ${}_{24}\text{Cr}$ et ${}_{29}\text{Cu}$

${}_{24}\text{Cr}$: ${}_{18}[\text{Ar}]4s^23d^4$ Un électron de la sous-couche $4s$ passe sur la sous-couche $3d$ est la configuration devient : ${}_{24}\text{Cr}$: ${}_{18}[\text{Ar}]3d^54s^1$



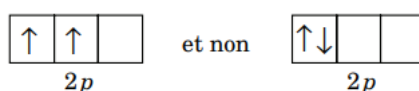
${}_{29}\text{Cu}$: ${}_{18}[\text{Ar}]4s^23d^9$ Un électron de la sous-couche $4s$ passe sur la sous-couche $3d$ est la configuration devient : ${}_{29}\text{Cu}$: ${}_{18}[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$



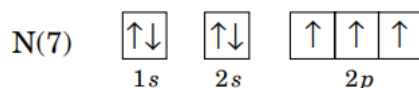
Les exceptions se trouvent lorsque les configurations électroniques sont du type : $(n-1)d^4ns^2$ remplacé par $(n-1)d^5ns^1$ et $(n-1)d^9ns^2$ remplacé par $(n-1)d^{10}ns^1$.

2- Règle de Hund

La règle énoncée par Friedrich Hund stipule que les électrons occupent successivement, avec des spins parallèles, des orbitales d'énergie équivalente, c'est-à-dire qui ne diffèrent que par leur orientation. Des spins de même sens sont parallèles. Les trois orbitales $2p$, puisqu'elles ne diffèrent que par l'orientation de leurs axes, x , y et z , sont énergétiquement équivalentes. En conséquence, lorsque deux électrons occupent ces orbitales, ils se placent dans deux des orbitales $2p$, avec leurs spins parallèles, plutôt que dans la même orbitale, avec des spins opposés.



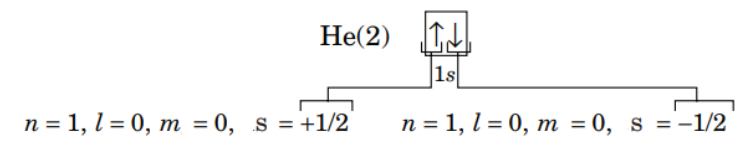
Une telle représentation correspond à l'état fondamental, car les électrons ne sont pas confinés dans le même espace et exercent ainsi moins de répulsion l'un sur l'autre. C'est en raison de l'ensemble de ces principes et règle que le remplissage des cases quantiques de l'azote ($Z = 7$) est présenté de la façon suivante :



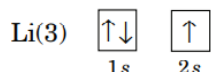
3- Principe d'exclusion de PAULI

Le principe d'exclusion de Pauli est directement lié à la découverte du quatrième nombre quantique, le spin, et au postulat selon lequel chaque électron d'un atome polyélectronique possède un état quantique qui lui est propre : aucun électron du même atome ne peut posséder les mêmes valeurs de n , l , m et s . Par conséquent, selon ce principe, pas plus de deux électrons ne peuvent occuper la même case quantique et ils sont nécessairement de spins différents ($+1/2$ et $-1/2$) ; ces spins sont dits

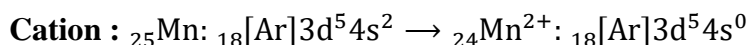
appariés. C'est pourquoi, les deux électrons de l'atome d'hélium ($Z = 2$) occupent la même orbitale $1s$ avec des spins de sens contraires ; chaque électron possède ainsi un état quantique unique.



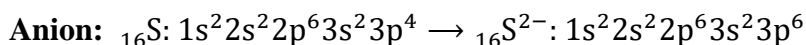
Les trois électrons du lithium ($Z = 3$) vont d'abord remplir l'orbitale $1s$, puis occuper à demi l'orbitale $2s$. L'électron occupant cette dernière est dit non apparié.



Formation des Cations et des Anions



On arrache des électrons de la couche externe (couche de valence)



Couche de valence : est la dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau, elle est caractérisée par le nombre quantique principal n le plus élevé.

Caractère magnétique

- Un élément est paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés (possède des électrons célibataires). Paramagnétique \rightarrow attiré par un champ magnétique.
- Un élément est diamagnétique si tous les électrons sont appariés. Diamagnétique \rightarrow repoussé par un champ magnétique.

Application

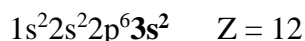
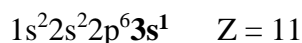
1. Soit un atome inconnu ${}_Z\text{X}$, trouver tous les "Z" possibles, sachant que la dernière orbitale est décrite par les nombres quantiques suivants :
 - a) $n = 3, \ell = 0$
 - b) $n = 4, \ell = 2, m = -2$
 - c) $n = 3, m = -1$
2. Soient les éléments et ions suivants : ${}_2\text{He}$; ${}_3\text{Li}$; ${}_5\text{B}$; ${}_{19}\text{K}^+$; ${}_{26}\text{Fe}$; ${}_{30}\text{Zn}$; ${}_{34}\text{Se}$.
Donner la configuration électronique à l'état fondamental, représenter la couche de valence de chaque élément par les cases quantiques et préciser le caractère magnétique de chacun d'eux.
3. Donner les quatre nombres quantiques caractérisant les électrons célibataires dans l'élément sélénium (Se).

Correction

1. Les valeurs de "Z" possibles :

a) $n = 3, \ell = 0 \rightarrow$ sous-couche $s \Rightarrow$ la dernière orbitale occupée est $3s$

Les configurations électroniques possibles sont :



b) $n = 4, \ell = 2, m = -2$

ℓ	Sous-couche	m	Dernière orbitale occupée	Configuration électroniques	Z
2	d	-2	4d ¹ $\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \uparrow & & & & \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d¹ 36[Kr] 5s ² 4d¹	39
			4d ⁶ $\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d⁶ 36[Kr] 5s ² 4d⁶	44

c) $n = 3 ; m = -1$

	ℓ	Sous-couche	Dernière orbitale occupée	Configuration électronique	Z
m = -1	1	p	3p ¹ $\begin{array}{ccc} -1 & 0 & 1 \\ \uparrow & & \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p¹ 10[Ne] 3s ² 3p¹	13
			3p ⁴ $\begin{array}{ccc} -1 & 0 & 1 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	16
	2	d	3d ² $\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \uparrow & \uparrow & & & \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d² 18[Ar] 4s ² 3d²	22
			3d ⁷ $\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d⁷ 18[Ar] 4s ² 3d⁷	27

2. Configuration électronique à l'état fondamental, représentation de la couche de valence de chaque élément par les cases quantiques et le caractère magnétique :

Configuration électronique	couche de valence	cases quantiques	caractère magnétique
₂ He : 1s ²	1s ²	$\uparrow\downarrow$	Diamagnétique
₃ Li : 1s ² 2s ¹	2s ¹	\uparrow	Paramagnétique
₅ B : 1s ² 2s ² 2p ¹	2s ² 2p ¹	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square	Paramagnétique
₁₉ K ⁺ : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3s ² 3p ⁶	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	Diamagnétique
₂₆ Fe : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁶	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	Paramagnétique
₃₀ Zn : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ²	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	Diamagnétique
₃₀ Se : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁴	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	Paramagnétique

3. Les quatre nombres quantiques caractérisant les électrons célibataires de ₃₀Se :



	n	ℓ	m	s
Electron 1	4	1 (sous-couche p)	0	+1/2
Electron 2	4	1	1	+1/2