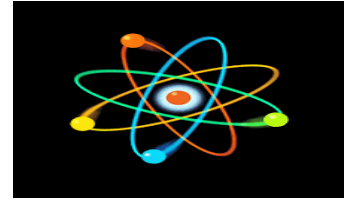


Chapitre III



STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

- 1)-Dualité onde-corpuscule :
 - a- Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre Électromagnétique
 - b- Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique
- 2)- Interaction entre la lumière et la matière :
 - a- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène
 - b- Relation empirique de Balmer-Rydberg
 - c- Notion de série de raies
- 3)-Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène
 - a- Les postulats de Bohr
 - b- Rayon des orbites stationnaires
 - c- Energie de l'électron sur une orbite stationnaire
 - d- Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie
 - e- Applications aux hydrogénoïdes
 - f- Insuffisance du modèle de Bohr
- 4)-L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :
 - a- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie
 - b- Principe d'incertitude d'Heisenberg
 - c- Fonction d'onde et équation de Schrödinger
 - d- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger
 - e- Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique
- 5)-Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :
 - a- Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky
 - b- Exceptions à la règle de Klechkowski
 - c- Règles de remplissage des orbitales atomique :
 - 1- Le principe d'exclusion de Pauli
 - 2- Règle de Hund
 - d- Effet écran : Approximation de Slater

I. Production des spectres d'émission atomique

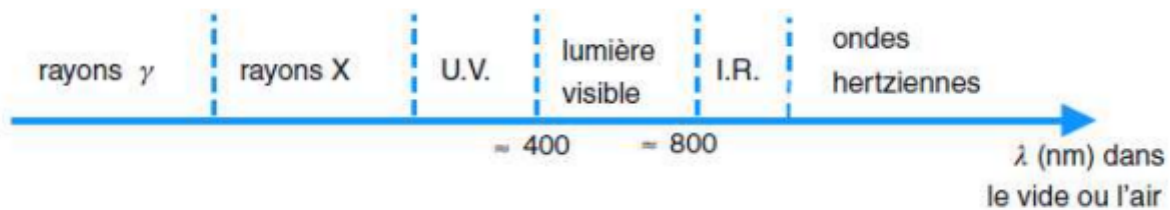
En excitant suffisamment (électriquement ou thermiquement) des éléments ou leurs sels (composés ioniques), ils émettent de la lumière (visible ou non) qui seront analysée par un spectroscope, d'où il nous donne toujours un spectre de raies monochromatiques discrètes (et en plus, éventuellement, un spectre continu). Les raies sont caractéristiques des atomes ou ions monoatomiques. En réalité, ce spectre continu est constitué de raies fines très serrées que les spectroscopes modernes arrivent à séparer grâce à leur meilleure résolution [10].

II. Rayonnement électromagnétique

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($c = 3.10^8$ m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ :

$$\lambda = 1/\sigma = c/\nu \quad \dots \text{Eq IV.1} \quad \nu : \text{la fréquence}$$

On distingue différentes familles de radiations électromagnétiques [5] :



III. La théorie des photons

Les raisonnements classiques utilisant la nature ondulatoire de la lumière ne peut expliquer le phénomène.

Einstein a supposé (1905) que le rayonnement se comportait dans l'effet photoélectrique comme un faisceau de particules. Chaque particule est un « grain » (quantum) de lumière (qu'on appelle maintenant photon) d'énergie E proportionnelle à la fréquence du rayonnement monochromatique qui l'accompagne [11] :

$$E = h \nu \quad \dots \dots \text{Eq IV.2} \quad h \text{ est la constante de Planck.}$$

Quand un photon incident est absorbé par la substance, la totalité de son énergie $h\nu$ est communiquée à un électron dans le matériau. Si cette énergie est supérieure à une valeur minimum $h\nu_0$ (ν_0 est le seuil), l'électron surmonte la « barrière d'énergie » $h\nu = 0$ et sort du matériau avec l'énergie :

$$1/2 m v^2 = h (\nu - \nu_0) \quad \dots \dots \text{Eq IV.3}$$

Où V est la différence de potentiel qui annule le courant. $h\nu_0$ est appelé travail d'extraction car c'est le travail minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du matériau solide. Il est de l'ordre de quelques eV ; un des plus faibles est celui du césium (Cs) : 1,93 eV. Planck pensait que les quanta ne se manifestaient que lors des échanges (émission et absorption) entre matière et lumière. Einstein alla plus loin en conférant une structure discontinue à la lumière elle-même. La formule $E = h\nu$ montre à elle seule que la théorie des photons n'est pas autonome vis-à-vis de la théorie ondulatoire de la lumière puisqu'il y figure la fréquence ν à laquelle seule une théorie introduisant une idée de périodicité.

III.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge excite les atomes d'hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique [2] .

III.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg

La relation de Balmer est donnée par la relation suivante : $\lambda = B (n^2 / (n^2 - 2^2))$ Eq IV.4

Où :

B : Constante

n : Nombre quantique principal qui désigne la couche ou le niveau. Il est un nombre entier non nul ($n = 3, 4, 5, \dots \infty$).

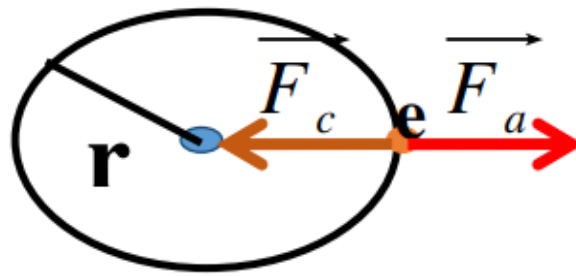
IV. Modèle de Bohr

IV.1 Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses [12] :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m 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 :

$$\Delta E = h.\nu \quad \text{.....Eq IV.5}$$



- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) :

$$mvr = n.h/2\pi \quad \dots\dots Eq IV.6$$

h : constante de Planck et n : entier naturel.

IV.2 Aspect quantitatif de l'atome de Bohr [12]

Le système est stable par les deux forces : la force d'attraction \vec{F}_a et la force centrifuge \vec{F}_c .

\vec{F}_a : Force attractive donnée par la loi de Colomb $\vec{F}_a = Z \times k \times e^2 / r_n^2$

\vec{F}_c : Force centrifuge $\vec{F}_c = m \times v^2 / r_n$

Le système est en équilibre :

$$|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \text{ donc } z \times k \times e^2 / r_n^2 = m \times v^2 / r_n \dots (1)$$

Le moment cinétique de l'électron :

$$m \times v \times r_n = \frac{n \times h}{2 \times \pi} \Rightarrow (m \times v \times r_n)^2 = \left(\frac{n \times h}{2 \times \pi} \right)^2 \Rightarrow m \times v^2 = \frac{n^2 \times h^2}{4 \times m \times \pi^2 \times r_n^2} \dots (2)$$

Par identification de l'équation (1) et (2) :

$$\frac{Z \times k \times e^2}{r_n} = \frac{n^2 \times h^2}{4 \times m \times \pi^2 \times r_n^2} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 \times h^2}{4 \times m \times Z \times k \times \pi^2 \times e^2} \dots (3)$$

r_n est le rayon de l'orbite où circule l'électron et il est quantif.

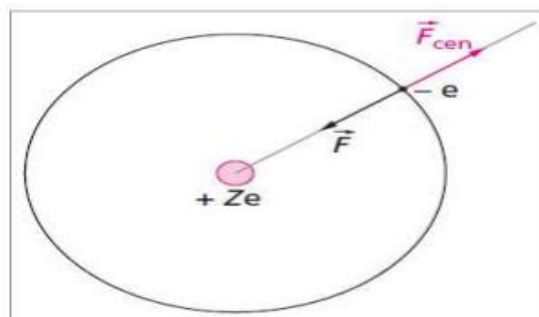


Figure IV.1 : Schéma de l'atome planétaire à un électron (orbite circulaire)[2].

V. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire [13].

L'énergie totale du système : $E_T = E_C + E_P$

L'énergie cinétique: $E_C = 1/2 m \times v^2$

L'énergie potentielle est due à l'attraction du noyau : $E_P = - z \times k \times e^2 / r_n$

D'après l'équation (1) : $m \times v^2 = z \times k \times e^2 / r_n$ donc : $1/2 m \times v^2 = z \times k \times e^2 / 2 \times r_n$

$E_T = z \times k \times e^2 / 2 \times r_n - z \times k \times e^2 / r_n \rightarrow E_T = - z \times k \times e^2 / 2 \times r_n$

$$E_T = \frac{z \times k \times e^2}{2 \times r_n} - \frac{z \times k \times e^2}{r_n} \Rightarrow E_T = - \frac{z \times k \times e^2}{2 \times r_n} \dots (4)$$

On remplace l'équation (3) dans (4)

$$E_n = - \frac{2 \times m \times Z^2 \times k^2 \times \pi^2 \times e^4}{n^2 \times h^2} \dots \dots \dots \text{Eq IV.7}$$

L'énergie d'un électron est quantifiée (elle est en fonction de 'n').

$K = 9 \times 10^9$; $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C ; $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg et $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J

$$r_n = \frac{h^2}{4 \times m \times k \times \pi^2 \times e^2} \times \frac{n^2}{Z} \Rightarrow r_n = [5,30 \times 10^{-11}] \times \frac{n^2}{Z} \text{ (m)} \dots \dots \dots \text{Eq IV.8}$$

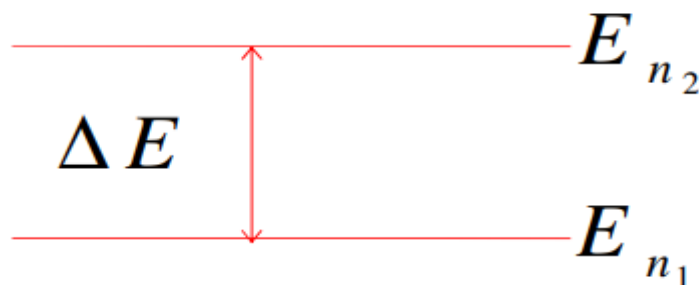
$$\Rightarrow r_n = [0,53] \times \frac{n^2}{Z} \text{ (A}^\circ) \dots \dots \dots \text{Eq IV.9}$$

$$E_n = - \frac{2 \times m \times k^2 \times \pi^2 \times e^4}{h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \Rightarrow E_n = [-21,78 \times 10^{-19}] \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (J)} \dots \dots \dots \text{Eq IV.10}$$

$$\Rightarrow E_n = [-13,61] \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \dots \dots \dots \text{Eq IV.11}$$

V.1 Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie [13]

$$\Delta E = h\nu \dots (a)$$



$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} \dots \dots \dots \text{Eq IV.12}$$

$$\Delta E = - (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^2 n_2^2) + 2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^2 n_1^2$$

$$\Delta E = - (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^2) \times (1/ n_2^2 - 1/ n_1^2)$$

$$\Delta E = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^2) \times (1/ n_1^2 - 1/ n_2^2) \dots \dots \dots (b)$$

Par identification de l'équation (a) et (b) :

$$h \times \nu = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^2) \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\nu = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^3) \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad \dots\dots \text{Eq IV.13} \quad , \quad \nu = c / \lambda \quad \dots\dots \text{Eq IV.14}$$

Où

c : vitesse de la lumière = 3×10^8 m/s

λ : longueur d'onde

$$c / \lambda = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / h^3) \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$1 / \lambda = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / c \times h^3) \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \bar{\nu} : \text{nombre d'onde (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{\nu} = (2 \times m \times \pi^2 \times k^2 \times z^2 \times e^4 / c \times h^3) \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\bar{\nu} = R_{h_H^+} \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad \dots\dots \text{Eq IV.15}$$

$R_{h_H^+}$: constante de Rydberg = $1,096 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

Où n_1 et n_2 sont des entiers avec $n_2 > n_1$.

Cette relation, nous permis de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état « orbite » ou se trouve l'électron [12].

- Série de Lyman : $n_1 = 1$ et $n_2 \geq 2$ ($n_2 = 2, 3, \dots \infty$)
- Série de Balmer : $n_1 = 2$ et $n_2 \geq 3$ ($n_2 = 3, 4, \dots \infty$)
- Série de Paschen : $n_1 = 3$ et $n_2 \geq 4$ ($n_2 = 4, 5, \dots \infty$)
- Série de Brackett : $n_1 = 4$ et $n_2 \geq 5$ ($n_2 = 5, 6, \dots \infty$)
- Série de Pfund : $n_1 = 5$ et $n_2 \geq 6$ ($n_2 = 6, 7, \dots \infty$)

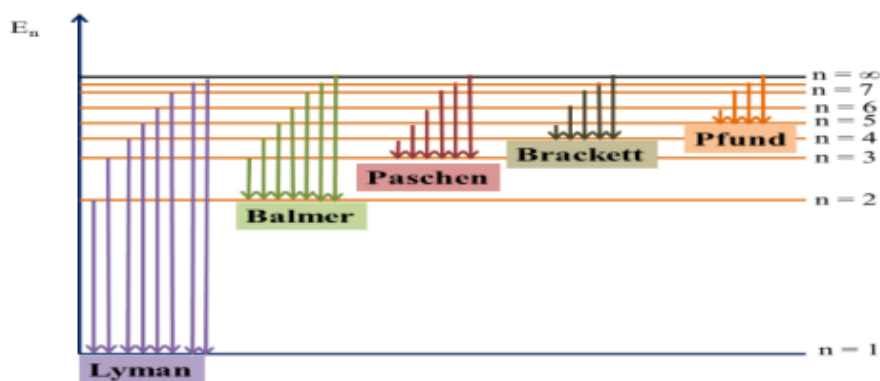


Figure IV.2. Les différentes séries de spectres [9]

V.2 Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut pas absorber ou libérer de l'énergie c'est-à-dire rayonné qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) [2].

$$\Delta E = E_f - E_i \dots\dots Eq IV.16$$

E_f : énergie de l'état final

E_i : énergie de l'état initial

V.2. a Absorption

Lorsqu'un électron passe d'un niveau de l'orbite n d'un rayon r_n à une orbite $n+1$ d'un rayon r_{n+1} , il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n+1 \rightarrow n}$

V.2. b Emission

Lorsqu'un électron passe d'un niveau de $n+1$ à un niveau n , il émet une radiation de fréquence $\nu_{n+1 \rightarrow n}$

On représente les niveaux et les transitions sur un diagramme énergétique (ou diagramme de niveaux). Pour H, on trouve bien toutes les séries de raies, dues aux photons émis pour les transitions possibles. Ce sont les séries de Lyman ($n_f = 1$), Balmer ($n_f = 2$), Paschen ($n_f = 3$), Brackett ($n_f = 4$), Pfund ($n_f = 5$) (Figure IV.3).

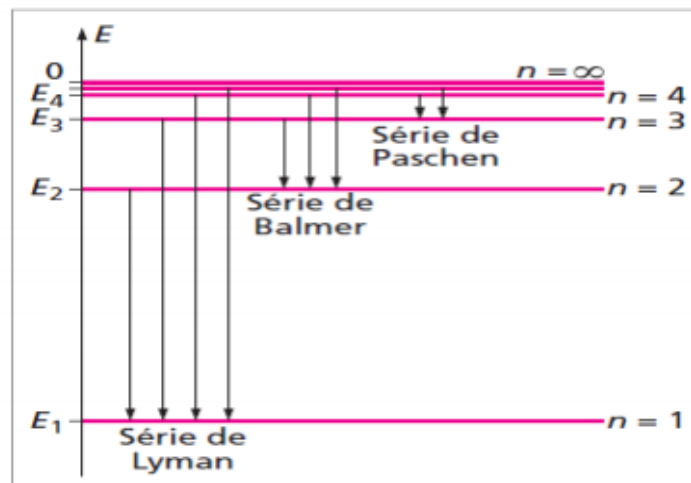


Figure IV.3. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène [2].

V.3 Insuffisance du modèle de Bohr

Malgré l'arbitraire de ses deux hypothèses de quantification, le modèle de Bohr connut à l'époque un grand succès, car lui seul permettait de calculer la constante de Rydberg et de retrouver les raies d'émission des hydrogéoïdes. Par ailleurs, ce modèle, ainsi que l'intervention de la constante de Planck dans d'autres explications théoriques, prépara les savants à accepter l'idée que les conceptions de la physique classique ne suffisaient pas à la compréhension des phénomènes microscopiques.

V.4 Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule.

Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \times \Delta v \geq h/m \Rightarrow \Delta x \times m \Delta v \geq h \Rightarrow \Delta x \times \Delta p \geq h \quad \dots \text{Eq IV.17}$$

Avec :

Δx : incertitude de la position

$\Delta p = m \times \Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement

V.5 Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace. Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée fonction d'onde Ψ .

La probabilité de présence est [12] :

$$dP = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dv \quad \dots \text{Eq IV.18}$$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} |\Psi|^2 = 1 \quad \dots \text{Eq IV.19}$$

On dit que la fonction d'onde est normée.

V.5.1 Equation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques. En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre. L'équation de Schrödinger s'écrit [9]:

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots \text{Eq IV.20}$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

Avec :

E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

H est appelé l'opérateur Hamiltonien de l'atome d'hydrogène, il s'exprime :

$$H = \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \right) \Delta + v$$

m : masse de l'électron

Δ est le Laplacien = $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$;

V : Opérateur de l'énergie potentiel

Cette équation peut se mettre sous la forme : $\left(\left(\frac{-h^2}{8\pi^2m} \right) \Delta + v \right) \Psi = E\Psi$ Eq IV.21

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et de Ψ :

$$E_n = -\frac{2 \times m \times Z^2 \times k^2 \times \pi^2 \times e^4}{n^2 \times h^2} \quad \text{.....Eq IV.22}$$

C'est la même expression que celle trouvée par le modèle de Bohr. Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

VI. Nombre quantique [14]

On montre qu'il faut trois (3) nombres entiers (appelés nombres quantiques) pour numéroter n'importe quelle orbitale dans n'importe quel atome hydrogénoïde.

Ces trois nombres apparaissent naturellement lorsqu'on résout mathématiquement l'équation de Schrödinger : ce sont des indices de termes de développements en série. Ces trois indices sont :

✓ le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, 4...$ Nous le connaissons déjà : c'est l'indice qui repère les niveaux d'énergie de l'atome. On dit aussi qu'il numérote la couche électronique. On pourra se rappeler techniquement que n est l'initiale de « niveau ».

Autre notation des couches (qui vient des spectres d'émission de rayons X) : K ($n=1$),

L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$), ...

✓ le nombre quantique orbital l ; c'est un entier positif : $0 \leq l \leq n - 1$; par exemple, si $n=2$, l peut prendre deux valeurs : 0 et 1. On dit qu'il numérote la sous-couche. On l'appelle aussi nombre quantique secondaire ou encore azimutal ;

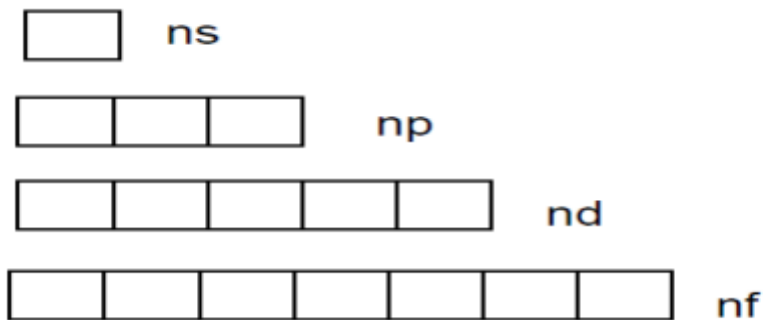
✓ le nombre quantique magnétique m_l . C'est un entier positif ou négatif : $-l \leq m_l \leq +l$, soit $2l + 1$ valeurs possibles ; par exemple, si $l=0$, $m_l=0$; si $l=1$, $m_l=-1, 0$ ou $+1$.

Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de l , on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

- Si $l=0$, On dit qu'on a l'orbitale S
- Si $l=1$ ----- Orbitale P
- Si $l=2$ ----- Orbitale D
- Si $l=3$ ----- Orbitale F

Remarque :

Une orbitale est définie par les trois nombres n , l et m . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

**VI.1. La fonction spin-orbitale**

Les trois nombres quantiques n, l, m déterminent l'orbitale atomique sur laquelle se trouve un électron, mais ne déterminent pas complètement l'électron lui-même. Plusieurs expériences ne sont explicables que si on suppose qu'il a un moment cinétique de rotation sur lui-même, le pivotement (en anglais : spin), phénomène dont l'équation de Schrödinger ne rend pas compte. Les particules autres que l'électron présentent aussi cette propriété.

L'usage a prévalu d'utiliser le mot anglais « spin » [15].

Le spin est caractérisé par un quatrième nombre quantique : m_s . Pour un électron, m_s ne peut prendre que l'une des deux valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Celles-ci correspondent aux deux valeurs $+\frac{1}{2}$ que peut prendre le moment cinétique de pivotement.

VI.2. L'atome poly électronique

Dans le cas d'un atome poly électronique, chaque électron est soumis à l'attraction du noyau mais aussi à des forces de répulsion dues aux autres électrons du cortège. La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger dans ce cas n'est pas possible, il faut donc faire appel à des méthodes d'approximation. L'approximation de Slater, consiste à remplacer pour chaque électron le numéro atomique (z) par z effectif (z_{eff}) [16].

VII. Configuration électronique

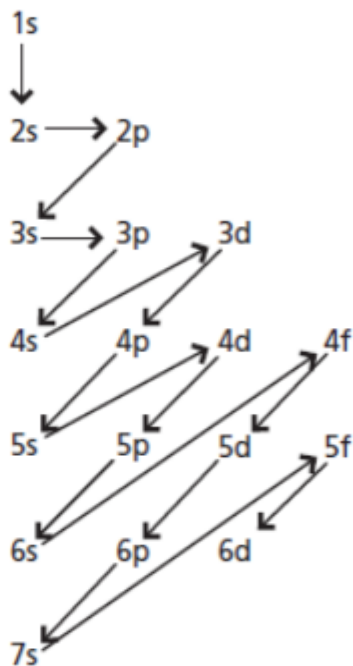
On construit la configuration en suivant les règles empiriques suivantes :

VII.1 Règle de construction (ou de remplissage) :

On répartit le nombre d'électrons de façon à ce que l'atome ait l'énergie la plus basse possible à l'état fondamental. On « remplit » donc les orbitales en respectant le principe de Pauli, en commençant par les énergies les plus basses, de proche en proche (règle de Klechkowski), jusqu'à épuisement des électrons. L'énergie de l'atome est la somme des énergies hydrogénéennes des électrons individuels [1].

VII.2 Règle de Klechkowski (ordre de remplissage) : [5]

Empiriquement, on constate que le remplissage des orbitales s'effectue dans l'ordre suivant :



En fait, il y a beaucoup d'atomes qui font exception à cette règle ; par ordre de Z croissant : Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Gd, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U...

VII.3 Règle de Hund :

Lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles.

Lorsqu'une sous couche n'est pas complète, les électrons occupent le maximum d'orbitales avec des spins de même sens [17].

Exemples



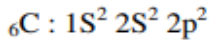
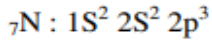
La règle de Hund est indispensable lorsqu'on s'intéresse à une configuration électronique détaillée, comme celle où les orbitales sont représentées par des cases.

Ainsi, chaque orbitale atomique est remplie avec au plus deux électrons, et alors leurs spins sont forcément opposés (antiparallèles).

VII.4 Notations de la configuration

Deux notations sont couramment utilisées pour donner les configurations électroniques des atomes.

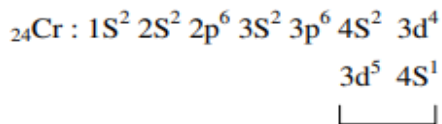
Dans la première notation, on écrit les symboles nl de l'orbitale et on met en exposant le nombre d'électrons. Rappelons qu'une sous-couche l a $2l+1$ orbitales, correspondant aux valeurs possibles de m_l . Exemples (à l'état fondamental) :



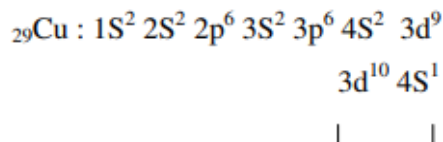
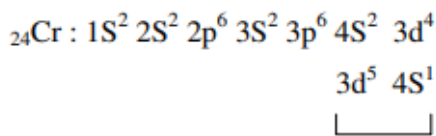
Exception à la règle de Klechkowski [9]:

A partir de $n = 4$, le remplissage des orbitales atomiques ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski. De nombreuses irrégularités apparaissent dans le remplissage des sous couches d.

Exemple



Exemple



On accole les cases représentant des orbitales de même l . Dans ces cases quantiques, on place les électrons, représentés chacun par une flèche qui symbolise le spin : la flèche vers le haut notant le spin $+1/2$ et la flèche vers le bas le spin $-1/2$, deux électrons dans la même case devant être notés :



VII.5 Règle de Slater

Elle donne des valeurs de coefficients d'écrans et permettent de calculer le numéro atomique effectif (z_{eff} et $z_{\text{eff}} < Z$) et par conséquent le rayon atomique (r_a), l'énergie (E_n) et le potentiel de la première ionisation (PI_1) [5].

$$z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{ij} \dots \dots \text{Eq IV.23}$$

σ_{ij} : constante d'écran

VIII. Constante d'écran

Considérons un électron e_i dans un atome polyélectronique. Il est en interaction avec le noyau et tous les autres électrons. Son attraction par la charge Z_{eff} du noyau est atténuée par la répulsion des autres électrons. Ces autres électrons jouent le rôle d'un écran à l'attraction du noyau sur l'électron e_i . Tout se passe alors comme si une charge amoindrie Z_{eff} agissait sur e_i , où Z_{eff} est un numéro atomique effectif inférieur à Z . Ce nombre Z_{eff} est d'autant plus inférieur à Z qu'il y a beaucoup d'électrons entre e_i et le noyau, c'est-à-dire que e_i est plus externe. Pour estimer les Z_{eff} , il faut retrancher à Z les effets des divers électrons autres que e_i . On attribue empiriquement à chaque électron e_j situé entre e_i et le noyau une constante d'écran σ_{ij} qui dépend donc de e_j et aussi de e_i , puisqu'elle sera d'autant plus importante que e_j sera près du noyau et e_i loin du noyau. On attribue des valeurs nulles aux constantes d'écran des électrons e_j placés plus loin du noyau que l'électron e_i . Ces valeurs (tableau IV.1) ont été déterminées empiriquement par une moyenne sur plusieurs atomes en partant des énergies d'ionisation expérimentales [17] :

on pose

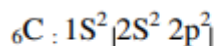
$$E_1 = 13,6 \times Z_{\text{eff}}^2 / n^2$$

| | | e_j | | | | | | | |
|-------|--------|-------|--------|--------|------|--------|------|------|--------|
| | | 1s | 2s, 2p | 3s, 3p | 3d | 4s, 4p | 4d | 4f | 5s, 5p |
| e_i | 1s | 0,31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2s, 2p | 0,85 | 0,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 3s, 3p | 1 | 0,85 | 0,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 3d | 1 | 1 | 1 | 0,35 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 4s, 4p | 1 | 1 | 0,85 | 0,85 | 0,35 | 0 | 0 | 0 |
| | 4d | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | 0 | 0 |
| | 4f | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | 0 |
| | 5s, 5p | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,35 |

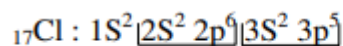
Tableau IV.1. Valeurs des σ_{ij} (« écrantage » de e_i par e_j) [9].

Exemples

Calculer le numéro atomique effectif de ${}_6\text{C}$ et ${}_{17}\text{Cl}$



$$Z_{\text{eff}} = 6 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85) \Rightarrow z_{\text{eff}} = 3,25$$



$$Z_{\text{eff}} = 17 - (6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \Rightarrow z_{\text{eff}} = 6,1$$

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 01

1) Etablissez la configuration électronique des éléments suivants :

${}_{28}\text{Ni}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{14}\text{Si}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{46}\text{Pb}$

2) Calculer le Z_{effectif} de chaque élément.

3) Calculer pour chaque élément le rayon d'orbite de l'électron qui se trouve sur la dernière couche

4) Calculer en (ev) puis en joule, pour chaque élément l'énergie de l'électron qui se trouve sur la dernière couche.

Exercice 02

1) Les séries suivantes de valeurs pour les nombres quantiques caractérisant un électron sont-elles possibles ou non ? Justifier votre réponse

a- $n = 2, l = 0, m = 0$

b- $n = 2, l = 1, m = -1$

c- $n = 2, l = 2, m = 0$

d- $n = 4, l = 1, m = -2$

2) Voici des structures électroniques écrites à l'aide des cases quantiques. Corriger celles qui ne sont pas correctes



3) On donne les structures électroniques de la dernière couche de deux éléments X et Y.

Quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de Klechkowski.

Expliquer. a- X : $n S^2 (n-1) d^2$

b- Y : $n S^2 (n-1) d$

Corrigé des exercices Chapitre IV

Exercice 01

1) ${}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

${}_{18}\text{Ar}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

${}_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

${}_{46}\text{Pb}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$

2) ${}_{28}\text{Ni}: Z_{\text{eff}}=28 - (1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) \quad Z_{\text{eff}}=4,05$
 ${}_{18}\text{Ar}: Z_{\text{eff}}=18 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \quad Z_{\text{eff}}= 6,75$
 ${}_{14}\text{Si}: Z_{\text{eff}}=14 - (3 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \quad Z_{\text{eff}}= 4,15$
 ${}_{16}\text{S}: Z_{\text{eff}}=16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \quad Z_{\text{eff}}= 5,45$
 ${}_{46}\text{Pb}: Z_{\text{eff}}=46 - (1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 28 \times 1) \quad Z_{\text{eff}}= 4,05$

3) $r_a = h^2 / (4 \times \pi^2 \times k \times m \times e^2) \quad r_a = 0,53 \times (n^2 / Z_{\text{eff}}) \text{ (A}^\circ\text{)}$

${}_{28}\text{Ni}: n=4 \quad Z_{\text{eff}}=4,05 \quad r_a = 2,09 \text{ A}^\circ$

${}_{18}\text{Ar}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 6,75 \quad r_a = 0,706 \text{ A}^\circ$

${}_{14}\text{Si}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 4,15 \quad r_a = 1,15 \text{ A}^\circ$

${}_{16}\text{S}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 5,45 \quad r_a = 0,875 \text{ A}^\circ$

${}_{46}\text{Pb}: n=5 \quad Z_{\text{eff}}= 4,05 \quad r_a = 3,27 \text{ A}^\circ$

4) $E_n = - [(4 \times \pi^2 \times k^2 \times m \times e^4) / h^2] * (Z_{\text{eff}}^2 / n^2) = -13,6 * (Z_{\text{eff}}^2 / n^2) \text{ [ev]}$

Et $1 \text{ ev} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ Joules}$

- ${}_{28}\text{Ni}: n=4 \quad Z_{\text{eff}}=4,05 \quad E_n = -13,94 \text{ ev} \quad E_n = -22,3 \times 10^{-19} \text{ Joules}$
- ${}_{18}\text{Ar}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 6,75 \quad E_n = - 68,85 \text{ ev} \quad E_n = -110,16 \times 10^{-19} \text{ Joules}$
- ${}_{14}\text{Si}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 4,15 \quad E_n = -26,02 \text{ ev} \quad E_n = - 41,64 \times 10^{-19} \text{ Joules}$
- ${}_{16}\text{S}: n=3 \quad Z_{\text{eff}}= 5,45 \quad E_n = -44,88 \text{ ev} \quad E_n = -71,8 \times 10^{-19} \text{ Joules}$

- ${}_{46}\text{Pb}$: $n=5$ $Z_{\text{eff}}= 4.05$ $E_n = 8,92 \text{ ev}$ $E_n = -14,27 \times 10^{-19} \text{ Joules}$

Exercice 02

1)

- a- $n = 2, l = 0, m = 0$ oui ($0 \leq l \leq n - 1$ et $-l \leq m \leq l$)
- b- $n = 2, l = 1, m = -1$ oui ($0 \leq l \leq n - 1$ et $-l \leq m \leq l$)
- c- $n = 2, l = 2, m = 0$ non ($0 \leq l \leq n - 1$)
- d- $n = 4, l = 1, m = -2$ non ($-l \leq m \leq l$)

2)

- a- n'est pas correcte la règle de Hund n'est pas respecté
- b- n'est pas correcte la règle de Pauli n'est pas respecté
- a- n'est pas correcte la règle de Hund n'est pas respecté

3)

- a- n'est pas correcte les ϵ de la couche $(n-1) d^2$ sont plus près du noyau que celle de la couche $n S^2$
- b- n'est pas correcte les ϵ de la couche $(n-1) d^9$ sont plus près du noyau que celle de la couche $n S^2$ et en plus la couche S empreinte un ϵ à la couche d et sa devient $(n-1) d^{10} n S^1$