

Chapitre IV de chimie 1

Modèles basés sur la mécanique ondulatoire

4.1. Dualité onde – corpuscule

Le quantique de Bohr comporte, concernant les électrons deux idées essentielles :

- 1- L'énergie des électrons est quantifiée : cette idée est conservée dans le modèle ondulatoire.
- 2- Le mouvement des électrons s'effectue sur des trajectoires, ou orbites stables et géométriquement bien définies (circulaire : Bohr). Cette représentation est abandonnée, pour être remplacée par la notion de probabilité de présence.

Il s'est avéré que la mécanique classique ne pouvait rendre compte du mouvement des particules élémentaires et la rapidité de leur mouvement fait qu'il est illusoire d'en déterminer le mouvement par la trajectoire et la vitesse. C'est pourquoi est apparu très rapidement la nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

De Broglie en posa les fondements, cette nouvelle théorie la mécanique ondulatoire attribue à la matière un double aspect ondulatoire et corpusculaire.

Aspect corpusculaire de la lumière (effet photo électrique)

Einstein interprète l'effet photo électrique en considérant une radiation lumineuse comme constituée de « grains » appelés photons correspondant chacun à un quantum d'énergie $h\nu$. Lorsqu'un de ces photons tombe sur une plaque

métallique : $h\nu = E_0 + \frac{1}{2}mv^2$, on posant $E_0 = h\nu_0$; on obtient : $h(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2}mV^2$ (1)

$$\frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow hC\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) = \frac{1}{2}mV^2 \text{(2)}$$

Nous avons : $\Delta E = \Delta mc^2$ (relation d'Einstein), c'est-à-dire qu'à une variation de masse Δm correspond une libération d'énergie $h\nu$ tel que : $h\nu$; ceci conduit à attribuer à un photon la masse fictive m_p telle que : $h\nu = m_p c^2$.

$$\text{D'où : } \nu = m_p \frac{C^2}{h} \Rightarrow \frac{\nu}{C} = m_p \frac{C}{h} \Rightarrow \frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} = m_p \frac{C}{h} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{m_p C}} \text{(3)}$$

Cette relation (3) où figure à la fois masse et longueur d'onde traduit le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

4.1.1. Hypothèse de De Broglie

Il postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. A toute particule en mouvement, en particulier l'e⁻ doit être associée une onde appelée onde – pilote. Par analogie à la formule (3) dans laquelle le produit $m_p C$ représente la quantité de mouvement du photon, l'onde pilote d'un électron de masse m_e animé d'une vitesse

$$\text{« v » possède la longueur d'onde : } \boxed{\lambda = \frac{h}{m_e v}} \text{(4)}$$

4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule : $\Delta P_x = m \Delta V_x$.

$$\text{Il s'écrit : } \Delta(mV) \Delta x \geq \bar{h} \Rightarrow m \Delta V \Delta x \geq \bar{h} \quad \text{avec : } \bar{h} = \frac{h}{2\pi} \text{(5)}$$

Exp : Calculer pour deux particules l'incertitude sur l'abscisse Δx . l'erreur relative sur la vitesse étant supposée égale à 10^{-5} , l'incertitude Δv sera $10^{-5} v$ et Δp sera $10^{-5} m v$.

$$\text{Solution : D'après la relation : } m \Delta V \Delta x \geq \bar{h} \Rightarrow \Delta x = \frac{\bar{h}}{m \Delta V} \Rightarrow \Delta x = \frac{\bar{h}}{10^{-5} m V}$$

Echelle macroscopique

Particule : un plomb de chasse

Masse : 1 g

Vitesse : 30m/s

Précision : 10^{-5}

$$\Delta x = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 2 \cdot 3.14} = 0.0351 \cdot 10^{-26} m$$

échelle microscopique

l'électron dans l'atome d'hydrogène

$9.11 \cdot 10^{-31}$ Kg

$3 \cdot 10^6$ m/s

10^{-5}

$$\Delta x = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 0.9 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 3.14} = 0.39 \cdot 10^{-4} m$$

Résultat inappréciable

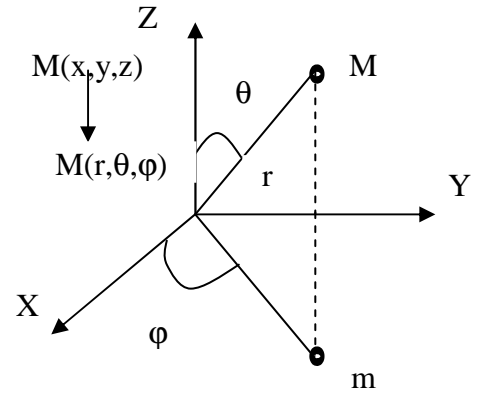
résultats important

Donc le principe d'incertitude de Heisenberg est important à l'échelle atomique.

4.3. Fonction d'onde (d'état)

Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée fonction d'état (d'onde). Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point $M(x, y, z)$ de l'espace à un instant t . Elle est notée $\psi(x, y, z, t)$.

C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique, il représente la densité de probabilité de présence de la particule.



4.3.1. Probabilité de présence

On appelle $dp = |\psi|^2 dv$ la probabilité de présence de l'électron, à l'instant t dans l'élément de volume dv . Bien entendu, pour tous l'espace : $p = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dv = 1$; on a la certitude de trouver l'électron, la fonction ψ est alors normée.

4.3.2. Equation de Schrödinger

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ est une solution de l'équation suivante : $-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \psi = E \psi$; c'est une équation aux dérivées partielles où m est la masse de la particule et $E_p = -\frac{Z k e^2}{r}$ son énergie potentiel. Cette équation traduit, la conservation de l'énergie total E . si on note :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_p \equiv \text{Hamiltonien}$$

; l'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus

1 4 4 4 2 4 4 4 3
 Δ (laplacien)

condensée : $H\psi = E\psi$ avec $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_p = -\frac{\bar{h}^2}{2m} \Delta + E_p$, avec : $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$ et $E_p = -\frac{Z k e^2}{r}$.

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique.

1- Aspect ondulatoire

On part d'une onde stationnaire dont l'amplitude est indépendant du temps pour un système unidimensionnel :

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (6)$$

2- Aspect corpusculaire

D'après De Broglie : $mV = p = \frac{h}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$

3- Conservation d'énergie

$$E = E_c + E_p(x) \dots \dots \dots (7)$$

La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation de Schrödinger. Considérons le cas simple d'une particule se déplaçant sur un axe des x dans un potentiel $E_p(x)$ indépendant du temps.

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

Dérivée première par rapport à x : $\frac{d\psi}{dx} = -\frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$

Dérivée seconde par rapport à x : $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (8)$

Et D'après De Broglie : $mV = p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mV} \dots \dots \dots (9)$

$$(8) \text{ et } (9) \Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} m^2 V^2 \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} m^2 V^2 \psi(x) \dots\dots\dots(10)$$

$$E_C = \frac{1}{2} m V^2 \Rightarrow 2E_C = m V^2, \text{ D'autre part : } E = E_C + E_p(x) \Rightarrow E_C = E - E_p(x)$$

$$\text{D'où : } \Rightarrow 2(E - E_p(x)) = m V^2 \dots\dots\dots(11)$$

$$(10) \text{ et } (11) \Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2}{h^2} m (E - E_p(x)) \psi(x) \Leftrightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m E \psi(x) - \frac{8\pi^2}{h^2} m E_p(x) \psi(x) = 0 \dots\dots(12)$$

$$\Rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + E_p(x) \psi(x) = E \psi(x) \text{ (Équation de Schrödinger)}$$

La fonction d'onde Ψ satisfait à l'équation, dite de Schrödinger. Dans cette équation les inconnus sont E et $\Psi(x)$.

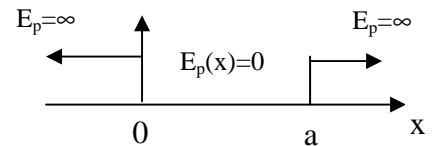
4.3.3. Valeurs propres et fonctions propres de l'Hamiltonien (H)

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que celle-ci n'a de solutions physiquement acceptables Ψ que pour certaines valeurs de l'énergie : ces valeurs particulières de l'énergie sont appelées valeurs propres de l'énergie et les fonctions Ψ correspondantes les fonctions propres.

Soit une particule de masse m se déplaçant suivant l'axe de x , dans un potentiel $E_p(x)=0$; c'est ce qu'on appelle un puits de potentiel.

Dans le puits de potentiel, la particule possède seulement l'énergie cinétique.

$$E_C = \frac{P_x^2}{2m} \text{ Avec : } P_x : \text{Moument cinétique}$$



La fonction Ψ ne dépend que de x , l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi(x) \Rightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + E \psi(x) = 0, \text{ ou : } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi(x) = 0 \dots\dots\dots(13)$$

$$\text{Posons : } \alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \text{ nous avons donc à résoudre l'équation différentielle : } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \alpha^2 \psi(x) = 0 \dots\dots\dots(14)$$

La solution générale peut s'écrire : $\psi(x) = A \sin(\alpha x + \varphi)$, α et φ étant deux constantes d'intégration.

La particule ne pouvant sortir du puits de potentiel, condition physique on doit avoir : $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$.

Pour $x=0 \Rightarrow \psi(0) = A \sin(\varphi) = 0 \Rightarrow \varphi = 0$,

Pour $x=a \Rightarrow \psi(a) = A \sin(\alpha a) = 0 \Rightarrow \alpha a = n\pi$ avec n : un nombre entier positif .

$$\alpha = \frac{n\pi}{a} = \frac{\sqrt{8\pi^2 m E}}{h} \Rightarrow \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \Rightarrow E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \dots\dots\dots(15)$$

On constate que l'énergie E_n de la particule est quantifiée. La fonction d'onde $\psi(x) = A \sin(\alpha x)$ contient encore une constante A que l'on calcule par la condition de normalisation : la particule est nécessairement entre $x=0$ et $x=a$.

$$p = \int_0^a |\psi|^2 dx = 1 \Rightarrow A^2 \int_0^a \sin^2(\alpha x) dx = 1 \Rightarrow \frac{A^2}{2} \int_0^a (1 - \cos(2\alpha x)) dx = 1 \Rightarrow \frac{A^2}{2} \left[x - \frac{1}{2\alpha} \sin 2\alpha x \right]_0^a$$

$$\Rightarrow \frac{A^2}{2} a = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}, \text{ d'ou : } \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \dots\dots\dots(16)$$

L'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ s'écrit donc, compte tenu des valeurs propre de l'énergie et des fonctions propres : $H\Psi_n = E_n \Psi_n$; n étant un entier.

4.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

4.4.1. Atome d'hydrogène en mécanique quantique

L'équation de Schrödinger s'écrit : $(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r})\psi = E\psi \dots\dots\dots(17)$

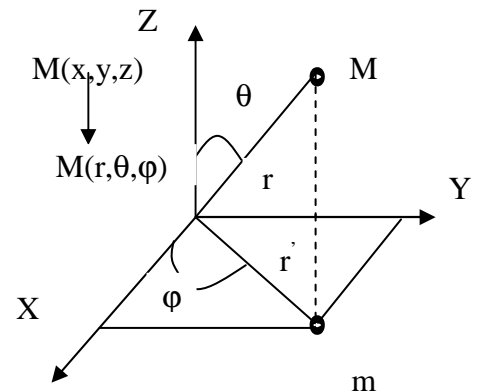
Le choix des coordonnées cartésiennes pour étudier ce problème est mal adapté et à cause de la symétrie sphérique de l'atome, on choisit les coordonnées sphériques r, θ, φ , $\Psi(r, \theta, \varphi)$.

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; & 0 < r < \infty \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi; & 0 < \theta < \pi \\ z &= r \cos \theta; & 0 < \varphi < 2\pi \end{aligned}$$

Nb : Élément de volume

$$dv = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 dr = (-\cos \theta)_0^\pi (\varphi)_0^{2\pi} r^2 dr = 4\pi r^2 dr$$

Donc : $dv = 4\pi r^2 dr$.



La résolution se fait en mettant la fonction $\Psi(r, \theta, \varphi)$ sous forme d'un produit de deux fonctions : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$.

La résolution de $H\Psi = E\Psi$ ne conduira à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie. Pour l'atome de l'Hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation : $E_n = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0 n^2 \hbar^2}$,

avec : m et e^- = masse et charge de l'électron, ϵ_0 = permittivité du vide et \hbar = constante de Planck, où n est un nombre pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, etc. Ce nombre s'identifie donc au nombre quantique principal, déjà présent dans le modèle de Bohr. En outre, pour $n=1$, on retrouve exactement la valeur de l'énergie du niveau fondamental de l'hydrogène : $E_1 = -13.6 \text{ eV}$. On retrouve également, dans la détermination mathématique des fonctions d'onde, les deux autres nombres quantiques l et m .

En résumé pour l'atome d'Hydrogène, la résolution de l'équation de Schrödinger est possible et elle donne :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \dots\dots\dots(18)$$

$$\text{et } \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \dots\dots\dots(19)$$

Avec : n, l, m sont trois entiers dits nombres quantiques.

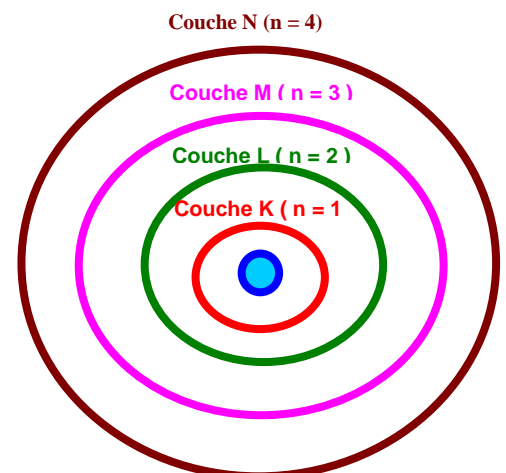
Dans l'expression des orbitales atomiques les valeurs r, θ, φ se séparent **en partie radiale** ($R_{n,l}(r)$) et en partie angulaire ($Y_{l,m}(\theta, \varphi)$).

Pour une même valeur de E_n , il y a plusieurs orbitales $\Psi_{n,l,m}$ possibles. Ces orbitales diffèrent par les nombres n, l et m . Ceci implique que le niveau d'énergie E_n est **dégénéré**.

4.4.2. Les nombres quantiques

L'électron est décrit à l'aide de quatre nombres quantiques n, l, m et S ; introduit par la théorie de Bohr puis retrouvés empiriquement par la résolution de l'équation de Schrödinger

Un modèle simple consiste à considérer le cortège électronique des atomes poly-électronique comme étant constitué de couches concentriques caractérisées chacune par un nombre quantique principal n (identique à celui du modèle de Bohr); en l'appelant modèle en couches concentriques. Chaque couche est elle-même constituée de plusieurs sous-couches caractérisées par un deuxième nombre quantique l . Enfin chaque sous-couche est composée de plusieurs cases quantiques, chaque case étant caractérisée par un troisième nombre quantique m .



Le cortège électronique des atomes

4.4.2.1. Nombre quantique principal : n

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, Il s'agit d'un nombre entier non nul. Ce nombre caractérise le niveau occupé par l'électron, ou la couche qu'il occupe.

La couche électronique est parfois indiquée par une lettre MAJUSCULE au lieu de la valeur numérique de n.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbole de la couche	K	L	M	N	O	P	Q	R

Symbolisation du cortège électronique : Les Z électrons de l'atome neutre se répartissent sur plusieurs couches successives de plus en plus éloignées du noyau au fur et à mesure de l'augmentation de n.

Le nombre quantique n, caractérise la couche et quantifie son énergie. Il donne le volume effectif d'une orbitale ou la distribution spatiale de l'électron.

4.4.2.2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : λ

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n : $0 \leq \lambda \leq n - 1$, (soit n valeurs différentes). La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de λ .

Valeur de λ	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous-couche	s	p	d	f	h	g

Le nombre quantique l caractérise la sous-couche et décrit la forme générale de l'orbitale. Exp : n=4 \Rightarrow l=0, 1, 2, 3.

4.4.2.3. Nombre quantique magnétique : m

Ce troisième nombre quantique caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire l : $-\lambda \leq m \leq +\lambda$; soit $2\lambda + 1$ valeurs différentes). Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle , On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m.

Les valeurs de m sont définies en fonction du nombre quantique l est lui-même définie en fonction de n. Exp : n=3, $\lambda=0, 1, 2$ donc pour $\lambda=3$, m=0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$.

Etat d'un système

Le triplet (n, l, m) définit une orbitale atomique $\Psi_{n, l, m}$, il définit aussi un état du système. Au niveau donné (valeur de n) correspond n valeur de l (de 0 à n-1) et à chaque valeur de l, $2l+1$ valeurs de m. Ainsi le nombre de triplets n, l, m ou états est égal à n^2 .

Couche	n	l	m	Orbitale	Symbole
K	1	0	0	Ψ_{100}	1S
	2	0	0	Ψ_{200}	2S
L	2	1	+1	Ψ_{21+1}	2p+1
	2	1	0	Ψ_{210}	2p0
	2	1	-1	Ψ_{21-1}	2p-1
	3	0	0	Ψ_{300}	3S
	3	1	+1	Ψ_{31+1}	3p+1
	3	1	0	Ψ_{310}	3p0
M	3	1	-1	Ψ_{31-1}	3p-1
	3	2	+2	Ψ_{32+2}	3d+2
	3	2	+1	Ψ_{32+1}	3d+1
	3	2	0	Ψ_{320}	3d0
	3	2	-1	Ψ_{32-1}	3d-1
	3	2	-2	Ψ_{32-2}	3d-2

4.4.2.4. Nombre quantique de spin : s

Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes : $s = \pm \frac{1}{2}$. Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise : une flèche vers le haut (\uparrow) pour $s = +1/2$ ou vers le bas (\downarrow) pour $s = -1/2$. L'habitude (convention) veut que l'électron de spin $+1/2$ (\uparrow) soit placé à gauche et l'électron de spin $-1/2$ (\downarrow) à droite. ↑↓. Si l'on considère que l'électron tourne autour de lui-même, alors il produit un champ magnétique qui aura deux orientations possibles.

4.4.3. Orbitales atomiques : O.A

On appelle orbitales atomiques, les fonctions propres de $H\Psi = E\Psi$. Chaque fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est appelée habituellement orbitales atomique. Nous avons vu que $\Psi_{n, l, m}$ est le produit de deux (2) fonctions. Une radiale, ne dépend que de n et l et l'autre Y, fonction angulaire, dépend des nombres quantiques l et m.

Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l' e^- se trouve le plus souvent. Ψ^2 représente la densité de probabilité de présence de l' e^- en un point ou densité électronique.

$$\psi_{1,0,0} = 1s = A_1 e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \left| \begin{array}{l} a_0 : \text{rayon de la première orbite de Bohr, } A_1 \text{ et } A_2 \text{ sont des constantes se déduisant de la} \\ \text{condition de normalisation (la probabilité de présence de l}'e^- \text{ dans tous l'espace = 1).} \end{array} \right.$$

$$\psi_{2,0,0} = 2s = A_2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Remarque : les fonctions d'onde 1s et 2s ne dépendent que de r (pas de partie angulaire). Ce sont des orbitales atomiques (OM) de symétrie sphérique.

$$\psi_{2,1,0} = 2p_0 = B_0 r e^{\frac{-r}{2a_0}} \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,1} = 2p_1 = B_1 r e^{\frac{-r}{2a_0}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{2,1,-1} = 2p_{-1} = B_2 r e^{\frac{-r}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$$

Les fonctions d'onde 2p ne dépendent que de r et des paramètres angulaires (θ, φ) . Ce sont des orbitales atomiques directionnelles.

4.4.3.1. Représentation des orbitales atomiques $\Psi_{n,l,m}$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'Hydrogène donne l'expression suivante :

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

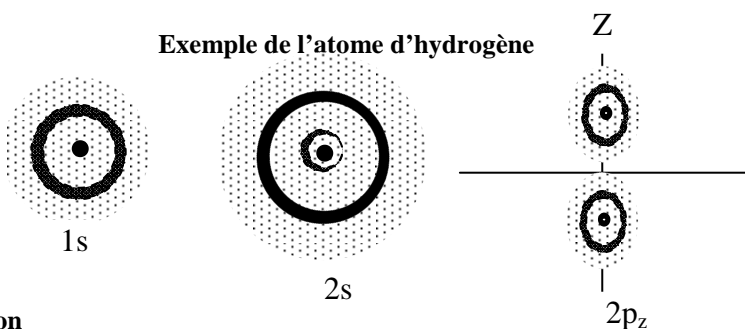
$dP = \Psi^2 d\tau$, avec : dP = probabilité de présence de la particule à l'instant t dans un petit espace $d\tau = dx dy dz$ entourant $M(x,y,z)$ et $p=1$ sur l'espace entier.

$$dP = (\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi))^2 d\tau = R_{n,l}^2 r^2 dr Y_{l,m}^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$$

$R_{n,l}^2 r^2 dr$ = la probabilité radiale (ne dépend que de n et l) : probabilité de trouver l'électron dans une direction donnée (θ, φ fixes) à une distance du noyau comprise entre r et r+dr. Comme $R_{n,l}^2 r^2$ ne dépend pas de m, la probabilité radiale est la même pour les orbitales 2P1, 2P0 et 2P-1.

4.4.3.1.1. Modèle de nuage électronique

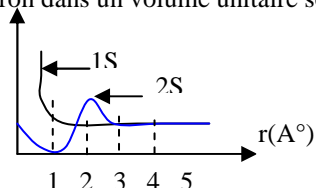
L'électron se déplaçant à grande vitesse sans trajectoire bien définie, on peut schématiser sa présence par un nuage de points dont la densité n'est pas uniforme, le noircissement plus ou moins intense traduit la plus ou moins grande probabilité de trouver l'électron.



4.4.3.1.2. Autres représentation

- Densité de présence

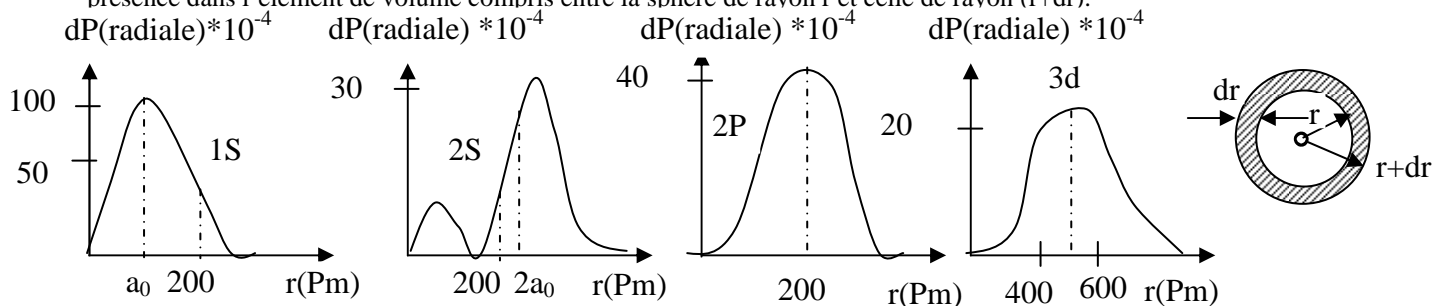
On peut représenter par une courbe, en fonction de la distance du noyau, la densité de probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène. C'est-à-dire la probabilité de trouver cet électron dans un volume unitaire soit : $\psi^2 = \frac{dp}{dv}$.



- Probabilité radiale

La distribution de la probabilité radiale pour l'hydrogène : $\frac{dp}{dr} = \psi^2 4\pi r^2$ permet de connaître la probabilité radiale de

présence de l'électron dans la coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr. Ou encore, on peut considérer la probabilité de présence dans l'élément de volume compris entre la sphère de rayon r et celle de rayon (r+dr).



Nb : Le rayon le plus probable (a_0 pour 1s, $4a_0$ pour 2p) augmente avec n (distance moyenne e-noyau).

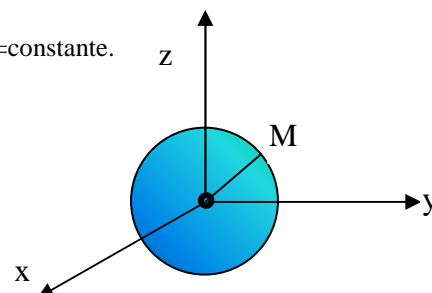
- **Représentation angulaire des orbitales atomique**

La représentation angulaire est la plus importante car elle consiste à représenter la surface formée par l'ensemble des points M tel que $OM=Y_{n,l}(\theta, \varphi)$. Pour chaque direction de l'espace, définie par θ et φ on porte un segment OM de longueur $Y_{n,l}(\theta, \varphi)$. Cette représentation permet de préciser la direction de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est forte.

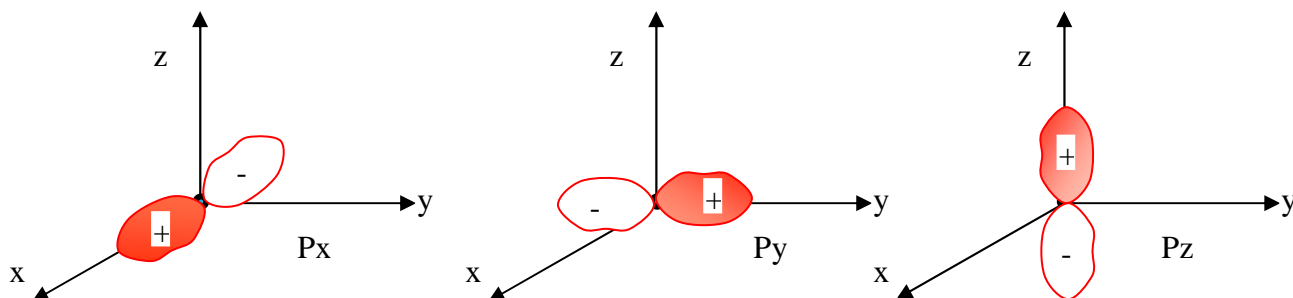
1. Orbitales s : $l=m=0$

Indépendance par rapport à θ et φ donc quelque soit la valeur de θ et de φ $OM=\text{constante}$.

Ceci définit une sphère de rayon r et centrée sur le noyau.

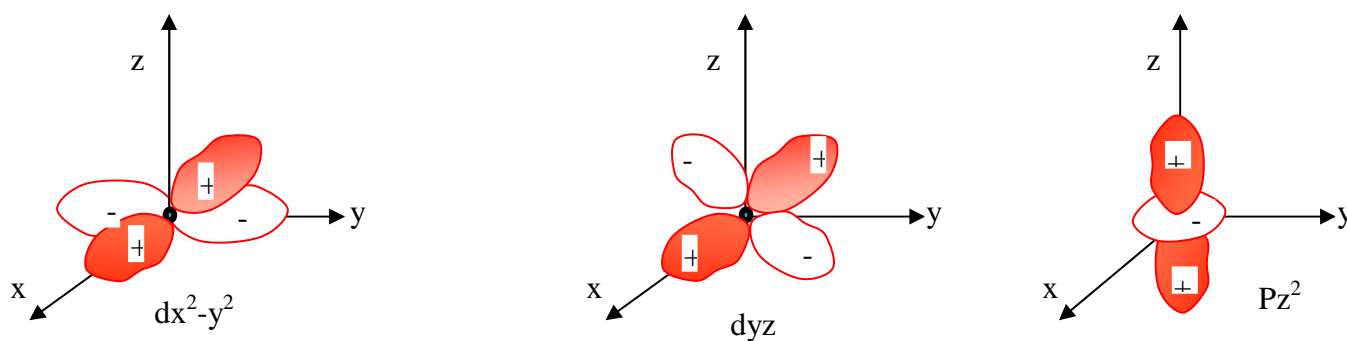


2. Orbitales p : $l=1, m=-1, 0, +1$ (P_{-1}, P_0, P_{+1})

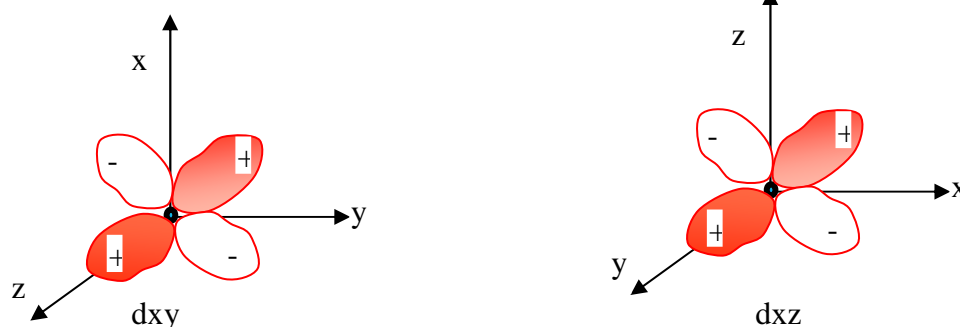


Nb : P_x présente une symétrie de révolution autour de l'axe OX . Le plan YOZ est un plan d'antisymétrie (plan nodal), c'est-à-dire que P_x s'annule en O . pour un électron dans un état décrit par l'orbitale P_x : la probabilité est maximale selon l'axe X , nulle selon les axes y et z et sur le noyau.

3. orbitales atomique d : $l=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$ ($d_{-2}, d_{-1}, d_0, d_{+1}, d_{+2} = d_{x^2-y^2}, d_z^2, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$)



Projections planes



Nb : Pour un électron dans un état décrit par l'orbitale d : la probabilité est maximale selon les axes X et Y pour dx^2-y^2 et selon z pour dz^2 .

4.4.4. Configuration électronique des éléments et règles de remplissage des orbitales atomique

4.4.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli 1925

Les quatre nombres quantiques constituent "les papiers d'identité" des électrons. Un jeu de 4 valeurs (n ; λ ; m ; s) décrit totalement la position d'un électron dans un atome. Couche (n) / sous-couche (l) / case quantique (m) / spin (s). Deux électrons du même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Conséquence pratique :



Dans une même case quantique (n , λ et m sont donc fixés) on ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre de quantique de spin opposés.

Les diverses couches successives

Couche K ($n = 1$) :

Cette première couche se décompose en 1 seule sous-couche 1s puisque l ne peut prendre que la valeur 0.

$n = 1, 0 \leq \lambda \leq n - 1 \Rightarrow \lambda = 0$, Sous-couche s .

$l = 0, -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = 0$, 1 case quantique.

Cette sous-couche 1s est composée d'une seule case puisque m ne peut prendre que la valeur 0.

Cette première couche pourra contenir au maximum deux électrons à spins anti-parallèles.



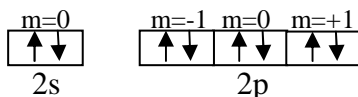
1s

Couche L ($n = 2$) :

$n = 2, 0 \leq \lambda \leq n - 1 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \text{ sous-couche } s \\ \lambda = 1 \text{ sous-couche } p \end{cases}$

$\lambda = 0 \Rightarrow -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = 0$, une case quantique \rightarrow deux (2) électrons au maximum

$\lambda = 1 \Rightarrow -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = -1; 0; +1$, trois (3) cases quantiques \rightarrow six (6) électrons au maximum



8 e⁻ maxi au total

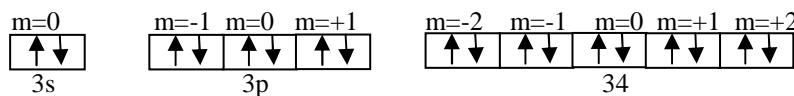
Couche M ($n = 3$) :

$n = 3, 0 \leq \lambda \leq n - 1 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \text{ sous-couche } s \\ \lambda = 1 \text{ sous-couche } p \\ \lambda = 2 \text{ sous-couche } d \end{cases}$

$\lambda = 0 \Rightarrow -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = 0$, une case quantique \rightarrow deux (2) électrons au maximum

$\lambda = 1 \Rightarrow -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = -1; 0; +1$, trois (3) cases quantiques \rightarrow six (6) électrons au maximum

$\lambda = 2 \Rightarrow -\lambda \leq m \leq +\lambda \Rightarrow m = -2; -1; 0; +1; +2$, 5 cases quantiques \rightarrow 10 électrons au maximum

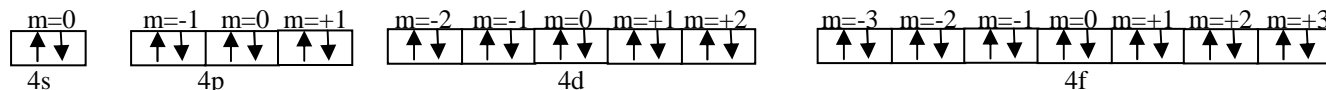


18 e⁻ maxi au total

Couche N ($n = 4$) :

$n = 4 \Rightarrow \lambda = 0 \quad \lambda = 1 \quad \lambda = 2 \quad \lambda = 3 \quad -3 \leq m \leq +3$

(4s) (4p) (4d) (4f) 32 e⁻ maxi au total



Généralisation :

Retenons la règle générale permettant de prévoir le nombre d'électron maximal que peut contenir une couche donnée.

$n_{\max} = 2 n^2$.

Sous-couche	s	p	d	f	g
Nombre de cases quantiques	1	3	5	7	9
Nombre maxi d'électron	2	6	10	14	18

4.4.4.2. Principe de stabilité ou règle de Kelechkowsky

La configuration électronique des éléments :

Etablir la configuration électronique d'un élément (on dit aussi structure électronique) consiste à décrire le cortège électronique de celui-ci, c'est à dire à attribuer à chaque électron de l'atome une "place" (couche/sous-couche/case/spin), ou plus exactement à déterminer pour chaque électron les valeurs de ses quatre nombres quantiques. Les électrons vont remplir

successivement les diverses couches, leur énergie dépend en premier lieu de la valeur de n , ($E = -R/n^2$) dans le modèle de Bohr), on devrait suivre l'ordre croissant des valeurs de n .

Cela n'est pas tout à fait exact :

- les diverses sous-couches n'ont pas exactement la même énergie ;
- l'ordre des niveaux ne pas rigoureusement l'ordre des valeurs croissantes de n après l'élément de $Z=20$.

Il existe une règle simple permettant de connaître l'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches : (Règle de Klechkowski)

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple $(n + \lambda)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + \lambda)$ conduisent à la même somme, ils seront classés par ordre de n croissant.

Ordre de remplissage des niveaux : **Règle de Klechkowski** :

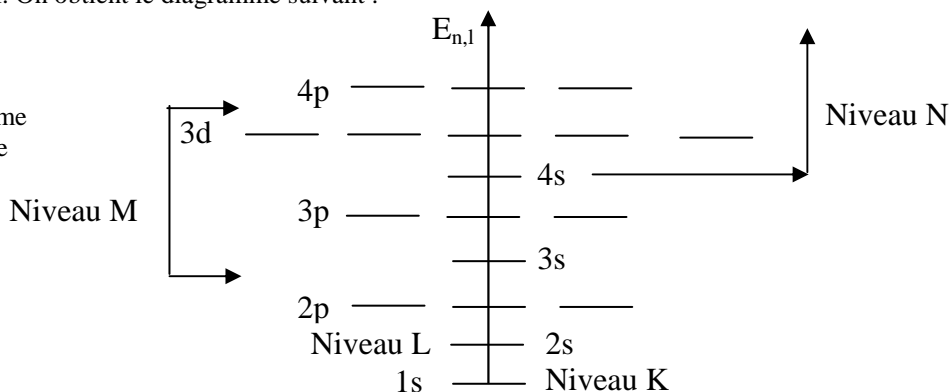
Tableau 1. Classement des sous niveaux en fonction d'énergie croissante

<i>sous - couche</i>	n	λ	$n + \lambda$	<i>ordre</i>
1s	1	0	1	1
2s	2	0	2	2
2p	2	1	3	3
3s	3	0	3	4
3p	3	1	4	5
4s	4	0	4	6
3d	3	2	5	7
4p	4	1	5	8
5s	5	0	5	9
4d	4	2	6	10
5p	5	1	6	11
6s	6	0	6	12
4f	4	3	7	13
5d	5	2	7	14
6p	6	1	7	15
7s	7	0	7	16
5f	5	3	8	17
6d	6	2	8	18

Diagramme d'énergie

On constate, à partir des résultats obtenus, que les sous niveaux ont des énergie croissantes comme l'indique le tableau 1. On peut représenter sur un axe verticalement en énergie les différents sous niveaux, chaque sous niveau étant représenté par un petit trait horizontal. On obtient le diagramme suivant :

Remarque : chaque trait du diagramme énergétique correspond à une orbitale atomique (O.A) ou case quantique.



Représentation mnémotechnique

Il existe une façon plus simple (mnémotechnique) de se rappeler cet ordre de remplissage. On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n . Le remplissage se fait selon les diagonales. Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la sous-couche correspondante : soit $2 * (2 \lambda + 1) = 4 \lambda + 2$.

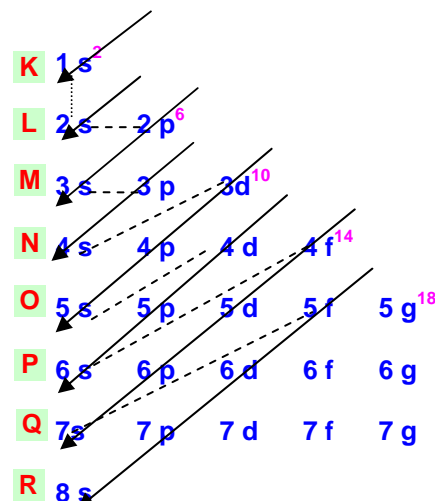
Etablissement de la configuration électronique d'un élément :

Dans la très grande majorité des cas, il suffit de suivre la règle de Klechkowski pour obtenir cette configuration. Il existe toutefois des exceptions.

Exp1: Soit à établir la configuration électronique de l'élément de $Z = 53$

Ordre de remplissage selon Klechkowski : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^5$.

Ecriture simplifiée : $K^2, L^8, M^{18}, N^{18}, O^7$.

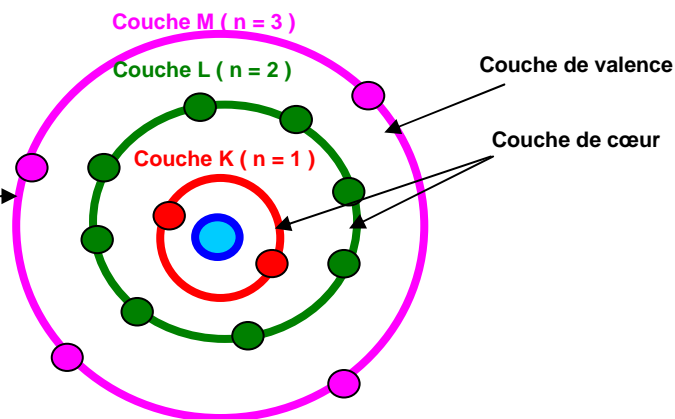


Electrons de cœur et électrons de valence

La configuration électronique d'un élément constitue une description complète du cortège électronique de celui-ci. En fait, il n'est pas nécessaire de l'écrire entièrement. Si on prend un atome simple $Z = 14$ par exemple, on trouve : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ ou K^2, L^8, M^4 .

On peut représenter symboliquement l'atome correspondant en utilisant le modèle simple des couches concentriques de la manière suivante :

Les trois couches occupées par des électrons ne jouent pas un rôle équivalent.



D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

- les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc plus facile à arracher pour obtenir un cation par exemple.
- les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux atomes différents, ces interactions se produiront entre les couches les plus externes de ceux-ci et les couches internes y participeront beaucoup moins.

La couche la plus externe de l'atome fixe les propriétés chimiques, pour cette raison cette couche est la plus importante et est appelée la couche de valence de l'atome. Les autres couches plus internes sont appelées des couches de cœur et n'ont généralement pas besoin d'être détaillées.

Configurations électroniques simplifiées:

Pour tenir compte de la remarque précédente nous allons adopter une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence. Pour cela nous allons utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables. Cette stabilité particulière les distinguent nettement des autres éléments mais nous verrons pourquoi ultérieurement. Pour l'instant retenons seulement leurs noms, leurs numéros atomiques et faisons les apparaître dans la règle de Klechkowski.

Nom	Symbole	Numéro atomique
Hélium	He	2
Néon	Ne	10
Argon	Ar	18
Krypton	Kr	36
Xénon	Xe	54
Radon	Rn	86

K	1s ²									He (Z = 2)
L	2s	2p ⁶								Ne (Z = 10)
M	3s	3p	3d ¹⁰							Ar (Z = 18)
N	4s	4p	4d	4f ¹⁴						Kr (Z = 36)
O	5s	5p	5d	5f	5g ¹⁸					Xe (Z = 54)
P	6s	6p	6d	6f	6g					Rn (Z = 86)
Q	7s	7p	7d	7f	7g					
R	8s									

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée : [configuration du gaz rare] + couches externes. Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur : He pour $2 < Z < 10$; Ne pour $10 < Z < 18$; Ar pour $18 < Z < 36$; Kr pour $36 < Z < 54$; Xe pour $54 < Z < 86$; Rn pour $Z > 86$.

Exemples : pour $Z = 53$ dont la configuration complète a été établie précédemment, $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$; on écrira plus simplement : ${}_{36}\text{(Kr)} 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$. Pour $Z = 88$ on écrira : $88 = 86 + 2 \rightarrow (\text{Rn}) 7s^2$, pour $Z = 48$ on écrira : $48 = 36 + 12 \rightarrow (\text{Kr}) 5s^2, 4d^{10}$, pour $Z = 33$ on écrira : $33 = 18 + 15 \rightarrow (\text{Ar}) 4s^2, 3d^{10}, 4p^3$.

Mise en évidence de la couche de valence

La couche de valence étant la plus importante au point de vue propriétés chimiques on la met souvent en évidence dans la configuration électronique. Cela est en partie fait dans les configurations simplifiées où le terme entre parenthèse correspondant à la configuration d'un gaz rare désigne forcément des électrons de cœur. La couche de valence est normalement la couche la plus externe occupée par des électrons. Couche dont n le plus élevé. (Néanmoins si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on considérera cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.).

Exemples :

$Z = 32$: $32 = 18 + 14 \rightarrow (\text{Ar}) 4s^2, 3d^{10}, 4p^2 \Rightarrow (\text{Ar}) 3d^{10}, 4s^2, 4p^2 \Rightarrow 4s^2, 4p^2$: $n = 4 \Rightarrow$ Valence et $3d^{10}$: Sous-couche complète = cœur.

$Z = 26$: $26 = 18 + 8 \rightarrow (\text{Ar}) 4s^2, 3d^6 \Rightarrow 4s^2$: $n = 4 \Rightarrow$ Valence et $3d^6$: Sous-couche incomplète = Valence.

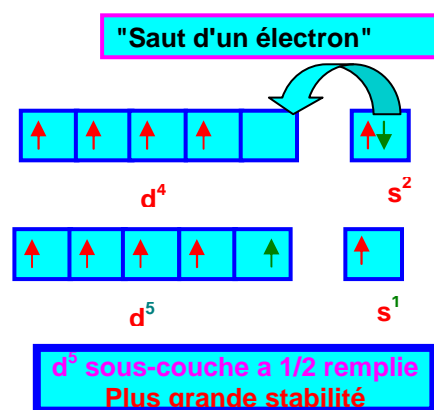
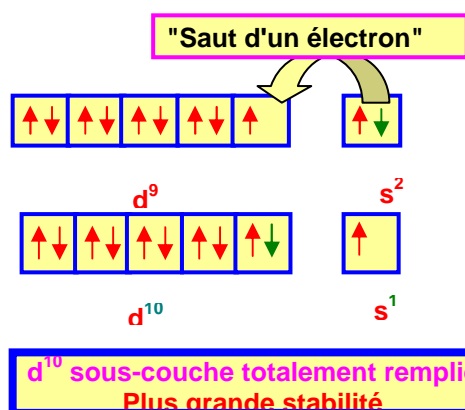
$Z = 23$: $23 = 18 + 5 \rightarrow (\text{Ar}) 4s^2, 3d^3$; $4s^2$: $n = 4 \Rightarrow$ Valence et d^3 : Sous-couche incomplète = Valence.

Exceptions à la Règle de Klechkowski :

Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	(Ar) 3d 4 4s 2	(Ar) 3d 5 4s 1
29	Cuivre	Cu	(Ar) 3d 9 4s 2	(Ar) 3d 10 4s 1
41	Niobium	Nb	(Kr) 4d 3 5s 2	(Kr) 4d 4 5s 1
42	Molybdène	Mo	(Kr) 4d 4 5s 2	(Kr) 4d 5 5s 1
44	Ruthénium	Ru	(Kr) 4d 6 5s 2	(Kr) 4d 7 5s 1
45	Rhodium	Rh	(Kr) 4d 7 5s 2	(Kr) 4d 8 5s 1
46	Palladium	Pd	(Kr) 4d 8 5s 2	(Kr) 4d 10
47	Argen	Ag	(Kr) 4d 9 5s 2	(Kr) 4d 10 5s 1
57	Lanthane	La	(Xe) 4f 1 6s 2	(Xe) 5d 1 6s 2
58	Cérium	Ce	(Xe) 4f 2 6s 2	(Xe) 4f 1 5d 1 6s 2
64	Gadolinium	Gd	(Xe) 4f 1 6s 2	(Xe) 4f 7 5d 1 6s 2
78	Platine	Pt	(Xe) 4f 14 5d 8 6s 2	(Xe) 4f 14 5d 9 6s 1
79	Or	Au	(Xe) 4f 14 5d 9 6s 2	(Xe) 4f 14 5d 10 6s 1
89	Actinium	Ac	(Rn) 5f 1 6d 0 7s 2	(Rn) 6d 1 7s 2
90	Thorium	Th	(Rn) 5f 2 6d 0 7s 2	(Rn) 6d 2 7s 2
91	Protactinium	Pa	(Rn) 5f 3 6d 0 7s 2	(Rn) 4f 2 6d 1 7s 2
92	Uranium	U	(Rn) 5f 4 6d 0 7s 2	(Rn) 4f 3 6d 1 7s 2
93	Neptunium	Np	(Rn) 5f 5 6d 0 7s 2	(Rn) 4f 4 6d 1 7s 2
96	Curium	Cm	(Rn) 5f 8 6d 0 7s 2	(Rn) 4f 7 6d 1 7s 2

Toutes ces exceptions concernent des éléments possédant une sous-couche d ou f incomplète. Toutes ces exceptions ne sont pas à connaître. Mais certaines peuvent être "justifiées" à l'aide d'une règle simple qui s'appliquera aussi dans d'autres domaines que nous aborderons ultérieurement.

Cette règle que nous admettrons est la suivante : Une sous-couche totalement remplie ou à 1/2 remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type $d^9 s^2$ (Cu, Ag et Au) et $d^4 s^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $d^{10} s^1$ et $d^5 s^1$. On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s "saute" sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons. La configuration obtenue est alors plus stable que la configuration initiale. La même règle s'applique au Palladium dont la configuration réelle est en d^{10} (au lieu de $d^8 s^2$).



Enfin signalons le cas des éléments de type f appelés aussi terres rares. Normalement le niveau f devrait se remplir avant le niveau d suivant, pour beaucoup d'entre eux, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir.

4.4.4.3. Règle de Hund

Distinction entre Etat Fondamental et Etat Excité :

Le remplissage des sous-couches incomplètes peut parfois se faire de plusieurs manières différentes. La règle de Hund, permet de choisir entre ces divers remplissage quel est celui qui correspond à l'énergie la plus basse c'est à dire à l'état fondamental de l'atome étudié. Les autres états seront alors des états excités.

On commence par mettre un électron dans chaque case quantique d'une sous-couche avant de faire des paires d'électrons. Le nombre d'électrons célibataires et a spins parallèles est ainsi maximal. Il n'existera de paires d'électrons que si le nombre d'électrons présents dans la sous-couche est supérieur aux nombres de cases quantiques qui la composent. L'habitude veut que l'on remplisse les cases d'une même sous-couche de la gauche vers la droite. On mettra donc un électron spin vers le haut \uparrow dans chaque case de la sous-couche avant de commencer à faire des paires d'électrons à spins anti-parallèles ($\downarrow\uparrow$) dans une même case quantique.

4.4.4.4. Règles d'édification de niveau électronique

Nous allons étudier la représentation des Z électrons de l'atome de numéro atomique Z, cet atome étant dans un état fondamental. Le remplissage successif des sous niveaux obéit à trois règles fondamentales.

- Principe de stabilité :** on vas occuper les O.A par ordre d'énergie croissante, en commençant par l'orbitale de plus basse énergie.
- Principe de Pauli :** Une orbitale atomique ne pourra décrire que 2 e⁻ à spin antiparallèles.
- Règle de Hund :** Lorsqu'on dispose d'orbitales atomiques de même énergie (2p, 3d...etc) on occupe le maximum d'orbitales atomiques en mettant un seul e⁻ sur chaque orbitale atomique, les spins étant parallèles, avant de commencer à faire des paires d'électrons à spins anti-parallèles ($\downarrow\uparrow$) dans une même case quantique.

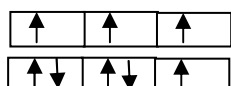
Exemples de structures électroniques

Hydrogène : ${}_1\text{H} : 1s^1$

Hélium : ${}_2\text{He} : 1s^2$

Azote : ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

Fluor : ${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$



Structure électronique des ions

Chercher la configuration électronique de l'élément, si il s'agit d'un cation (+) enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion (-) ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas attention à l'ordre de remplissage.

${}_{11}\text{Na} : (\text{Ne}) 3s^1$

${}_{11}\text{Na}^+ : (\text{Ne}) 3s^0$

${}_{17}\text{Cl} : (\text{Ne}) 3s^2 3p^5$

${}_{17}\text{Cl}^- : (\text{Ne}) 3s^2 3p^6$

${}_{26}\text{Fe} : (\text{Ar}) 4s^2 3d^6$

${}_{26}\text{Fe}^{+2} : (\text{Ar}) 4s^0 3d^6$

${}_{26}\text{Fe}^{+3} : (\text{Ar}) 4s^0 3d^5$

Résumé et Conclusion

- Dans ce chapitre nous avons décrit simplement le cortège électronique des atomes.
- Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n, l, m et s.
- Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n.
- Chaque couche est composées de sous-couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l.
- Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m.
- Une case quantique ne peut contenir au maximum deux électrons de spin s opposés. Les règles de Klechkowski et de Hund permettent de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description.
- Ce modèle simple va nous conduire à la notion de Classification Périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés atomiques.

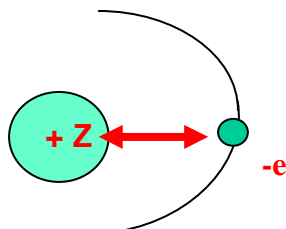
5. Effet écran : Approximation de Slater

5.1. Modèle de Bohr pour les Hydrogénoïdes

$$E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} \text{ Avec } E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

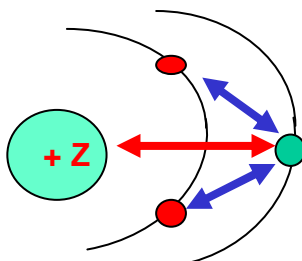
Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogénoïdes à 1 seul électron. Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogénoïdes. Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques. On appelle ces règles les approximations hydrogénoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde



Attraction

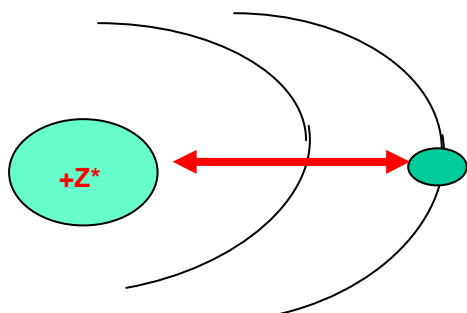
Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



Attraction « corrigée »

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

5.2. Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons : $Z^* = Z - \sum \sigma$, Avec : σ = constante d'écran. Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effets d'écran σ entre électrons.

5.3. REGLES DE SLATER

1. Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater : [1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p] [5d] ; [5f]...

2. Valeurs des constantes d'écran

2.1. Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)

2.2. Electron d'un groupe plus externe : situé à droite du groupe étudié : $\sigma = 0$

2.3. Electrons d'un groupe plus interne : situé à gauche du groupe étudié

Deux cas à distinguer :

2.3.1. L'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

* Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

* Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

2.3.2. L'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

* Les électrons de tous les groupes plus internes (n-1) (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

Résumé:

résumé:

Electron étudié	Effets d'écran des autres électrons					Groupe externe nj > ni
	Groupe interne nj < ni -1	Groupe précédant nj = ni -1	Même groupe			
			[s , p]	[d]	[f]	
[s , p]	1	0.85, (1s : 0,3)	0.35	0	0	0
[d]	1	1	1	0.35	0	0
[f]	1	1	1	1	0.35	0

Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

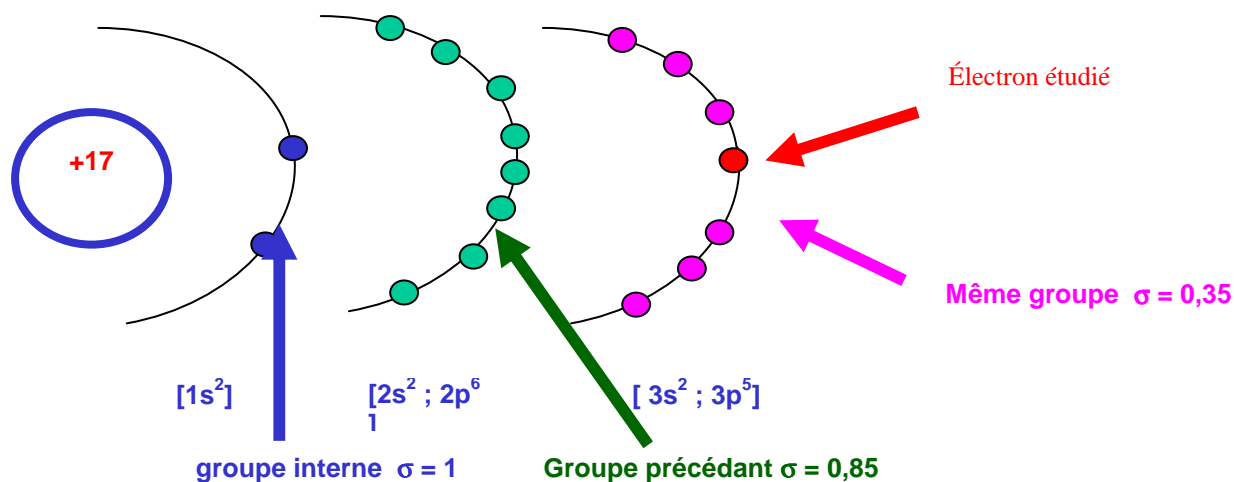
5.4. Moyen « mnémotechnique » pour retrouver facilement le tableau

1. La diagonale ne contient que des 0,35 (sauf 0,3 pour 1s)
2. Toutes les lignes d ou f ne contiennent que des 1
3. les termes en 0,85 se placent de la manière suivante
 - 3.1. Ils n'apparaissent que dans les lignes s ou p
 - 3.2. On respecte la suite 0 ; 1 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3 ; 3 dont les premiers termes correspondent à la célèbre suite de Fibonacci : un terme est égal à la somme des deux précédents.
4. on complète le reste du tableau avec des 1

e ⁻ (i)															
1s	0.30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2s ; 2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3s ; 3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4s ; 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4d	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4f	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0
5s ; 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0
5d	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0
6s ; 6p	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35	0	0	0	0
6d	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0
6f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0
7s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35
	1s	2s ; 2p	3s ; 3p	3d	4s ; 4p	4d	4f	5s ; 5p	5d	5f	6s ; 6p	6d	6f	7s	
	Electron (j)														

Exemple 1 :

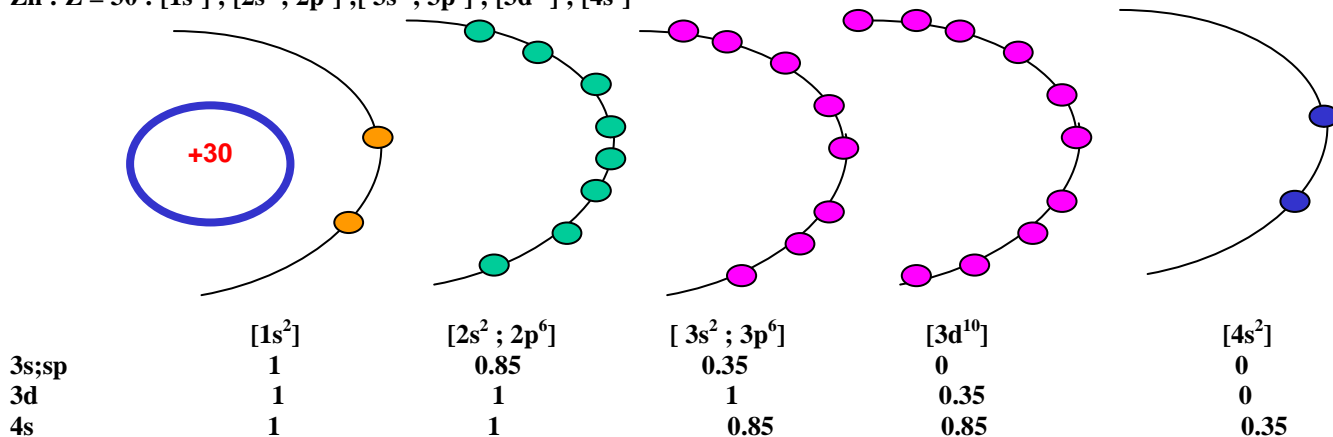
Cl : Z = 17 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁵]



$$Z^* = 17 - (6 * 0.35) - (8 * 0.85) - (2 * 1) = 6,1$$

Exemple 2.

Zn : Z = 30 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁶] ; [3d¹⁰] ; [4s²]



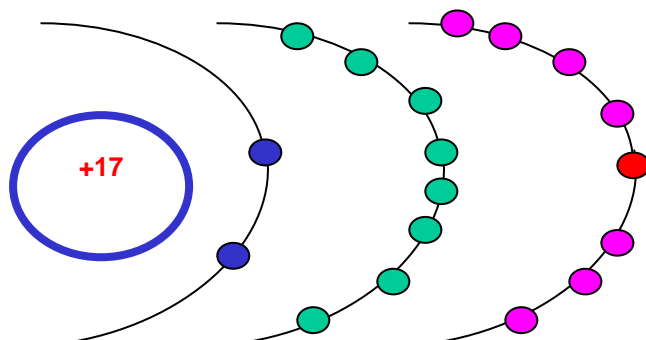
$$Z^*_{4s} = 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

$$Z^*_{3s;3p} = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$

Calcul de Z* pour les ions

Exemple de Cl⁻



$$Z^* = 17 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 5,75$$

5.5. Calcul de rayon atomique

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénoïdes $r = a_0 \frac{n^2}{Z}$. Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Pour les atomes polyélectroniques on remplace Z par Z^* , n par n^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré $r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$, avec n^* égal : 1 pour $n=1$, 2 pour $n=2$, 3 pour $n=3$, 3.7 pour $n=4$ et 4 pour $n=5$ et 4.2 pour $n=6$.

5.6. Calcul à priori des énergies d'ionisation

$A \rightarrow A^+ + e^-$: Première Ionisation : $E.I_1$

$$E.I_1 = E_{A^+} + E_e - E_A$$

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interactions avec le noyau. $E.I_1 = E_{A^+} - E_A$. Si on peut évaluer l'énergie de A et celle de A+ on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par différence entre les deux. L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

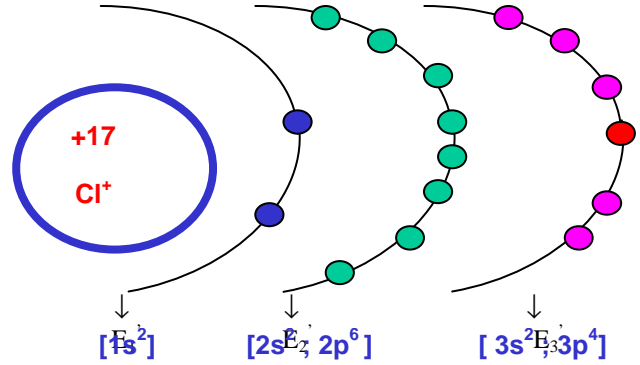
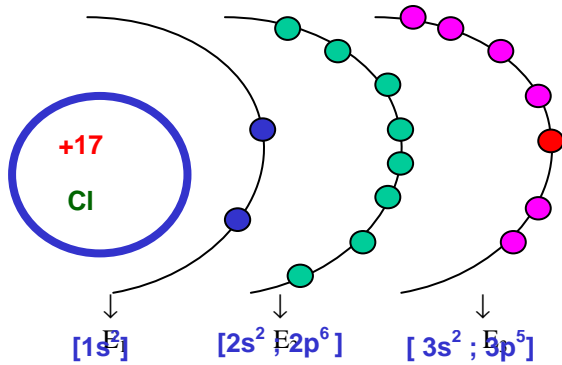
5.6.1. Energie orbitales d'une orbitale atomique dans le modèle de :

$$\text{Bohr : } E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{Slater : } E_{n,l} = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Energie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous ses électrons

Exemple de Cl



$$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$$

$$E_{Cl^+} = 2 E_1' + 8 E_2' + 6 E_3'$$

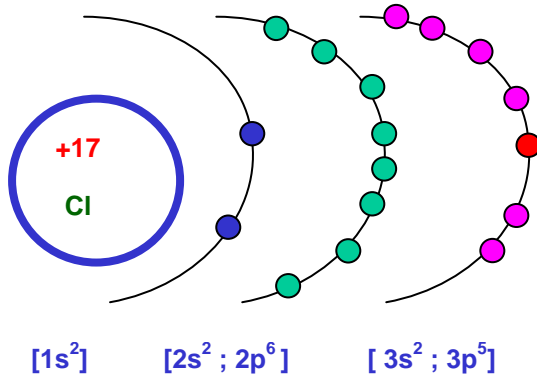
Bohr : $E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$; **Slater :** $E_{n,l} = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$ Energie orbitale de l'électron

L'énergie orbitale d'un électron ne dépend que de Z^* et de n , si ces deux grandeurs sont identiques l'énergie sera la même. C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation. On a donc : $E_1 = E_1'$ et $E_2 = E_2'$. $E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$ et $E_{Cl^+} = 2 E_1' + 8 E_2' + 6 E_3'$

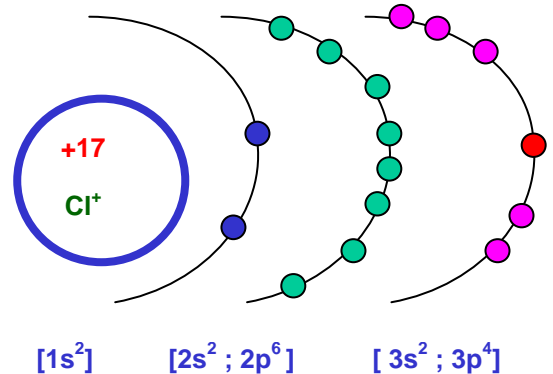
$$\text{Et } E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 2 E_1' + 8 E_2' + 6 E_3' - 2 E_1 - 8 E_2 - 7 E_3$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E_3' - 7 E_3$$

Calcul de E_3



Calcul de E_3'



$$Z_{E_3}^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

$$E_3 = -13,6 * [6,1^2 / 3^2] = -56,23 \text{ eV}$$

$$Z_{E_3'}^* = 17 - (5 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1 + 0,35 = 6,45$$

$$E_3' = -13,6 * [6,45^2 / 3^2] = -62,87 \text{ eV}$$

$$E.I_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E_3' - 7 E_3$$

$$E.I_1 = 6 E_3' - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

Cette valeur calculée est à comparer à la valeur expérimentale $E.I_1 = 13 \text{ eV}$. Ce modèle permet d'accéder très simplement à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome. Dans cet exemple, la valeur calculée est sensiblement éloignée de la valeur réelle. Généralement l'accord est bien meilleur. On peut évaluer de la même manière les autres énergies d'ionisation successives, l'accord obtenu est généralement excellent.