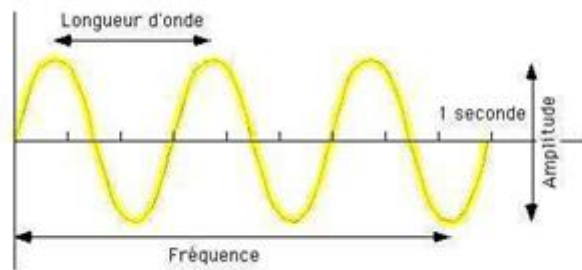


Chapitre IV : Structure électronique de l'atome

IV.1. Dualité onde-corpuscule

IV.1.1. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique et spectre électromagnétique

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ

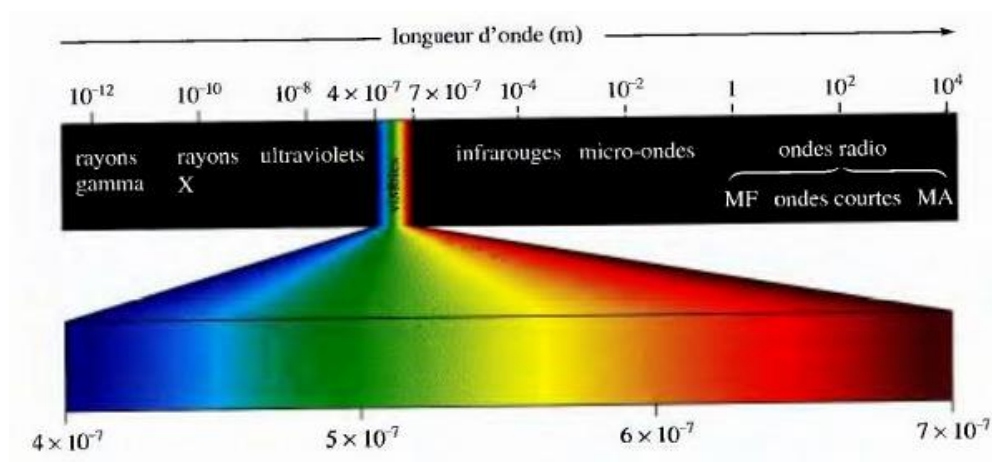


$$\lambda = \frac{1}{\sigma} = \frac{c}{\nu}$$

λ : représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm);

ν : fréquence : correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1}).

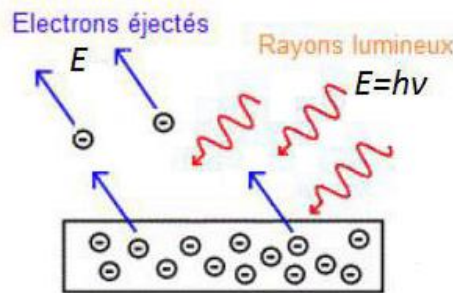
Selon les valeurs de λ on distingue les domaines suivants :



Le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit: de 4.10^{-7} m (violet) à 7.10^{-7} m (rouge).

IV.1.2. Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique

Pour extraire un électron dans un métal il faut fournir de l'énergie. Aucun électron n'est éjecté tant que la fréquence du rayonnement n'est pas supérieure à une valeur seuil caractéristique du métal. La lumière est constituée par un ensemble de corpuscules, **appelée photons** transportant un quantum d'énergie E



$$\begin{cases} E = hf = h\frac{c}{\lambda} \\ E = mc^2 \end{cases} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

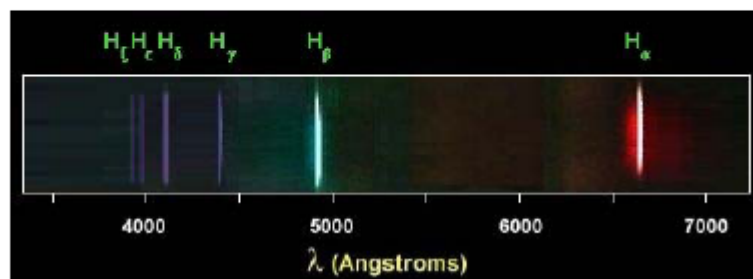
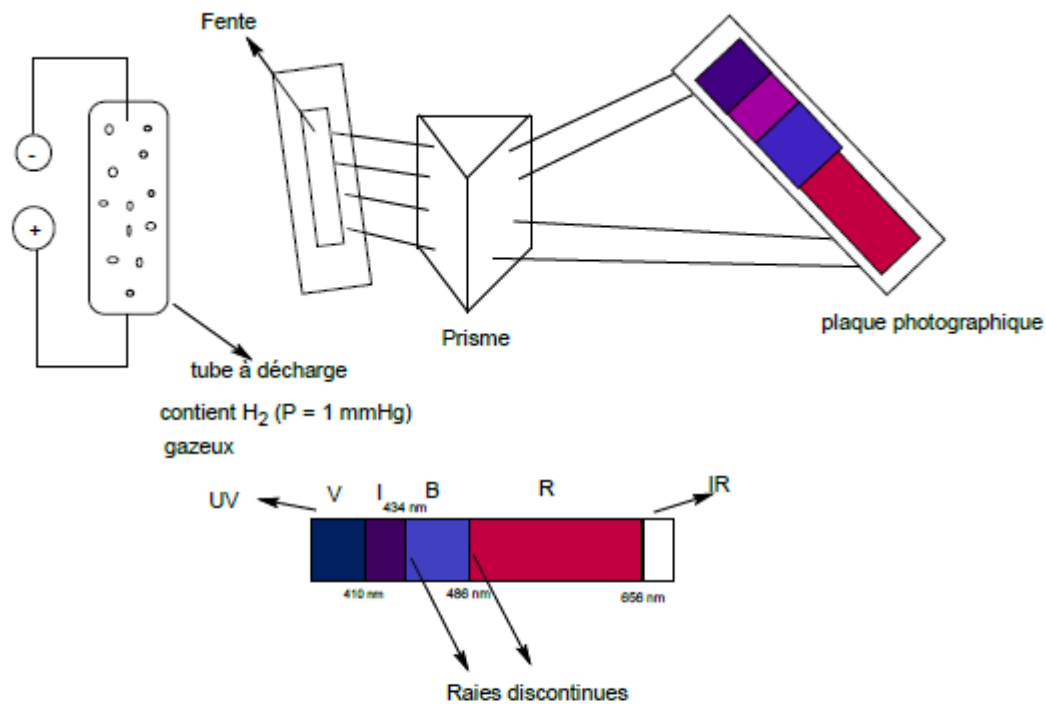
h : constante de Planck $h=6,62.10^{-34}$ J.s

donc la lumière est caractérisée par un aspect ondulatoire λ et corpusculaire m

IV.2. Interaction entre la lumière et la matière

IV.2.1. 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 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



IV.2.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg

La fréquence ν (ou nombre d'onde σ) de chaque raie lumineuse du spectre d'émission d'hydrogène, rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V) est déterminé par :

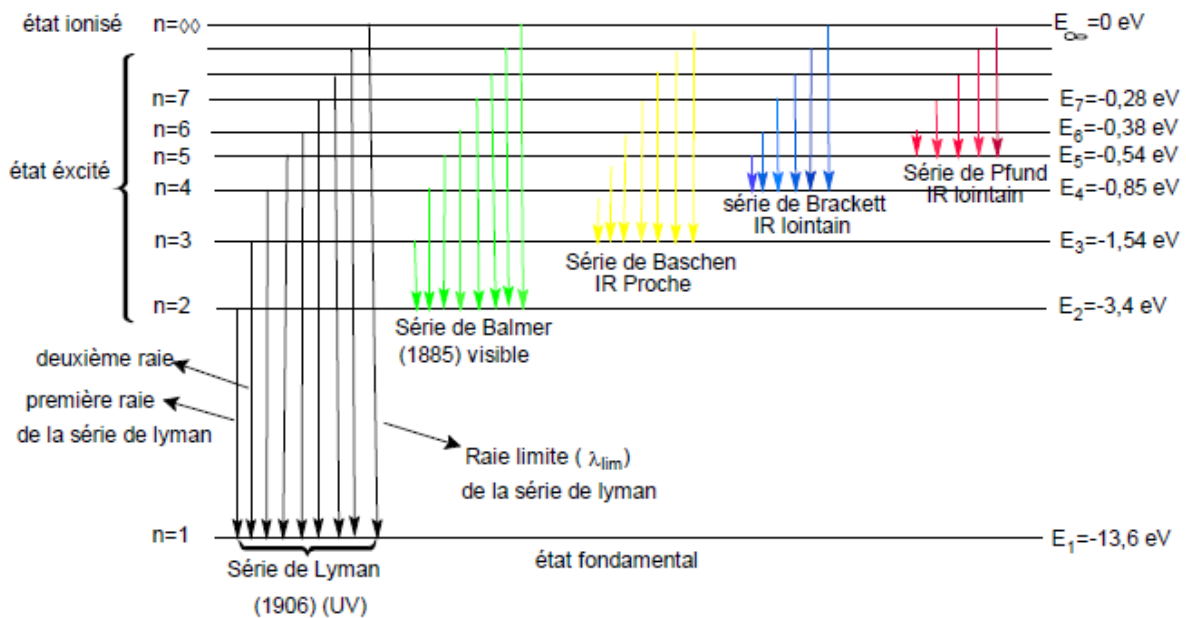
$$\nu = C \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

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

R_H : constante de Rydberg **$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$**

IV.2.3. Notion de série de raies

Les raies sont groupées en séries spectrales, situées dans divers domaines de longueur d'onde, chaque série est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à la relaxation sur un niveau d'énergie



Série	n_1	n_2	Domaine spectral
Lyman (1916)	1	$\geq 2 (2, 3, 4, \dots \infty)$	UV
Balmer (1885)	2	$\geq 3 (3, 4, 5, \dots \infty)$	visible
Paschen (1908)	3	$\geq 4 (4, 5, 6, \dots \infty)$	IR
Brackett (1922)	4	$\geq 5 (5, 6, 7, \dots \infty)$	
Pfund (1924)	5	$\geq 6 (6, 7, 8, \dots \infty)$	

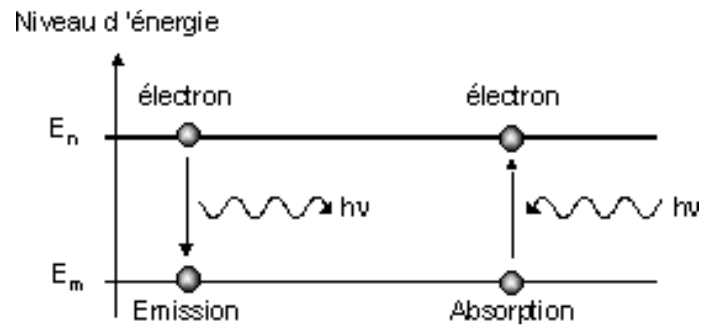
IV.2.4. Interprétation du spectre optique

IV.2.4.1. Absorption lumineuse

Quand l'atome d'hydrogène n'est pas excité, l'électron se trouve sur un niveau de faible d'énergie (état fondamental). Quand cet atome est excité, il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique de l'état fondamental à un état excité de plus haute énergie

IV.2.4.2. Emission lumineuse

L'électron de l'atome excité se trouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie inférieur en émettant des radiations lumineuses

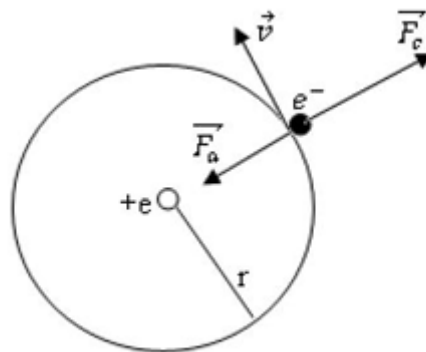


IV.3. Modèle atomique de Bohr

IV.3.1. Les postulats de Bohr

Bohr propose quatre hypothèses :

- 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.



IV.3.2. Rayon des orbites stationnaires

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

$$F_a = \frac{Z \cdot k e^2}{r_n^2}; \quad k = 9 \cdot 10^9$$

$$F_c = \frac{m v^2}{r_n}$$

Le système est en équilibre :

$$F_a = F_c$$

$$\Rightarrow \frac{Z \cdot k e^2}{r_n^2} = \frac{m v^2}{r_n}$$

D'après le 1^{er} postulat de Bohr (trajectoire circulaire) :

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

$$\Rightarrow r_n = \frac{n^2 h^2}{4 \cdot m \cdot Z \cdot k \cdot \pi^2 e^2}$$

On pose :

$$r_1 = \frac{h^2}{4 \cdot m \cdot k \cdot \pi^2 e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} = 0,53 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{r_1 = 0,53 \text{ \AA} \text{ (pour l'atome d'hydrogène)}}$$

$$\mathbf{r_n = n^2 r_1}$$

r_n : le rayon de l'orbite n

IV.3.3. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie totale du système :

$$E_T = E_c + E_p$$

L'énergie cinétique

$$E_c = \frac{m v^2}{2}$$

L'énergie potentielle

$$E_p = \frac{-Z k e^2}{r_n}$$

L'énergie totale du système pour l'orbite n est :

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

On pose :

$$E_1 = \frac{-2 k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2}$$

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

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

E_n : l'énergie de l'orbite n

IV.3.4. Application aux hydrogénoïdes

Ce type des ions ayant une structure similaire à celle de l'atome d'hydrogène c'est-à dire que ces cations possèdent un seul électron et Z protons tels que : ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{2+}$ et ${}_4\text{Be}^{3+}$

➤ Rayon de l'orbite : $\mathbf{r_n = \frac{n^2}{Z} r_1}$

➤ Energie de l'électron : $\mathbf{E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_1}$

➤ Nombre d'onde : $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

IV.3.5. Insuffisance du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr a très bien réussi d'expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes,. Malheureusement, il ne pouvait pas expliquer les spectres des atomes poly-électroniques, d'où la nécessité d'une nouvelle théorie, la mécanique quantique (ou ondulatoire).

IV.4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

IV.4.1. Dualité onde-corpuscule et relation de DE BROGLIE

Par analogie avec la lumière, DE BROGLIE (1924) a postulé que toute particule matérielle animée d'une vitesse (v) ayant une masse (m) pouvait être associée à une onde telle que sa longueur d'onde :

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

IV.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. Il s'écrit :

$$\Delta(m \cdot v) \cdot \Delta x \geq \bar{h}$$

Avec : $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$

Cette relation signifie que si on peut mesurer théoriquement (x) avec précision ($\Delta x \rightarrow 0$), alors (ΔV) deviendra :

$$\Delta v \geq \frac{\bar{h}}{m \cdot \Delta x}$$

IV.4.3. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique

IV.4.3.1. Nombres quantique principal (n)

Il caractérise le niveau d'énergie occupé par l'électron ou la couche qu'il occupe

Niveau d'énergie (n)	1	2	3	4	5	6	7
Couche	K	L	M	N	O	P	Q

IV.4.3.2. Nombres quantique secondaire (l)

Il caractérise la sous couche occupée par l'électron. Avec :

$$0 \leq l \leq n - 1$$

l	0	1	2	3
Sous couche	s	P	d	f

IV4.3.3. Nombres quantique magnétique (m_l)

Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique

$$-l \leq m_l \leq +l ; \text{ soit } (2l+1) \text{ valeurs différentes}$$

Graphiquement ce nombre est représenté par un rectangle (case quantique) : 

On représente autant de rectangle qu'il y a de valeurs possibles de (m)

IV.4.3.4. Nombre quantique de spin (S)

Il caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes $S = \pm \frac{1}{2}$

Par convention : $S = +1/2 \uparrow$ $S = -1/2 \downarrow$ 

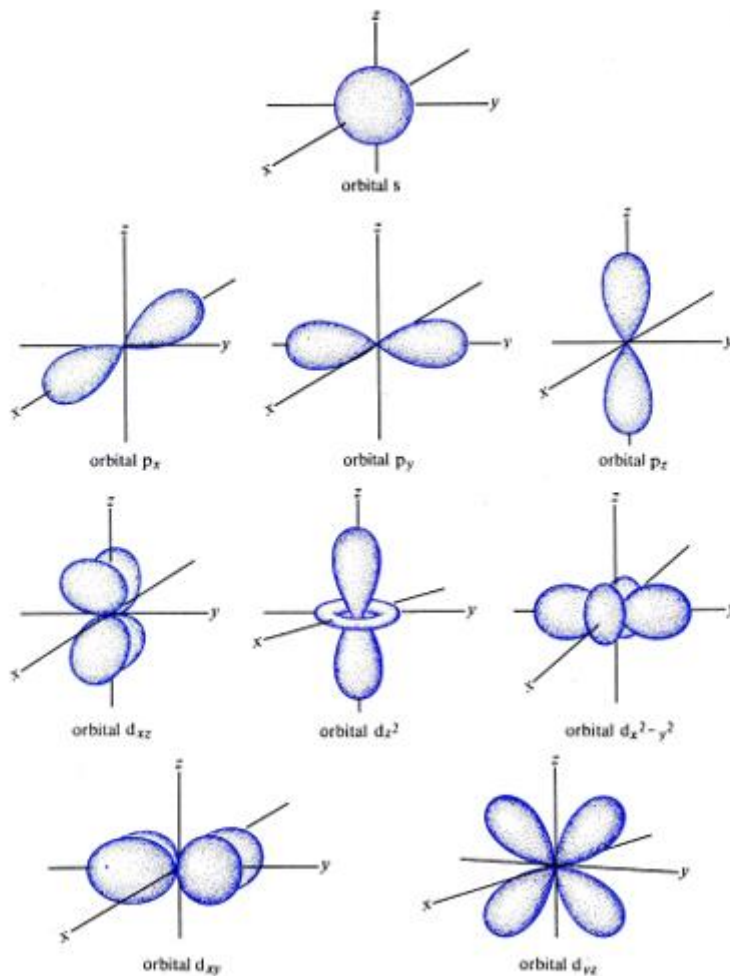
Exemple

Les divers états de l'atome pour les niveaux d'énergie $n=1$ à $n=3$

Couches	n	l	Sous couche électronique	m _l	Nombre de cases quantiques	Nombre d'électrons	
						Sous couche	couche
K	n=1	l=0	1s	m _l =0		2	2
L	n=2	l=0	2s	m _l =0		2	8
		l=1	2p	m _l =-1 m _l = 0 m _l =+1		6	
M	n=3	l=0	3s	m _l =0		2	18
		l=1	3p	m _l =-1		6	
				m _l =0			
				m _l =+1			
		l=2	3d	m _l =-2		10	
				m _l =-1			
				m _l =0			
				m _l =+1			
		m _l =+2					

Les orbitales atomiques sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions indiquant la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est de 95 %, où la densité

du nuage électronique est la plus élevée.



Remarque : pour l'orbitale f la représentation géométrique est plus complexe

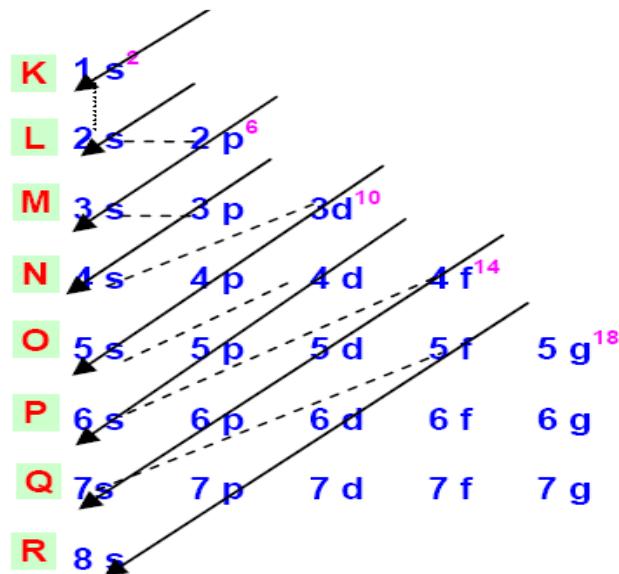
IV.5. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire

Soit un atome poly-électronique dont les orbitales atomiques sont définies par les nombres quantiques (n, l, m). Le remplissage de ces orbitales par les Z électrons suit les règles suivantes :

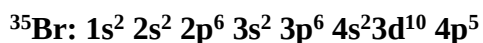
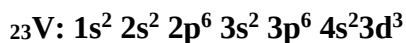
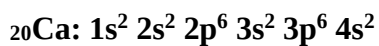
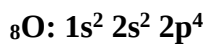
1. Chaque sous couche a un niveau d'énergie associée qui lui est propre
2. Les cases quantiques de la même sous couche ont la même énergie indépendamment de m et de l
3. L'ordre des niveaux d'énergie des sous couches est donné par la règle de **KLECHOWSKI**

IV.5.1. Configuration électronique des éléments: règle de Klechkowsky

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches se fait par ordre croissant d'énergie ($n+l$). D'où : 1s / 2s 2p / 3s 3p / 4s 3d 4p / 5s 4d 5p / 6s 4f 5d 6p / 7s 5f 6d 7p



Exemple



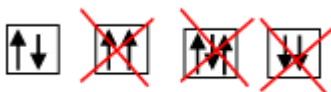
IV.5.2. Règles de remplissage des orbitales atomique

IV.5.2.1. Principe de la stabilité

le remplissages des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leur énergie , c-à-d, de la plus basse énergie à la plus élevée

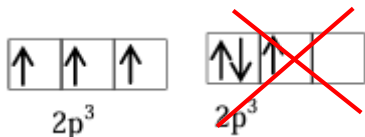
IV.5.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli

Une orbitale atomique ne peut contenir au maximum que deux électrons qui auront des spins opposés, ils sont appelés antiparallèles ou appariés



IV.5.2.2. Règle de Hund

Dans une même sous couche, les électrons occupent le maximum de cases quantiques.



IV.5.3. Configuration électronique simplifiée (condensée)

Configuration du gaz rare+couche externe

Avec : gaz rare : c'est le gaz dont le numéro atomique est le plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

Gaz rare	Symbole	Nombre d'électron	
Hélium	He	2	$2 < Z < 2$
Néon	Ne	10	$10 < Z < 18$
Argon	Ar	18	$18 < Z < 36$
Krypton	Kr	36	$36 < Z < 54$
Xénon	Xe	54	$54 < Z < 86$
Radon	Rn	86	$Z > 86$

Exemple

Pour : $Z=53$: $1 S^2 2 S^2 2 p^6 3 S^2 3 p^6 4 S^2 3d^{10} 4 p^6 5 S^2 4d^{10} 5 p^5$

On écrira simplement : $[Kr]_{36} 5 S^2 4d^{10} 5 p^5$

IV.5.3. couche et électron de valence

C'est la couche la plus externe occupée par les électrons ou bien la couche dont le (n) est plus élevée. C'est cette couche qui est l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Les électrons de valence sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Le nombre d'électron de cœur = Z - électron de valence

Exemple

Pour $Z=32$: $1 S^2 2 S^2 2 p^6 3 S^2 3 p^6 4 S^2 3d^{10} 4 p^2$

Ou : Couche de valence

$:_{18}[Ar] 4 S^2 3d^{10} 4 p^2$
Couche de valence

Electrons de valence : **04 $\bar{e}$** $:_{18}[Ar] 4 S^2 3d^{10} 4 p^2$; électron du cœur : 28

Pour $Z= 82$: $_{54}[Xe] 6S^2 4f^{14} 5d^{10} 6P^2$
Couche de valence

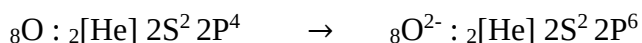
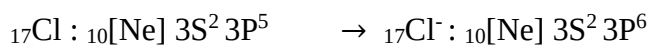
Electrons de valence : **04 $\bar{e}$** $:_{54}[Xe] 6S^2 4f^{14} 5d^{10} 6P^2$; électron du cœur : 78

IV.5.4. Configuration électronique des ions

IV.5.4.1. Configuration électronique des anions

A partir de la configuration de l'atome neutre, puis on ajoute autant d'électron que nécessaire selon la règle de Klechkowski.

Exemples

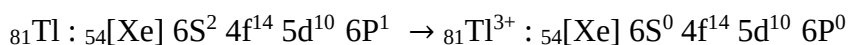
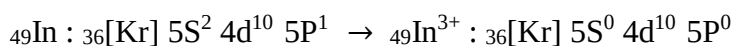
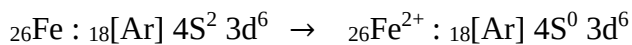
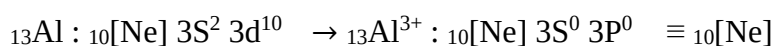
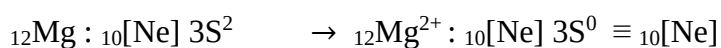


IV.5.4.2. Configuration électronique des cations

Pour la trouver, il faut :

- 1-Déterminer la configuration électronique de l'atome neutre ;
- 2-Enlever prioritairement les électrons de plus grand n ;
- 3-Puis si nécessaire les électrons des sous-couches de n inférieur.

Exemples



Remarque

L'ion le plus stable est l'ion qui présente la configuration électronique du gaz rare correspondant