

Chapitre4:
Structure électronique
de l'atome

I. Production des spectres d'émission atomique

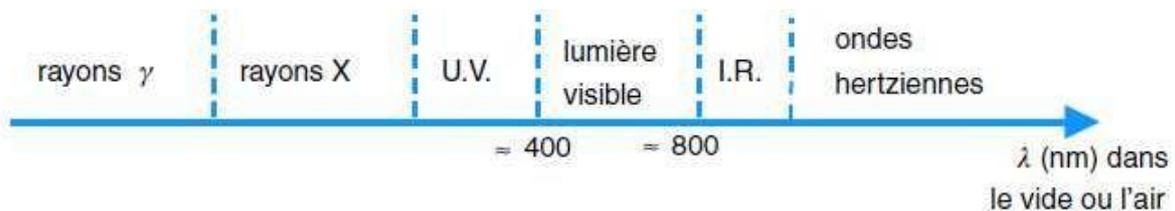
En excitant suffisamment (électriquement ou thermiquement) des éléments ou leurs sels (composés ioniques), ils émettent de la lumière (visible ou non) qui seront analysée par un spectroscope, d'où il nous donne toujours un spectre de raies monochromatiques discrètes (et en plus, éventuellement, un spectre 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 .

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 :

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

On distingue différentes familles de radiations électromagnétiques :



III. La théorie des photons

Les raisonnements classiques utilisant la nature onduleuse 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 :

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

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 :

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

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.

IV. Nombre quantique

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 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. 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 ;

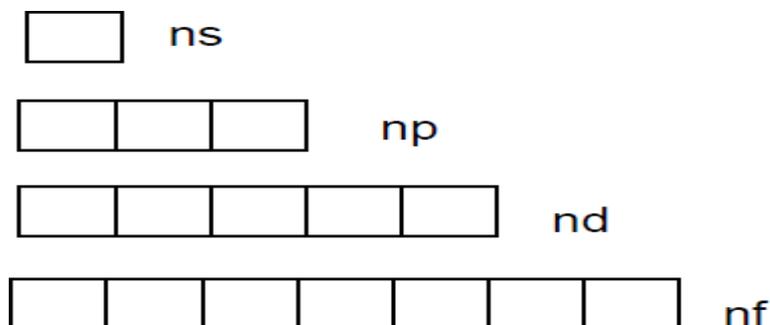
✓ le nombre quantique magnétique m_l . C'est un entier positif ou négatif : $-l \leq m_l \leq +l$, soit $2l + 1$ valeurs possibles ; par exemple, si $l=0$, $m_l=0$; si $l=1$, $m_l = -1, 0$ ou $+1$.

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 :



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 question 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».

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 $\pm\frac{1}{2}$ que peut prendre le moment cinétique de pivotement.

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}).

V. Configuration électronique

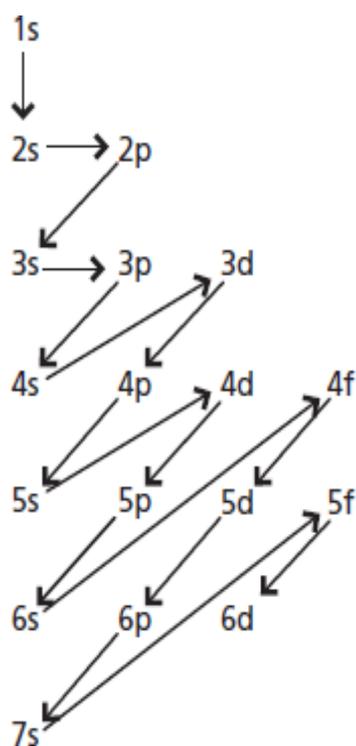
On construit la configuration en suivant les règles empiriques suivantes:

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 hydrogénoïdes des électrons individuels.

Règle de Klechkowski (ordre de remplissage).

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...

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 .

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).

Notations de la configuration

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

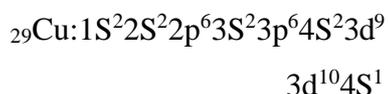
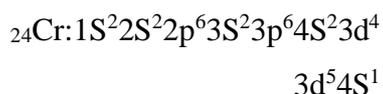
Dans la première notation, on écrit les symboles nl de l'orbitale et on met en exposant le nombre d'électrons. Rappelons qu'une sous-couche l a $2l+1$ orbitales, correspondant aux valeurs possibles de m_l . Exemples (à l'état fondamental) :



Exception à la règle de Klechkowski[

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

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 :



Calcul du Z effectif avec les coefficients de Slater.

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

Pourquoi ? : Un électron donné est normalement soumis au champ électrique du noyau de charge $Z+$. En fait, cela n'est vrai que si cet électron est seul (Cas hydrogénéique), sinon les autres électrons vont perturber (écranter - faire écran) le champ électrique vu par l'électron. Les coefficients de Slater permettent d'obtenir le Z effectif (charge Z_{eff} du noyau vue par l'électron considéré).

Les règles suivantes s'appliquent :

Les électrons sont regroupés de la manière suivante :

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d)....

Contribution à l'effet d'écran

- sur un électron du type $(ns np)$ par un électron situé :

◇ à droite du groupe $(ns np)$	0 (nulle)
◇ dans le groupe	0.35
◇ dans le groupe $(n-1)$	0.85
◇ dans le groupe $(n-2)$	1.0
- sur un électron situé en (nd) ou (nf)

◇ à droite du groupe $(nd ou nf)$	0 (nulle)
◇ dans le groupe	0.35
◇ dans le groupe $(n-1)$	1.0
◇ dans le groupe $(n-2)$	1.0

Exemple : Cas d'un électron 3p du Phosphore ($Z=15$) Cet électron est écrané par :

2 électrons 3p et 2 électrons 3s	$4*0.35$	1.4
8 électrons du groupe (2s 2p)	$8*0.85$	6.8
2 électrons du groupe (1s)	$2*1$	2.0

Valeur de S 10.2

$$Z_{\text{effectif}} = 15 - 10.2 = 4.8$$

La charge du noyau de phosphore "vue" par cet électron est 4.8

Exercices cours IV

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) Représenter par les cases quantiques la couche de valence.

4) Calculer les 4 nombres quantiques pour les 'électrons de la couche de valence' .

Exercice02

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

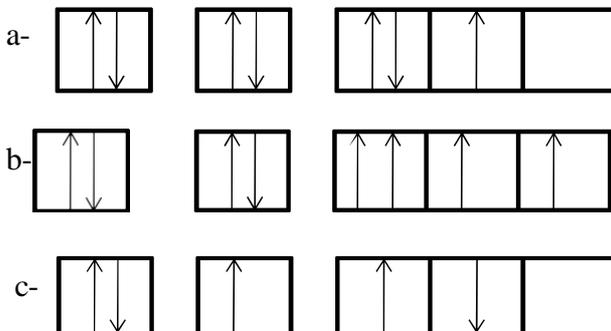
a- $n=2, l=0, m=0$

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: $nS^2 (n-1) d^2$

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

