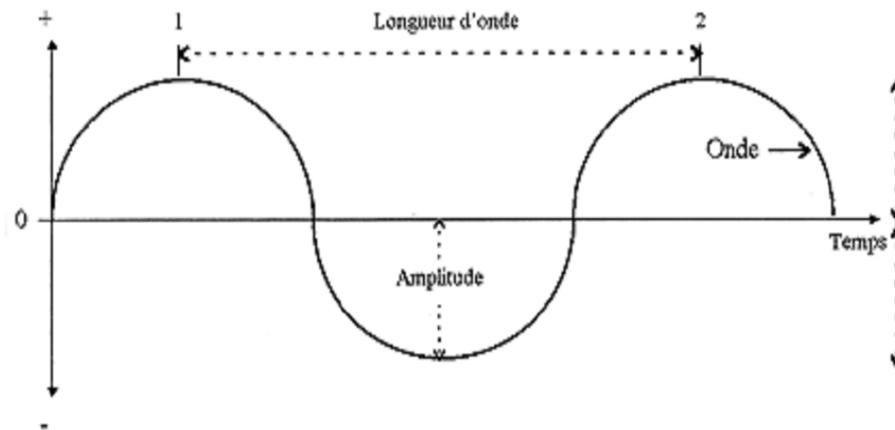


**4.1. Dualité onde-corpuscule de la lumière :****a/ Aspect ondulatoire :**

La lumière est une onde électromagnétique qui se propage dans l'espace à une vitesse constante de l'ordre de  $3 \cdot 10^8$  m/s. Cette onde est caractérisée par sa longueur ( $\lambda$ ) ou sa fréquence ( $\nu$ ).  $\nu = \frac{c}{\lambda}$

**b/ Aspect corpusculaire :**

La lumière est composée de corpuscules appelés « photons » transportant de l'énergie :

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

D'après la relation d'équivalence masse – énergie d'Einstein, l'énergie transportée par un photon est :

$$E = m \cdot c^2$$

On a :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad ; \quad \text{et} \quad ; \quad E = m \cdot c^2 \quad \text{on obtient} \quad : \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

Avec :

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière.

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

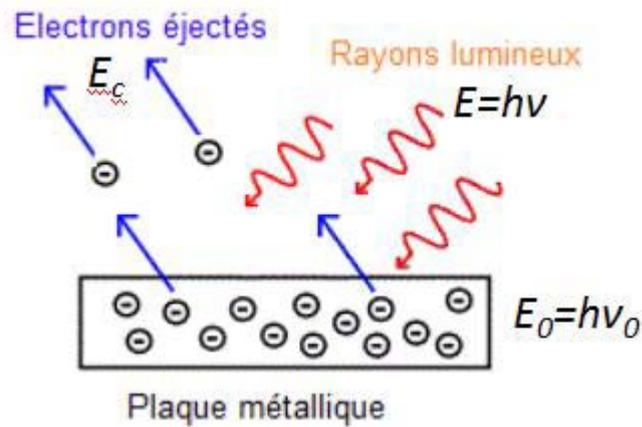
$\nu$  : fréquence de la lumière.

$c$  : vitesse de la lumière.

$m$  : masse fictive du photon (sa masse au repos est nulle),

**4.2. Effet photoélectrique :**

Heinrich Hertz remarque que les surfaces métalliques (zinc, cuivre...) émettent des électrons dans certaines conditions lorsqu'il est irradié par la lumière d'énergie «  $h\nu$  ».



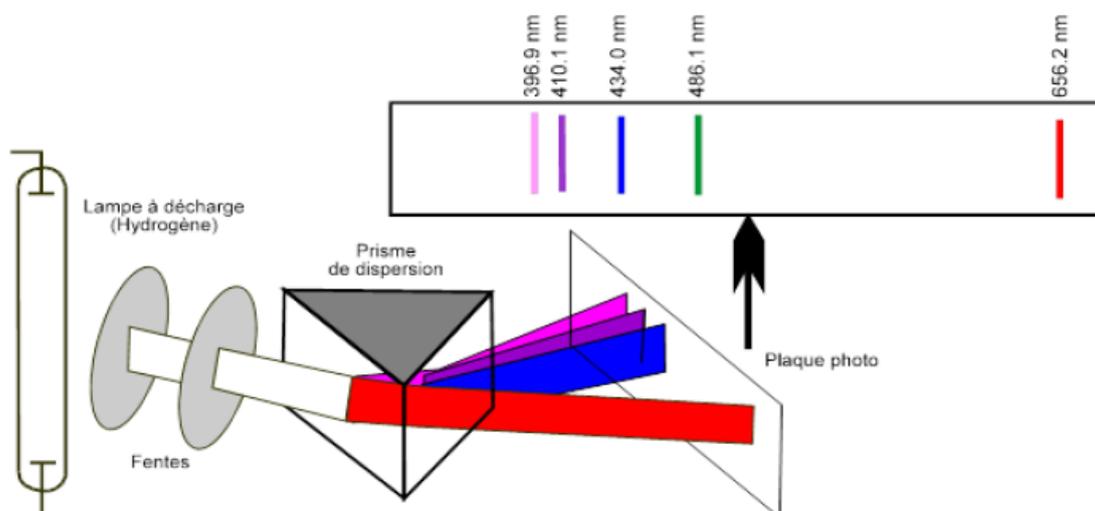
$h\nu$  : énergie d'irradiation ou incidente.

$h\nu_0$  : énergie d'extraction des électrons ou énergie du seuil photoélectrique.

L'énergie lumineuse envoyée ( $h\nu$ ) est absorbée par le métal qui libère alors des électrons, ce phénomène est l'**effet photoélectrique**. Trois cas peuvent être observés selon le métal irradié, si :

- $h\nu < h\nu_0$  : La radiation envoyée est insuffisante pour extraire (arracher) des électrons au métal.
- $h\nu = h\nu_0$  : La radiation envoyée est juste suffisante pour extraire des électrons au métal.
- $h\nu > h\nu_0$  : La radiation envoyée extrait des électrons au métal et l'excédent d'énergie est utilisée par les électrons comme énergie cinétique ( $E_c$ ) : dans ce cas il y a effet photoélectrique ; et nous pourrions écrire la relation :  $h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$

### 4.3. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



Lorsqu'on excite de l'hydrogène contenu dans un tube cathodique à faible pression par une haute tension, il émet un rayonnement électromagnétique que l'on peut analyser à l'aide d'un prisme.

Le spectre observé sur la plaque photographique est constitué de raies très fines de couleurs variées séparées par de larges espaces sombres (spectre de raies discontinues). Chaque raie correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  (fréquence  $\nu$ ) bien définie.

Le spectre de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet (UV), le visible et l'infrarouge (IR).

**\*Relation de Balmer-Rhydberg**

L'étude du spectre obtenu montre que les valeurs de ces fréquences (longueurs d'ondes) peuvent être calculé par la formule empirique de BALMER – RHYDBERG :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Avec : } n_2 > n_1$$

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

$\lambda$  : longueur d'onde

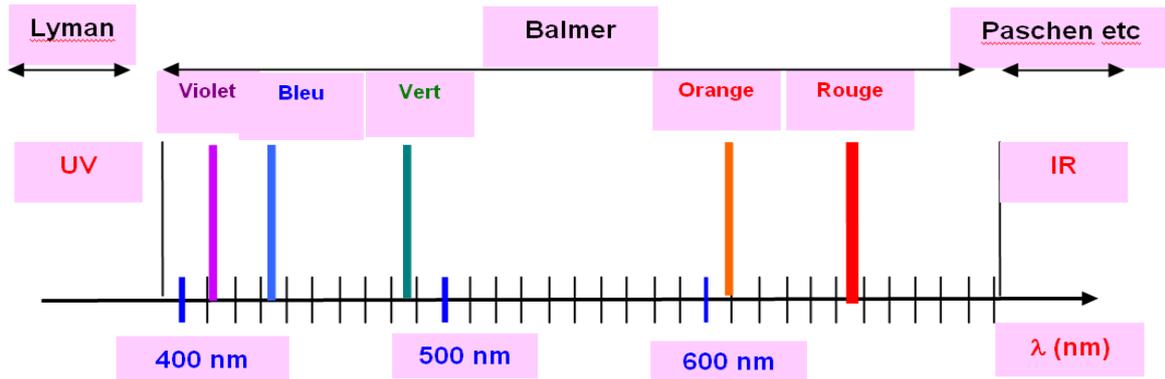
$n$  : nombre quantique principal (niveaux d'énergie).

$R_H$  : constante de RHYDBERG :  $R_H = 1,09677576 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$

**\*Notion de série de raies :**

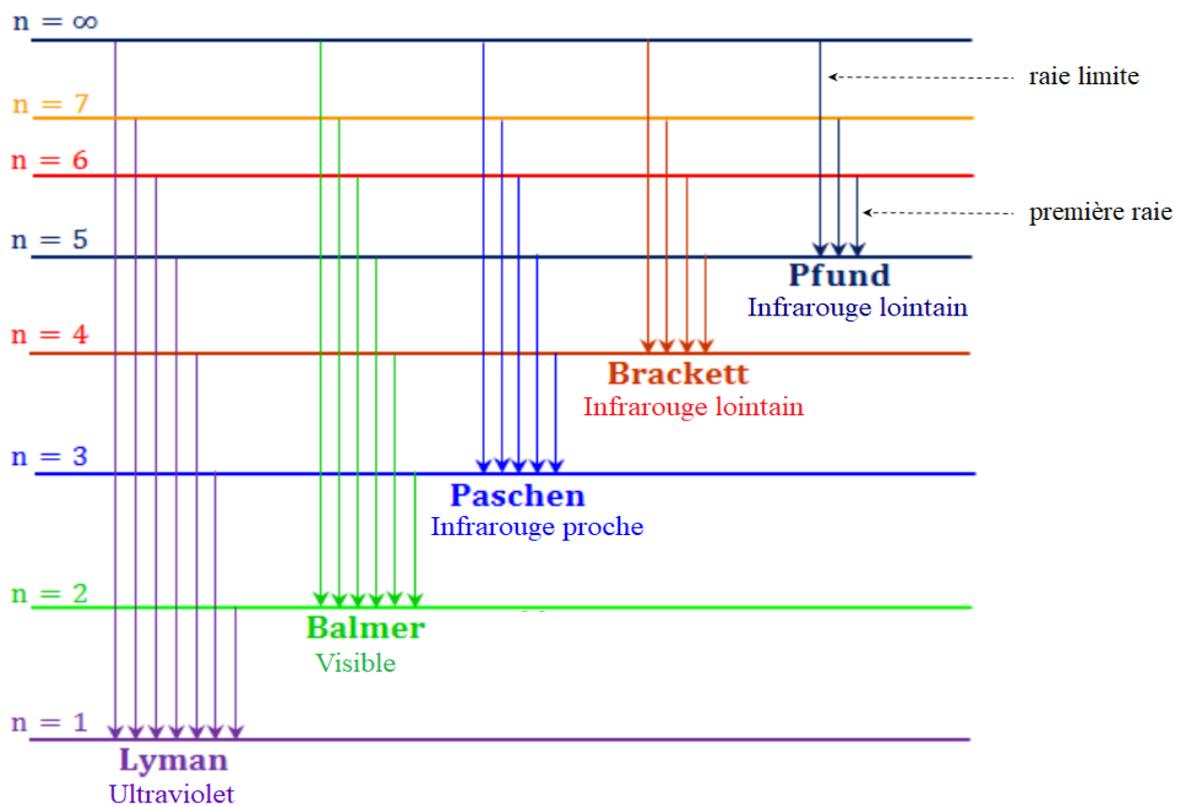
Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe «  $n_1$  ». Chaque série porte le nom de son découvreur.

Série	$n_1$	$n_2$	Domaine spectral
<b>Lyman</b>	1	$\geq 2$ (2, 3, 4, ..... $\infty$ )	Ultraviolet ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ )
<b>Balmer</b>	2	$\geq 3$ (3, 4, 5 ..... $\infty$ )	Visible ( $400\text{nm} \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ )
<b>Paschen</b>	3	$\geq 4$ (4, 5,6 ..... $\infty$ )	Infrarouge ( $\lambda > 800 \text{ nm}$ )
<b>Brackett</b>	4	$\geq 5$ (5, 6, 7, ..... $\infty$ )	
<b>Pfund</b>	5	$\geq 6$ (6, 7, 8, ..... $\infty$ )	



Chaque série est délimitée par deux raies :

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



**4.4. Modèle de Bohr :**

**a/ 1<sup>er</sup> postulat de Bohr :**

« L'électron de l'atome d'hydrogène se déplace suivant une orbite circulaire stationnaire (d'énergie constante) autour du noyau »

**b/ 2<sup>ème</sup> postulat de Bohr :**

« Le moment cinétique du système est quantifié, il ne peut prendre que des multiples entiers de la quantité  $(\frac{h}{2\pi})$  »

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

**c/ 3<sup>ème</sup> postulat de Bohr**

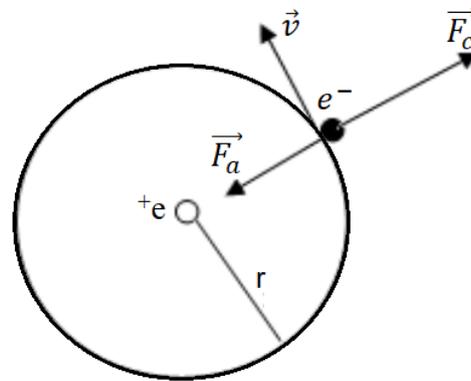
« L'atome n'émet ou n'absorbe de l'énergie que lorsque l'électron passe d'une orbite stationnaire à une autre »

➤ **Rayon de l'orbite stationnaire**

L'hydrogène est constitué d'un noyau de charge (+e) et d'un électron de charge (-e) séparés par une distance r (schéma ci-après). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse v, tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.

$$\text{Force d'attraction : } \vec{F}_a = - \frac{K e^2}{r^2}$$

$$\text{Force centrifuge : } \vec{F}_c = \frac{m \cdot v^2}{r}$$



D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre :

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = 0 \leftrightarrow \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{K e^2}{r^2} \leftrightarrow m v^2 = \frac{K e^2}{r} \quad (1)$$

Avec :

m : masse de l'électron.

e : charge de l'électron

v : vitesse de l'électron.

r : distance entre l'électron et le noyau (rayon de l'orbite).

$$K = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$$

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ )

D'après le 2<sup>ème</sup> postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique on a :

$$m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi} \leftrightarrow v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m \cdot r} \leftrightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m^2} \quad (2)$$

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

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

Et comme «  $h$ ,  $\pi$ ,  $k$ ,  $m$  et  $e$  » sont constantes alors «  $r$  » ne dépend que de la valeur du nombre positif «  $n$  » ; soit :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 e^2 m} n^2 \quad (3)$$

On déduit que :  $r_n = a_0 \cdot n^2$  (4)

Avec :  $a_0 = \frac{h^2}{4k\pi^2 e^2 m} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$

$a_0$  : est appelé rayon de la 1<sup>ère</sup> orbite de Bohr.

- Pour :  $n = 1$ , 1<sup>ère</sup> orbite de Bohr :  $r_1 = a_0$  ;
- Pour :  $n = 2$ , 2<sup>ème</sup> orbite de Bohr :  $r_2 = 4 \cdot a_0$  ;
- Pour :  $n = 3$ , 3<sup>ème</sup> orbite de Bohr :  $r_3 = 9 \cdot a_0$  ;
- Pour :  $n = 4$ , 4<sup>ème</sup> orbite de Bohr :  $r_4 = 16 \cdot a_0$ , etc...

➤ Vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire :

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

On remplace «  $r$  » par «  $a_0 \cdot n^2$  », on aura :

$$v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m \cdot a_0 \cdot n^2} \leftrightarrow v = \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n}$$

On déduit que :  $V_n = \frac{v_0}{n}$  (5)

Avec :  $v_0 = \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot a_0} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s}$

➤ Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie totale de l'électron est la somme de l'énergie potentielle ( $E_p$ ) et de l'énergie cinétique ( $E_c$ ).

$$E_T = E_C + E_P \quad (6)$$

Avec :  $E_C = \frac{1}{2} m v^2$

D'après l'équation (1) on a :  $m v^2 = \frac{K e^2}{r}$ , l'énergie cinétique est alors :  $E_C = \frac{1}{2} \frac{K e^2}{r}$  (7)

$$E_P = - \int_{\infty}^r F_a dr = \int_{\infty}^r \frac{K e^2}{r^2} dr = - \frac{K e^2}{r} \quad ; \text{ D'où : } E_P = - \frac{K e^2}{r} \quad (8)$$

En remplaçant les équations (7) et (8) dans (6); on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire :

$$E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2} \frac{K e^2}{r} - \frac{K e^2}{r} \leftrightarrow E_T = - \frac{K e^2}{2r} \quad (9)$$

Le remplacement de l'équation (3) dans (9) donne :

$$E_T = -\frac{K e^2}{2r} = \frac{-K e^2 4 \pi^2 e^2 m}{2h^2} \frac{1}{n^2} = \frac{-2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad E_n = \frac{-2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (10)$$

Pour :  $n = 1$ ,  $E_1 = \frac{-2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} J = -13,6 eV$

Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. D'où :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} (eV) \quad (11)$$

**Remarque :**

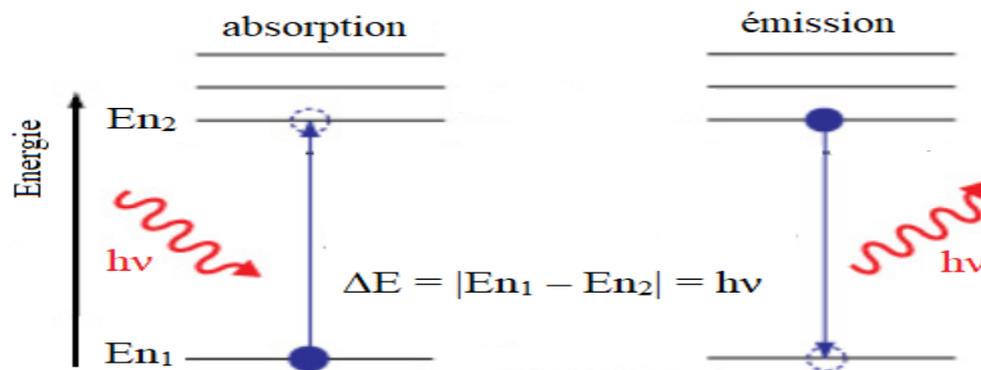
$n = 1$  : l'atome est à l'état fondamental.

$n > 1$  : l'électron de l'atome est dans un état excité.

$n = \infty$  : l'atome est ionisé (l'électron a quitté l'atome).

➤ **Nombre d'onde :**

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



$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = \frac{2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Donc :

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ) correspondant à cette radiation est donné par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \cdot \frac{2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (12)$$

On en déduit :  $R_H = \frac{2 \pi^2 K^2 e^4 m}{h^3 c} = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$

**Remarques**

- Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau  $n_1$  au niveau  $n_2$  avec  $n_1 < n_2$  et  $\Delta E = + h \nu = E_{n_2} - E_{n_1} > 0$
- Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau  $n_2$  au niveau  $n_1$  avec  $n_1 < n_2$  et  $\Delta E = - h \nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$

**d/ Application du modèle de Bohr aux ions hydrogénéoïdes**

On appelle ions hydrogénéoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons.

Exemple : He<sup>+</sup>; Li<sup>2+</sup>; Be<sup>3+</sup>...

La formule générale de l'ion hydrogénéoïde est :  ${}^A_ZX^{(Z-1)+}$

L'application de la théorie de Bohr aux ions hydrogénéoïdes mène à :

Une force d'attraction :  $F_a = - \frac{Z \cdot K \cdot e^2}{r^2}$

Une énergie potentielle :  $E_p = - \frac{Z \cdot K \cdot e^2}{r}$

Le rayon de l'orbite, l'énergie totale, la vitesse et le nombre d'onde seront alors :

- $r_n(\text{hydrognoïde}) = \frac{r_n(\text{hydrogène})}{Z} = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} = 0.529 \cdot \frac{n^2}{Z}$   $r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$

- $E_n(\text{hydrognoïde}) = Z^2 \cdot E_n(\text{hydrogène}) = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$

$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$

- $V_n(\text{hydrognoïde}) = Z \cdot V_n(\text{hydrogène}) = V_0 \frac{Z}{n}$   $V_n = V_0 \frac{Z}{n}$

- $\bar{\nu}(\text{hydrognoïde}) = Z^2 \cdot \bar{\nu}(\text{hydrogène}) = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$   $\bar{\nu} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$

**e/ Insuffisance du modèle de Bohr :**

1/ Il est imprécis dans le cas des atomes poly électroniques :  ${}_2\text{He}$ ,  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_4\text{Be}$ ... (Il faut introduire la constante d'écran).

2/ Il n'explique pas la démultiplication des raies spectrales dans le champ magnétique.

**4.5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :**

**a/ Dualité onde-corpuscule de la matière et relation de De Broglie :**

En 1924, De Broglie émet l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est une propriété générale de la physique. Il énonça que :

« A toute particule de masse « m » se déplaçant à une vitesse « v », on peut associer une onde de longueur d'onde « λ », telle que :  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$  »

Où : m et v représentent, respectivement, la masse et la vitesse de la particule.

**Remarque :**

- La particule peut être microscopique (exp: électron, proton, atome...) ou macroscopique (exp: voiture, projectile).
- L'onde ( $\lambda$ ) n'a pas de signification physique que si elle est appliquée à l'échelle microscopique.

**Exemple :** calcul des longueurs d'onde  $\lambda$  associées aux particules suivantes :

**Particule macroscopique :** balle de tennis de masse 0,05 kg et de vitesse 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,62.10^{-34}}{0,05 \cdot 40} = 3,31.10^{-34} \text{ m (Valeur insignifiante)}$$

Cette longueur d'onde est complètement négligeable. Elle n'a aucun sens.

**Particule microscopique :** Electron de masse  $m = 9,1.10^{-31}$  Kg et de vitesse  $v = 10^7$  m/s

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,62.10^{-34}}{9,1.10^{-31} \cdot 10^7} = 0,727.10^{-10} \text{ m (Valeur significative)}$$

Cette valeur est mesurable et correspond à la longueur d'onde  $\lambda$  des Rayons X.

**b/ Principe d'incertitude d'Heisenberg :**

Le principe énoncé en 1927 par Heisenberg stipule que :

« Il est impossible de connaître **simultanément** et **avec précision**; la **position** ( $x$ ) et la **quantité de mouvement** «  $m.v$  » d'une particule en mouvement ». Il se traduit par l'inégalité suivante :

$$\Delta x. \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad ; \text{ Avec ; } \quad \Delta p = \Delta(m.v) = m. \Delta v$$

$$\text{On aura donc : } \Delta x. \Delta v \geq \frac{h}{2\pi.m}$$

$\Delta x$  : Incertitude sur la position.

$\Delta v$  : Incertitude sur la vitesse.

**Remarque :**

Le principe d'incertitude d'Heisenberg n'a pas de signification qu'à l'échelle microscopique.

**Exemple :** Appliquant le principe d'*Heisenberg* aux deux systèmes suivants pour calculer  $\Delta v$ :

Un électron se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1 \text{ \AA}$ ),

Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ ).

**Echelle macroscopique :** Une bille

$$\text{Masse : } 10\text{g} = 10^{-2} \text{ Kg}$$

$$\Delta x = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$\Delta v \geq \frac{6,62.10^{-34}}{2.(3,14).(10^{-2}).(10^{-6})} = 1,05.10^{-26} \text{ m/s}$$

**Echelle microscopique : Un électron**

Masse :  $9,1 \cdot 10^{-31}$  Kg

$\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  m

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot (3,14) \cdot (9,1 \cdot 10^{-31}) \cdot (10^{-10})} = 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

L'incertitude sur la vitesse de l'électron ( $\Delta v$ ) est très importante, donc, sa position ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence (que l'on appelle orbitale atomique) et non pas par sa position sur une orbite.

**c/ Fonction d'onde et Equation de Schrödinger (Nobel 1933)**

En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnées (x,y,z) à l'instant « t » est décrit par une fonction  $\Psi(x,y,z)$  appelée « **fonction d'onde** ».

Pour étudier le mouvement de l'électron dans l'atome, Schrödinger a donné l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z)}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi(x,y,z) = 0$$

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0 \quad / \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \Delta: \text{opérateur laplacien}$$

Avec :

E : énergie totale de l'électron

$E_p$  : énergie potentielle de l'électron

m : masse de l'électron

h : constante de planck

**d/ Résolution de l'équation de Schrödinger**

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permettra la connaissance de la fonction d'onde  $\Psi(x,y,z)$  qui est une fonction de trois nombres quantiques  $\Psi(n,l,m)$  à laquelle sera affectée une valeur de l'énergie (E).

**e/ Nombres quantiques**

- **Nombre quantique principal « n »**

Il définit la couche électronique. Il est un nombre entier positif ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) : **n = 1, 2, 3... etc.**

Les couches sont désignées par des symboles tel que représentées sur le tableau ci-dessous:

Valeurs de « n »	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

Le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche est  **$2n^2$** .

• **Nombre quantique secondaire ou azimutal « l »**

Ce nombre définit la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron et décrit la forme de l'orbitale atomique.  $0 \leq l \leq n-1$

« l » est un entier tel que représenté sur le tableau suivant :

Valeurs de « l »	0	1	2	3	4	...
Sous couche	s	p	d	f	g	...

Le nombre maximal d'électrons que peut contenir une sous couche est  $2(2l + 1)$ .

• **Nombre quantique magnétique « m »**

Il détermine le nombre d'orbitales atomiques (cases quantiques) de chaque sous-couche.

On symbolise la case quantique par **un rectangle**. Il y'a autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de « m ».

$-l \leq m \leq +l$  ; soit  $2l+1$  : valeurs différentes de « m » (cases quantiques).

Sous couche	s	p	d	f
Valeurs de « m »	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3
Nombre de cases quantiques	1	3	5	7
représentation des cases quantiques	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**Remarque :** La case quantique contient au maximum deux électrons.

• **Nombre de spin « s »**

Le spin électronique peut être perçu comme une rotation de l'électron autour de son axe dans deux sens opposés. On représente symboliquement ce nombre de spin par :

Une flèche vers le haut (↑) : électron dans l'état de spin :  $s = +1/2$ .

Une flèche vers le bas (↓) : électron dans l'état de spin :  $s = -1/2$ .

Par convention, l'électron de spin  $+1/2$  (↑) est placé à gauche et l'électron de spin  $-1/2$  (↓) est placé à droite dans la case quantique.

Exemples :

n	l	m	$\Psi_{nlm}$	$E_{nlm}$	Orbitale atomique
1	0	0	$\Psi_{100}$	$E_1 = -13,6 \text{ eV}$	1s
2	0	0	$\Psi_{200}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	2s
2	1	-1	$\Psi_{21-1}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	2p
2	1	0	$\Psi_{210}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	2p

2	1	+1	$\Psi_{2l+1}$	$E_2 = -3,4 \text{ eV}$	2p
---	---	----	---------------	-------------------------	----

**\*Notion d'orbitale atomique :**

Une orbitale atomique est la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est très grande (> 90%).

**4.6. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :**

**a/ Configuration électronique des éléments**

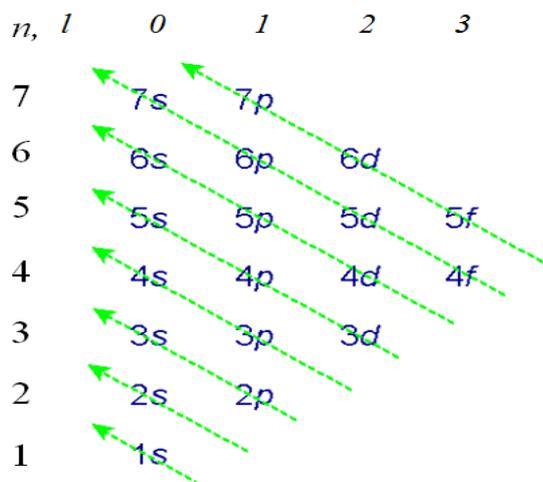
La configuration électronique d'un atome ou d'un ion est la répartition des Z électrons dans les différentes orbitales atomiques (1s 2s 2p,...etc.) en écrivant le nombre d'électrons en exposant.

Exemple :  $1s^2$  signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital 1s.

**\*Principe de stabilité :** Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des orbitales atomiques (O.A).

**\*Règle de Klechkowsky :**

Elle traduit l'ordre de remplissage des couches et des sous couches par les électrons qui s'effectue par valeurs croissantes du couple (n+l). Si deux ou plusieurs couples (n+l) conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.



L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors:

**1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p**

**Exemples :**

Li (Z=3) :  $1s^2 2s^1$

Br (Z=35) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Br<sup>-</sup> (Z=35) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

**b/ Exceptions de la règle de Klechkowsky**

Les exceptions de la règle de Klechkowsky s'appliquent particulièrement aux configurations du type :

$ns^2 (n-1)d^9$  qui se transforment en :  $ns^1 (n-1)d^{10}$

$ns^2 (n-1)d^4$  qui se transforment en :  $ns^1 (n-1)d^5$

Un électron de la sous couche « s » transite vers la sous couche « d » pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

*La sous couche « d » est plus stable si elle est totalement ou à moitié remplie.*

Exemples :

Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

**c/ Règles de remplissage des orbitales atomiques :**

**c.1. Principe d'exclusion de Pauli :**

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n, l, m et s ; ils diffèrent au moins par un »

Exemple :  ${}_2\text{He} : 1s^2$



(Oui)



(Non)

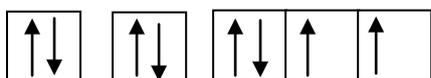


(Non)

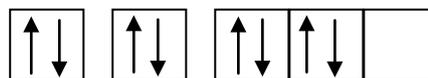
**c. 2. Règle de Hund :**

« Dans une même sous couche, les électrons tendent à remplir le maximum de cases quantiques avec des spins parallèles »

Exemple :  ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$



(Oui)



(Non)

**d/ Approximation de Slater : Effet d'écran**

On considère l'électron « i » :

L'électron « i » est soumis à :

- Un champ d'attraction avec le noyau (+Ze).
- Un champ de répulsion dû à la présence des autres électrons qui représentent un écran (masque) pour l'électron « i » considéré.

Cet électron « i » est en contact avec le noyau de charge effective ( $Z^*$ ), telle que :

$$Z^* = Z - \sum \delta_{ij}$$

Avec :  $\delta_{ij}$ : constante d'écran pour chaque électron « j » qui exerce un effet écran sur un électron « i ».

L'énergie de l'électron « i » qui se trouve sur un niveau (n) s'écrit sous la forme :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} Z^{*2}$$

Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients  $\delta_{ij}$  exercés sur l'électron « i » par un électron « j ».

		$e_j$							
		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

**Exemple 1:** Soit l'atome de sodium (Na ( $Z=11$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ )

L'électron « 3s » se comporte comme l'électron d'un ion hydrogénoïde possédant  $11 - \sum \delta_{ij}$  charges positives avec  $\sum \delta_{ij} = 2*1 + 2*0,85 + 6*0,85 = 8,8$  donc :  $Z^* = 11 - 8,8 = 2,2$

L'énergie de cet électron sera alors ;  $E_{3s} = Z^{*2} \frac{E_1}{n^2} = (-13,6) * \frac{(2,2)^2}{3^2} = 7.313 eV$

**Exemple 2 :** Be ( $Z=4$ ) :  $1s^2 2s^2$

Le  ${}_4\text{Be}$  possède 4 électrons ; 2 e- sur la couche K (1s), et 2 e- sur la couche L (2s2p) ; on calcule  $Z^*$  pour chaque couche.

**Couche K (1s) :**

$$Z_{1s}^* = Z - \delta_{1s-1s} = 4 - 0.31 = 3.69$$

**Couche L (2s2p) :**

$$Z_{2s2p}^* = Z - (\delta_{2s2p-2s2p} + \delta_{2s2p-1s}) = 4 - (0.35 + 0.85*2) = 1.95$$

Le calcul de l'énergie totale de l'atome de Be s'obtient alors comme suit :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} Z^{*2}$$

$$E_{(1s)} = \frac{-13.6}{1^2} (3,69)^2 = -185,179 \text{ eV}$$

$$E_{(2s2p)} = \frac{-13.6}{2^2} (1,95)^2 = -12,928 \text{ eV}$$

$$\text{Donc : } E_t = 2.E_{1s} + 2.E_{1s2p} = -396,214 \text{ eV}$$

**Exercice :**

Lors de la transition de l'électron d'un ion hydrogénoïde  ${}_Z\text{X}^{b+}$  du 6<sup>ème</sup> état excité vers le 4<sup>ème</sup> état excité une radiation lumineuse de fréquence  $\nu = 2,57.10^{14} \text{ s}^{-1}$  est émise.

1. Déterminer Z et déduire b.
2. Pour la même transition, calculer la longueur d'onde  $\lambda_H$  de l'atome d'hydrogène.
3. A quelle série de raie appartient-elle ?
4. Calculer la longueur d'onde de la 1<sup>ère</sup> raie ( $\lambda_1$ ) et de la raie limite ( $\lambda_{\text{limite}}$ ) de cette série pour l'hydrogène.
5. Calculer les énergies en eV correspondantes aux trois transitions ( $\lambda_H, \lambda_1, \lambda_{\text{limite}}$ ).

**Données :**  $1\text{eV}=1,6.10^{-19}\text{j}$ ,  $h = 6,62.10^{-34}\text{J.s}$ ,  $R_H = 1,1.10^7 \text{ m}^{-1}$ ,  $C = 3.10^8 \text{ m/s}$ ,  $1\text{m} = 10^{10}\text{\AA}=10^9 \text{ nm}$ ,  $a_0=0.53\text{\AA}$

**Corrigé:**

1/ La transition correspond au passage de l'électron de  $n_2 = 7$  vers  $n_1 = 5$ .

$$\gamma = c / \lambda = c.R_H.Z^2 \cdot ((1/n_1^2) - (1/n_2^2)) \rightarrow Z = \sqrt{\frac{\gamma}{c.R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}}$$

$$Z = 2 \quad , \quad \text{et} \quad b = 1$$

2/ Pour la même transition et pour l'atome d'hydrogène, on a:

$$\lambda_H = Z^2 \cdot \lambda_Z \quad , \quad \text{ou bien} \quad 1 / \lambda_H = R_H \cdot ((1/n_1^2) - (1/n_2^2))$$

$$\lambda_H = 4640 \text{ nm}$$

3/ Elle appartient à la série de pfund car  $n_1 = 5$

4/ La longueur d'onde de la 1<sup>ère</sup> raie ( $n_2 = 6 \rightarrow n_1 = 5$ )

$$\lambda_H = \lambda_{6 \rightarrow 5} = 7438 \text{ nm}$$

La longueur d'onde de la raie limite ( $n_2 = \infty \rightarrow n_1 = 5$ )

$$\lambda_{\text{limite}} = \lambda_{\infty \rightarrow 5} = 2273 \text{ nm}$$

$$5/ \Delta E = -h.C/\lambda \quad \text{ou bien} \quad \Delta E = E_f - E_i = E_H \cdot ((1/n_f^2) - (1/n_i^2))$$

$$\Delta E_H = -\Delta E_{7 \rightarrow 5} = -0,27 \text{ eV}$$

$$\Delta E_1 = -\Delta E_{6 \rightarrow 5} = -0,166 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{limite}} = -\Delta E_{\infty \rightarrow 5} = -0,544 \text{ eV}$$