

PHYSIQUE ATOMIQUE

Simulations avec Python

NANA ENGO

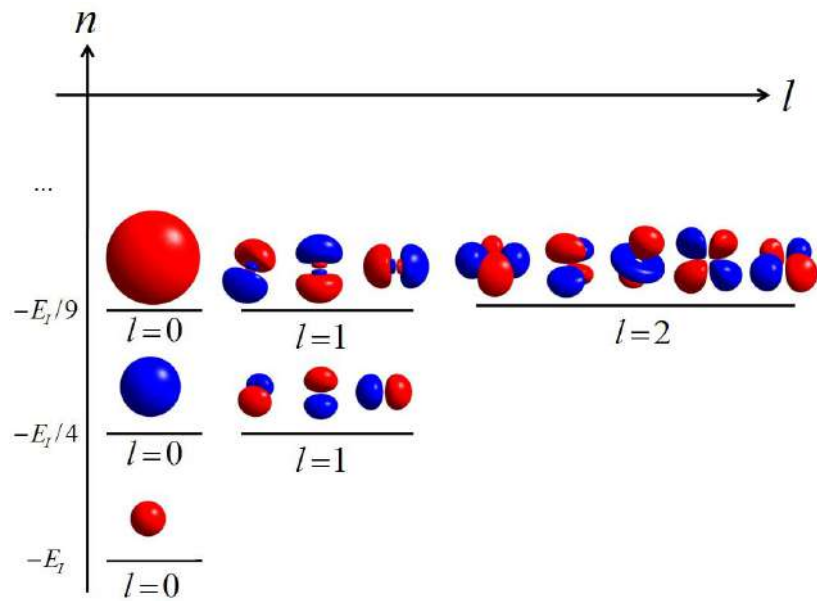


Table des matières

Avant-propos	iii
1 Constitution de l'atome	1
1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse	2
1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes	2
1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon	3
1.2 Nuage électronique	6
1.2.1 Électron de valence	6
1.2.2 Classification périodique des éléments	6
1.2.3 Configuration électronique	6
2 Spectre atomique	13
2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.1.1 Formule Balmer-Rydberg	14
2.1.2 Principe de combinaison de Ritz	15
2.2 Théorie de Bohr	16
2.2.1 Postulats de Bohr	16
2.2.2 Calculs de Bohr	17
2.2.3 Entraînement du noyau	19
3 Systèmes hydrogénéoïdes	21
3.1 Hamiltonien en coordonnées sphériques	22
3.2 Harmoniques sphériques	23
3.2.1 Représentation graphique	23
3.2.2 Orbitales hybrides dirigées	24
3.2.3 Spectre d'énergie	25
3.2.4 Transitions radiatives dipolaires	27
3.3 Fonction d'état radiale	29
3.4 Problèmes	33
3.4.1 Énergie de rotation des molécules	33
3.4.2 Électron d'un atome d'hydrogène dans l'état s	34
3.4.3 État s d'un atome hydrogénéoïde	35
4 Atomes à plusieurs électrons - Approximation des électrons indépendants	36
4.1 Orbitales atomiques	36
4.2 Charge effective de Slater	38
4.3 Énergie d'ionisation	40
4.4 Affinité électronique	43
4.5 Électronégativité	43

Avant-propos

On peut définir **physique atomique** comme la partie de la physique qui s'occupe de comprendre la structure des atomes et des molécules, les processus et propriétés physiques et chimiques à l'échelle microscopique, les interactions avec le rayonnement électromagnétique.

Historiquement cette discipline est à l'origine de toute la physique des quanta, et elle a joué un rôle absolument déterminant dans la physique de tout le XXe siècle. De nos jours cette discipline couvre un champ très vaste et ses développements se trouvent finalement dispersés dans de nombreuses spécialités. Par exemple : le magnétisme, les propriétés optiques des solides, l'analyse chimique, l'imagerie par résonance magnétique, les lasers. . .

Schématiquement on peut distinguer plusieurs aspects dans la physique atomique :

1. **Physique "de" l'atome.** On s'intéresse dans ce cas à la constitution de l'atome pris à l'état isolé :
 - ses niveaux d'énergie, liés aux *mouvements internes* à l'atome ;
 - ses fonctions d'onde (ou *orbitales*), liées à la *forme* de l'atome ;
 - son interaction avec des champs extérieurs, magnétiques ou électriques, statiques ou oscillants (rayonnements électromagnétiques, optiques, X. . .) : processus d'absorption et d'émission, diffusion, photoionisation.
2. **Physique "avec" des atomes.** Il s'agit de l'étude des objets et processus où interviennent plusieurs atomes :
 - *physique des molécules* : structure (forme), vibrations. . . ;
 - *processus interatomiques* : collisions avec diverses particules, réactivité chimique élémentaire ;
 - *physique du solide* : inclusions atomiques dans un solide, propriétés individuelles des atomes dans un solide.
3. **Applications (sciences fondamentales et appliquées).** Elles sont innombrables. Mentionnons par exemple :
 - *L'électronique quantique* c'est-à-dire les lasers et leurs applications (Champ incroyablement vaste!) ;
 - L'exploration de milieux hostiles ou lointains au moyen du rayonnement émis, absorbé diffusé (flammes, atmosphères terrestre ou planétaires, étoiles et nuages interstellaires, plasmas et décharges. . .), détection ultra sensible de molécules à l'état individuel ;

- Le test de théories fondamentales (mesures à ultra-haute précision et électrodynamique quantique, expériences sur des systèmes simples et concepts quantiques). Exemple : mesure de la constante de Rydberg par spectroscopie ultra-précise des niveaux de l'atome d'hydrogène ;
- La manipulation de la matière au moyen de faisceaux lumineux ;
- Les calculs de forces intra et intermoléculaires ;
- La RMN et applications à l'analyse chimique et à l'imagerie ;
- La séparation isotopique de l'uranium ;
- La magnéto­métrie (mesure de faibles champs magnétiques à ultra-haute précision) ;
- Les horloges atomiques et GPS (voir par exemple <http://opdaf1.obspm.fr/>, <http://tf.nist.gov/timefreq/ofm/smallclock/>).

Ce cours a pour but de présenter un ensemble de concepts et de notions liés à la physique atomique. Les connaissances nécessaires pour aborder ce cours comprennent :

- les bases de physique générale (principes de la mécanique, électromagnétisme) ;
- les notions élémentaires de la théorie quantique ;
- les notions élémentaires en chimie physique et en physique.

Chapitre 1

Constitution de l'atome

Sommaire

1.1	Constituants de l'atome - Défaut de masse	2
1.2	Nuage électronique	6

La matière est constituée d'atomes qui s'associent au moyen de **liaisons**, liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, etc. On dénombre un peu plus de 100 éléments différents dont certains qui n'existent pas à l'état naturel, ont été fabriqués artificiellement.

Les atomes peuvent être considérés comme les **constituants élémentaires** de la matière tant que les énergies mises en jeu ne sont pas très importantes. Une telle situation se rencontre en chimie où les énergies échangées n'excèdent pas quelques électrons-volts par atome. Cependant, les atomes ne sont pas *insécables*. Il est possible de les *casser* en les bombardant avec des projectiles (d'autres atomes éventuellement) dotés d'une énergie cinétique de plusieurs dizaines d'électron-volts. On met ainsi en évidence deux types de constituants plus élémentaires encore : **les électrons et les noyaux**.

Les noyaux ne peuvent pas, non plus, être considérés comme des composants élémentaires, indestructibles. Certains d'entre eux se décomposent spontanément, de façon aléatoire : c'est le phénomène de **radioactivité** ; d'autres encore qui semblent très solides peuvent cependant être cassés lors de collisions avec divers types de projectiles. On met ainsi en évidence des constituants *encore plus élémentaires* : les **nucléons**¹. On retiendra qu'une **particule élémentaire** est un système élémentaire dans lequel on ne peut distinguer constituants élémentaires de masse et de spin donnés.

1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse

1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes

Les atomes, tels qu'on les rencontre dans la nature, sont des objets de petites dimensions. Ils présentent une région centrale de forte densité de masse, le noyau, dont les dimensions n'excèdent pas quelques femtomètres ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$). Le nuage électronique entoure le noyau. Ses dimensions n'excèdent pas quelques angströms ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

¹Les nucléons sont eux-mêmes constitués de **quarks**.

- Les **électrons** constituent le **nuage électronique**. Le nombre d'électrons, Z , est le **numéro atomique** de l'atome. Les électrons sont des particules de petite masse² ($m \simeq 9.1093897 \times 10^{-31}$ kg) et de charge négative ($q_e = -e \simeq -1.60217733 \times 10^{-19}$ C).

On distingue deux constituants du noyau, **le proton et le neutron**. Ces deux constituants sont considérés comme les deux formes possibles d'un **nucléon**.

- Le **neutron** est une particule de masse $m_N \simeq 1.6749286 \times 10^{-27}$ kg sans charge électrique. A l'état naturel, il se décompose par radioactivité pour donner un proton et un électron. Le nombre de neutron dans un noyau est noté N .
- Le **proton** admet la masse $m_P \simeq 1.6726231 \times 10^{-27}$ kg. Il présente une charge positive $q_P = e \simeq 1.60217733 \times 10^{-19}$ C. Le nombre de protons dans le noyau est le **nombre de charge du noyau**. Les atomes étant électriquement neutres, le nombre de charge est égal au numéro atomique, Z .

Les masses du proton et du neutron étant voisines, dans les applications, on prend souvent pour masse du nucléon la valeur $m_N \simeq 1.67 \times 10^{-27}$ kg.

Le nombre total de nucléons est le **nombre de masse** que l'on note A . Quand ce nombre est connu le noyau est appelé **nucléide**. Pour identifier un nucléide, on utilise la notation ${}_Z^AX$ où X est le symbole chimique de l'atome en question. Ainsi, ${}_6^{12}\text{C}$ représente un noyau d'atome de carbone (C) qui est constitué de $Z = 6$ protons et de 6 neutrons, c'est-à-dire de $A = 12$ nucléons.

A un même numéro atomique Z correspondent les mêmes propriétés chimiques, caractéristiques de l'élément X , puisque les propriétés chimiques font intervenir les électrons de l'atome les moins liés.

A un même numéro atomique Z peuvent correspondre plusieurs nucléides, différant par le nombre de total de neutrons N , ayant donc des nombres de masse A différents : ces nucléides sont appelés **isotopes**. Les propriétés physiques de deux isotopes peuvent être fort différentes : le carbone ${}_6^{14}\text{C}$ se décompose spontanément tandis que ${}_6^{12}\text{C}$ est stable. Cependant, les propriétés chimiques sont pratiquement les mêmes, car ces atomes ont les mêmes numéros atomiques et par conséquent les mêmes nuages électroniques.

On utilise très souvent le nombre de masse A pour obtenir un ordre de grandeur du rayon d'un nucléide à travers la formule empirique

$$R \simeq r_0 A^{1/3}, \quad (1.1.1)$$

où r_0 varie de 1.2 fm pour les noyaux lourds à 1.4 fm pour les noyaux légers.

Il est à noter que lorsqu'on a des nucléides qui ont

même A , mais des Z différents, on parle de nucléides **isobares**

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{81}^{210}\text{Ti}$	81	129	Thallium
${}_{82}^{210}\text{Pb}$	82	128	Plomb
${}_{83}^{210}\text{Bi}$	83	126	Bismuth

même $N = A - Z$, mais Z différents, on parle de nucléides **isotones**.

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{17}^{37}\text{Cl}$	17	20	Chlore
${}_{18}^{38}\text{Ar}$	18	20	Argon
${}_{20}^{40}\text{Ca}$	20	20	Calcium

²Petite en comparaison avec les nucléons.

1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon

Calculons la masse, M , des constituants du noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$:

$$M = 6 \times m_P + 6 \times m_N = 2.0085 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.2)$$

La masse d'un atome de carbone, M_{at} , est égale à 12u, par définition de l'unité de masse atomique (u.m.a)³, i.e.,

$$1 \text{ u} = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad M_{at} = 12 \text{ u} = 1.9926 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.3)$$

On trouve $M_{at} < M$ alors qu'en tenant compte de la masse des électrons on s'attendait à $M_{at} > M$. Il faut admettre que la masse d'un atome n'est pas égale à la masse de ses constituants. La différence est petite (de l'ordre de 10^3). De façon générale, soit M la somme des masses des constituants d'un noyau ^A_ZX

$$M = Zm_P + (A - Z)m_N, \quad (1.1.4)$$

et M_X la masse du noyau, la différence

$$M - M_X = \Delta M, \quad (1.1.5)$$

est appelé défaut de masse. C'est une quantité positive. Depuis l'article d'Einstein de l'automne 1905, nous savons que la variation d'énergie d'un système se traduit par une variation de la masse de ce même système,

$$\Delta E = \Delta M c^2, \quad (1.1.6)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Ainsi, considérons le système, de masse M , formé de 6 protons et 6 neutrons immobiles, très éloignés les uns des autres. Lorsqu'on rapproche les nucléons, le même système forme un noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$ dont la masse est M_{at} . La quantité $(M - M_{at})c^2$ est l'énergie perdue par le système lorsque s'est formé le noyau. La formule d'Einstein ne dit pas sous quelle forme apparaît cette énergie : rayonnement, énergie cinétique, etc.

Inversement, pour décomposer un noyau de carbone en ses nucléons constitutifs, il faut lui fournir l'énergie $(M - M_{at})c^2$. Cette énergie est l'énergie moyenne de liaison du noyau. L'énergie de liaison est une énergie potentielle que possède le système lorsqu'il est décomposé en nucléons et qu'il perd lors de la formation du noyau.

Pour rendre compte de la stabilité relative d'un nucléide par rapport à un autre, on calcule l'énergie moyenne de liaison par nucléon

$$\frac{\Delta M}{A}. \quad (1.1.7)$$

Un noyau sera d'autant plus stable que l'énergie moyenne de liaison par nucléon est élevée.

Les énergies d'ionisations telles qu'elles apparaissent dans les tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5 sont des énergies moyenne de liaison. Elles sont de l'ordre de quelques 7.9eV ; le défaut

³On convient de définir que 12g de l'isotope $^{12}_6\text{C}$ contient $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

de masse correspondant est négligeable. Pour le fer, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$, l'énergie de première ionisation est 7.9 eV. Le défaut de masse correspondant est

$$\frac{7.9 \times 1.6 \times 10^{-19}}{(3 \times 10^8)^2} = 1.3 \times 10^{-33} \text{ kg}, \quad (1.1.8)$$

tandis que la masse de l'atome est $57 \text{ u} = 9.46 \times 10^{-26} \text{ kg}$. L'accroissement relatif de la masse du système lors de son ionisation est donc

$$\frac{1.3 \times 10^{-33}}{9.46 \times 10^{-26}} \simeq 10^{-8}. \quad (1.1.9)$$

On comprend pourquoi les réactions chimiques qui laissent les noyaux inchangés, ne permettent pas de mettre en doute la conservation de la masse. Il n'en est pas de même pour les réactions nucléaires qui conduisent à des défauts de masse plus facilement observables, qui sont fréquemment de l'ordre de 10^{-3} .

Négligeons le défaut de masse et remarquons la relation $m_e \ll m_p$. On en déduit que la masse totale des électrons Zm_e est très inférieure à la masse des protons et par conséquent à la masse du noyau : $Zm_e \ll Zm_p < Zm_p + (A - Z)m_N \simeq Am_N$; ainsi on commet une erreur qui reste de l'ordre de 1% en posant $M = Am_N$ où M est la masse de l'atome.

Soulignons que les masses atomiques s'expriment en u.m.a. Les masses atomiques qui apparaissent dans le tableau périodique 1.2.2 sont les moyennes pondérées selon les divers isotopes de chaque élément. Par exemple le chlore a deux isotopes de masses approximatives 35 u (75,4%) et 37 u (24,6%). La masse atomique indiquée est donc

$$35 \text{ u} \times 0.754 + 37 \text{ u} \times 0.246 = 35.5 \text{ u}. \quad (1.1.10)$$

Le nombre de masse A d'un isotope est numériquement égal à sa masse atomique exprimée en unités de masse atomique et arrondie à la valeur entière la plus proche.

Il est à noter qu'il existe dans le dichlore naturel, trois sortes de molécules avec les masses molaires et proportions relatives suivantes :

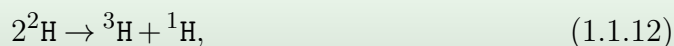
Molécule	Masse molaire (M_i)	Abondance (x_i)
${}^{35}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	70 u	$0.75 \times 0.75 = 0.5626$
${}^{35}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$ ou ${}^{37}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	72 u	$2 \times (0.75 \times 0.25) = 0.375$
${}^{37}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$	74 u	$0.25 \times 0.25 = 0.0625$

On vérifie que

$$\sum_i x_i = 1, \quad M_{\text{Cl}_2} = 2 \times 35.5 \text{ u} = 71 \text{ u} = \sum_i x_i M_i. \quad (1.1.11)$$

Exemple 1.1.1 – Constituants de l'atome

1. On considère la réaction



avec $M({}^1\text{H}) = 1.00783 \text{ u}$, $M({}^2\text{H}) = 2.01410 \text{ u}$, $M({}^3\text{H}) = 3.01605 \text{ u}$.

- (a) La quantité d'énergie libérée par la fusion de 1 kg de deutérium est $\Delta E = \Delta Mc^2$, avec

$$\begin{aligned}\Delta M &= 3.01605 \text{ u} + 1.00783 \text{ u} - 2 \times 2.01410 \text{ u} = -0.00432 \text{ u} \\ &= -0.00432 \text{ g/2mol},\end{aligned}\quad (1.1.13)$$

soit

$$\begin{aligned}\Delta E &= -3.89 \times 10^{11} \text{ J/2mol} = -1.945 \times 10^{11} \text{ J/mol} \\ &= -\frac{1.9452 \times 10^{11} \text{ J}}{2.0141 \text{ g}} = -9.657 \times 10^{13} \text{ J/kg}.\end{aligned}\quad (1.1.14)$$

Puisque cette énergie est négative, la *réaction* (1.1.12) est *exothermique*.

- (b) Sachant que le pouvoir calorifique du charbon est 33.400 MJ/kg, la masse de charbon que l'on doit brûler pour produire une énergie équivalente à celle produite par la fusion de 1 kg de deutérium est

$$M_C = \frac{9.657 \times 10^{13}}{33.400 \times 10^6} = 3225 \text{ t.} \quad (1.1.15)$$

L'énergie dégagée par les processus nucléaires est beaucoup plus importante que celle dégagée par les processus chimiques ordinaires. Cela explique la propulsion actuelle à l'utilisation de l'énergie nucléaire malgré les risques.

2. Le magnésium ${}_{12}\text{Mg}$ existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ et ${}^{26}_{12}\text{Mg}$. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont 0.101 pour ${}^{25}\text{Mg}$ et 0.113 pour ${}^{26}\text{Mg}$.

La valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel est

$$M(\text{Mg}) = 0.101 \times 25 \text{ u} + 0.113 \times 26 \text{ u} + (1 - 0.101 - 0.113) \times 6 \text{ u} = 24.327 \text{ g/mol.} \quad (1.1.16)$$

Cette valeur est approchée parce qu'on a considéré que $m_n = m_p = 1 \text{ u}$, qu'on a négligé la masse des électrons et le défaut de masse.

Exercice 1.1.1: Constituants de l'atome.

1. Quel est le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants ?

$${}^{55}_{25}\text{Mn}, {}^{40}_{18}\text{Ar}, {}^{96}_{42}\text{Mo}, {}^{48}_{22}\text{Ti}, {}^{207}_{82}\text{Pb}^{2+}, {}^{80}_{35}\text{Br}^{-}, {}^{122}_{51}\text{Sb}^{3+}, {}^{31}_{15}\text{Pb}^{3-}$$

2. Si l'on dit, à propos de l'ion Bi^{3+} , qu'il possède 127 neutrons, 83 protons, 81 électrons et 210 nucléons, quelles sont les données certainement exactes, éventuellement exactes et certainement fausses ?

1.2 Nuage électronique

1.2.1 Électron de valence

Les électrons forment un nuage qui enveloppe le noyau.

Rappelons que la loi de Coulomb explique pour l'essentiel la cohésion de l'atome. Les électrons se repoussent les uns les autres car ils sont de même charge. Cependant, ils sont tous attirés par le noyau.

Dans un atome alcalin, par exemple, l'**électron de valence** est éloigné des autres électrons qui avec le noyau forment un **coeur** de charge positive (voir la figure 1.2.1). Dans ce cas, la charge *vue* par l'électron de valence est $Ze - (Z - 1)e = e$. Il en résulte une force attractive qui maintient l'électron de valence lié au noyau. Des mécanismes similaires, bien que plus compliqués, se produisent pour tous les électrons. L'attraction exercée par le noyau domine et assure la cohésion de l'ensemble.

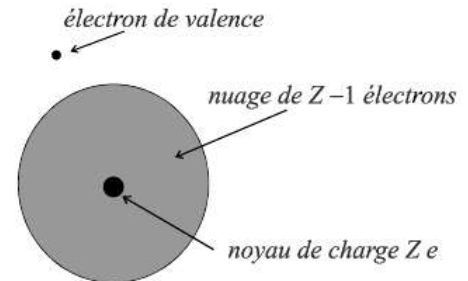


Figure 1.2.1 – Modélisation d'un atome alcalin.

1.2.2 Classification périodique des éléments

La description du **nuage électronique** ne peut se comprendre réellement que dans le cadre de la théorie quantique. Une classification astucieuse et pertinente, expliquant de nombreuses propriétés chimiques, fut cependant établie par Mendeleïev bien avant les premiers balbutiements de la théorie des quanta⁴. Cette classification, améliorée, complétée et présentée parfois de diverses façons (voir les Tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5) est connue sous le nom de **classification périodique des éléments**.

La figure 1.2.3 inventorie les différentes matières premières utilisées dans et autour des technologies quantiques, et surtout les calculateurs quantiques.

1.2.3 Configuration électronique

Les électrons se répartissent en **couches**, dans chaque couche on distingue les **sous couches** et dans les sous-couches, les **cases** ; chaque case peut accueillir 2 électrons que l'on distingue par l'un des deux symboles \uparrow ou \downarrow représentant les différents états de spin, *spin up* et *spin down*.

Les couches sont numérotées $1, 2, 3, \dots, n$, n étant le **nombre quantique principal**. Dans une couche n , il y a n sous couches ℓ , $0 \leq \ell \leq n - 1$; ℓ est le **nombre quantique orbital ou azimutal**. Dans une sous-couche ℓ , il y a $m = 2\ell + 1$ cases, $-\ell \leq m \leq +\ell$, le **nombre quantique magnétique**. Ainsi une couche n contient

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (1.2.1)$$

⁴La théorie des quanta est l'ancêtre de la théorie quantique.

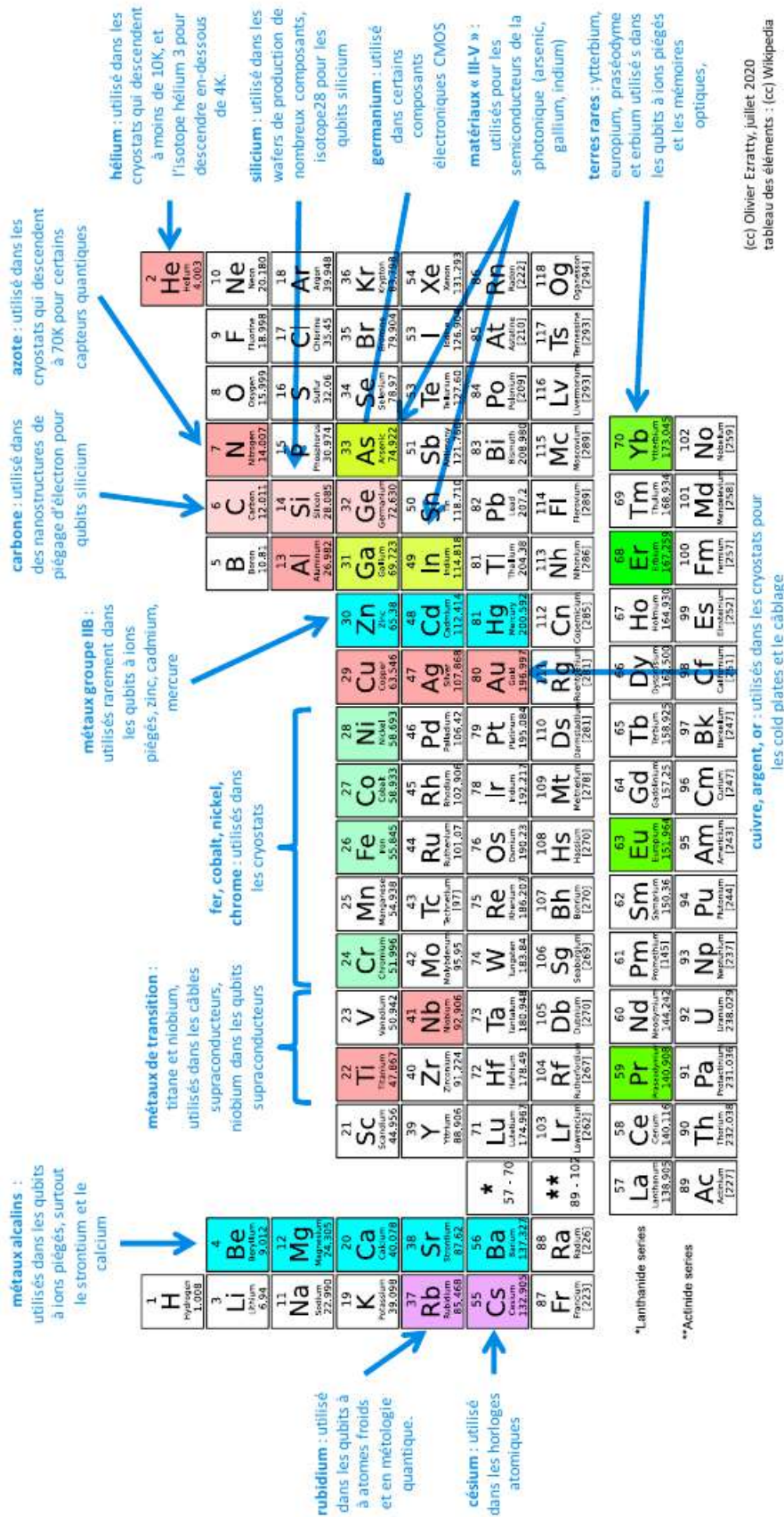


Figure 1.2.3 — Tableau de classification périodique - Eléments utilisés dans les technologies quantiques.
@Olivier Ezratty, juillet 2020

cases qui peuvent accueillir $2n^2$ électrons.

L'usage veut que l'on distingue les sous-couches pour lesquels $\ell = 0, 1, 2, 3$ par une lettre s, p, d, f qui est l'initial de la série de raies correspondante comme on le montre dans le tableau 1.2.1.

ℓ	0	1	2	3
lettre symbolique	s	p	d	f
série de raies	sharp (étroite)	principale	diffuse	fondamentale

Tableau 1.2.1 – Notation spectroscopique.

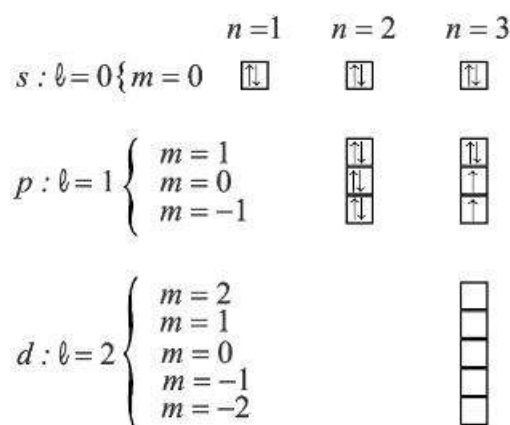


Figure 1.2.4 – Configuration électronique du soufre, $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

La figure 1.2.4 présente un exemple de **configuration électronique**, celle du soufre, $_{16}\text{S}$. La notation $2p^6$, par exemple signifie qu'il y a 6 électrons sur la sous-couche p (i.e., $\ell = 1$) de la couche $n = 2$, c'est-à-dire que la couche est **saturée**. Le Tableau de la figure 1.2.5 donne les configurations électroniques des atomes dans leur état fondamental, état de plus basse énergie.

Les couches électroniques périphériques correspondent aux valeurs maximales de n et ℓ . Les propriétés chimiques d'un élément dépendent des configurations de ces couches.

Le Tableau de la figure 1.2.5 appelle plusieurs remarques :

- Les nombres quantiques n, ℓ, m et s (avec $s = +\frac{1}{2}$ pour \uparrow et $s = -\frac{1}{2}$ pour \downarrow) déterminent complètement les propriétés de l'électron correspondant. On constate qu'il n'existe pas deux électrons présentant les mêmes nombres quantiques quel que soit l'atome considéré. Élevé au rang de principe, cette propriété est connue comme le **principe d'exclusion de Pauli**. Le principe d'exclusion ne s'applique pas seulement aux électrons, mais à une famille de corpuscules appelée **fermions**. Le proton et le neutron, par exemple, sont des fermions ;
- La constitution d'un atome, dans son état fondamental, à partir de son noyau et de ses Z électrons s'effectue de telle sorte que **l'énergie potentielle du système soit minimale**. Cette règle est très générale en physique. Pour $n < 4$ et $\ell < 2$, on constate que le remplissage des couches et des sous-couches s'effectue suivant les valeurs de n croissantes et, pour n donné, de ℓ croissantes. Cette règle est en défaut pour $n > 4$ ou $\ell > 2$. D'autres règles permettent de décrire le remplissage ;

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$2S$	$1s$	13.595	52	Te	$3P_2$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	$1S$	$1s^2$	24.581	53	I	$2P_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
3	Li	$2S$	[He] $2s$	5.390	54	Xe	$1S$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
4	Be	$1S$	$2s^2$	9.320	55	Cs	$2S$	[Xe] $6s$	3.893
5	B	$2P_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	56	Ba	$1S$	$6s^2$	5.210
6	C	$3P_0$	$2s^2 2p^2$	11.256	57	La	$2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
7	N	$4S$	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	$1G_4$	$4f 5d 6s^2$	6.54
8	O	$3P_2$	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$4I_{9/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
9	F	$2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	60	Nd	$5I_4$	$4f^4 6s^2$	5.51
10	Ne	$1S$	$2s^2 2p^6$	21.559	61	Pm	$6H_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	
11	Na	$2S$	[Ne] $3s$	5.138	62	Fm	$7F_0$	$4f^6 6s^2$	5.6
12	Mg	$1S$	$3s^2$	7.644	63	Eu	$8S$	$4f^7 6s^2$	5.67
13	Al	$2P_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	$9D_2$	$4f^7 5d 6s^2$	6.16
14	Si	$3P_0$	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$6H_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.74
15	P	$4S$	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	$5I_8$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
16	S	$3P_2$	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	
17	Cl	$2P_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	$3H_6$	$4f^{12} 6s^2$	
18	Ar	$1S$	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	
19	K	$2S$	[Ar] $4s$	4.339	70	Yb	$1S$	$4f^{14} 6s^2$	6.22
20	Ca	$1S$	$4s^2$	6.111	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	6.15
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	6.54	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
22	Ti	$3F_2$	$3d^2 4s^2$	6.83	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	74	W	$5D_0$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
24	Cr	$7S$	$3d^5 4s$	6.764	75	Re	$6S$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
25	Mn	$6S$	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	$5D_4$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
26	Fe	$5D_4$	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	$3D_3$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.88
28	Ni	$3F_4$	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	$2S$	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s$	9.22
29	Cu	$2S$	$3d^{10} 4s$	7.724	80	Hg	$1S$	$6s^2$	10.434
30	Zn	$1S$	$3d^{10} 4s^2$	9.391	81	Tl	$2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	6.106
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	$3P_0$	$6s^2 6p^2$	7.415
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	83	Bi	$4S$	$6s^2 6p^3$	7.287
33	As	$4S$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	$3P_2$	$6s^2 6p^4$	8.43
34	Se	$3P_2$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	86	Rn	$1S$	$6s^2 6p^6$	10.745
36	Kr	$1S$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	87	Fr	$2S$	[Rn] $7s$	
37	Rb	$2S$	[Kr] $5s$	4.176	88	Ra	$1S$	$7s^2$	5.277
38	Sr	$1S$	$5s^2$	5.692	89	Ac	$2D_{3/2}$	$6d 7s^2$	6.9
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	90	Th	$3F_2$	$6d^2 7s^2$	
40	Zr	$3F_2$	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$4K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	92	U	$5L_6$	$5f^3 6d 7s^2$	4.0
42	Mo	$7S$	$4d^5 5s$	7.10	93	Np	$6L_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
43	Tc	$6S$	$4d^5 5s^2$	7.228	94	Pu	$7F_0$	$5f^6 7s^2$	
44	Ru	$5F_5$	$4d^7 5s$	7.365	95	Am	$8S$	$5f^7 7s^2$	
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	96	Cm	$9D_2$	$5f^7 6d 7s^2$	
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	8.33	97	Bk		$(5f^8 6d 7s^2)$	
47	Ag	$2S$	$4d^{10} 5s$	7.574	98	Cf		$(5f^9 6d 7s^2)$	
48	Cd	$1S$	$4d^{10} 5s^2$	8.991	99	E		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	101	Mv			
51	Sb	$4S$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	102	No			
					103	Lw			

Figure 1.2.5 – Configurations atomiques des éléments du tableau périodique.

- L'énergie d'ionisation reste de l'ordre de quelques électrons-volts. Un maximum apparaît pour $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$. Les atomes correspondant présentent donc une forte stabilité et peu de réactivité chimique : ce sont les **gaz rares**.

Les liaisons interatomiques se produisent lorsque les couches extérieures des nuages électroniques s'interpénètrent. Le Tableau de la figure figure 1.2.6 permet donc de vérifier que l'ordre de grandeur des dimensions atomiques est de quelques angströms.

Densité et concentration atomique des éléments																		He 2K			
H 4K																		0,205			
0,088																		(à 37 atm)			
Les valeurs sont données sous la pression atmosphérique à la température ambiante, ou à la température indiquée en deg K.																					
Li 78K	Be															B	C	N 20K	O	F	Ne 4K
0,542	1,82															2,47	3,516	1,03			1,51
4,700	12,1															13,0	17,6				4,36
3,023	2,22																1,54			1,44	3,16
Na 5K	Mg															Al	Si	P	S	Cl 93K	Ar 4K
1,013	1,74	Densité en g cm ⁻³ (10 ³ kg m ⁻³)														2,70	2,33			2,03	1,77
2,652	4,30	Concentration × 10 ²² cm ⁻³ (10 ²⁸ m ⁻³)														6,02	5,00				2,66
3,659	3,20	Distance entre plus proches voisins, en Å (10 ⁻¹⁰ m)														2,86	2,35			2,02	3,76
K 5K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br 123K	Kr 4K				
0,910	1,53	2,99	4,51	6,09	7,19	7,47	7,87	8,9	8,91	8,93	7,13	5,91	5,32	5,77	4,81	4,05	3,09				
1,402	2,30	4,27	5,66	7,22	8,33	8,18	8,50	8,97	9,14	8,45	6,55	5,10	4,42	4,65	3,67	2,36	2,17				
4,525	3,95	3,25	2,89	2,62	2,50	2,24	2,48	2,50	2,49	2,56	2,66	2,44	2,45	3,16	2,32		4,00				
Rb 5K	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe 4K				
1,629	2,58	4,48	6,51	8,58	10,22	11,50	12,36	12,42	12,00	10,50	8,65	7,29	5,76	6,69	6,25	4,95	3,78				
1,148	1,78	3,02	4,29	5,56	6,42	7,04	7,36	7,26	6,80	5,85	4,64	3,83	3,62	3,31	2,94	2,36	1,64				
4,837	4,30	3,55	3,17	2,86	2,72	2,71	2,65	2,69	2,75	2,89	2,98	3,25	2,81	2,91	2,86	3,54	4,34				
Cs 5K	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg 227	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
1,997	3,59	6,17	13,20	16,66	19,25	21,03	22,58	22,55	21,47	19,28	14,26	11,87	11,34	9,80	9,31						
0,905	1,60	2,70	4,52	5,55	6,30	6,80	7,14	7,06	6,62	5,90	4,26	3,50	3,30	2,82	2,67	—	—				
5,235	4,35	3,73	3,13	2,86	2,74	2,74	2,68	2,71	2,77	2,88	3,01	3,46	3,50	3,07	3,34						
Fr	Ra	Ac																			
—	—	10,07	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		2,66	6,77	6,78	7,00		7,54	5,25	7,89	8,27	8,53	8,80	9,04	9,32	6,97	9,84					
		3,76	2,91	2,92	2,93	—	3,03	2,04	3,02	3,22	3,17	3,22	3,26	3,32	3,02	3,39					
			3,65	3,63	3,66		3,59	3,96	3,58	3,52	3,51	3,49	3,47	3,54	3,88	3,43					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw					
			11,72	15,37	19,05	20,45	19,81	11,87													
			3,04	4,01	4,80	5,20	4,26	2,96	—	—	—	—	—	—	—	—					
			3,60	3,21	2,75	2,62	3,1	3,61													

Figure 1.2.6 – Densité, concentration et distance avec le plus proche voisin, des éléments du tableau périodique.

Exercice 1.2.1: Configuration électronique.

Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires.

1. Quelles sont les configurations électroniques possibles pour cet éléments ?
Quel est cet élément sachant qu'il appartient
2. à la période de ${}_3\text{Li}$
3. et au groupe de ${}_{50}\text{Sn}$?

Solution à la page 46

Exercice 1.2.2: Nombre quantiques et configuration électronique.

Justifier pourquoi les affirmations suivantes sont exactes ou inexactes :

1. Pour un électron d, le nombre quantique m peut être égal à 3.

2. Si $\ell = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 6 électrons.
3. Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.
4. Si deux *édifices atomiques* (atome neutre ou ion) ont la même configuration électronique, il s'agit forcément du même élément.
5. Si deux *édifices atomiques* ont des configurations électroniques différentes, il s'agit forcément de deux éléments différents.

Solution à la page 46

Exercice 1.2.3: *Composé ionique.*

Un composé ionique a pour formule A_2B_3 . A qui est un métal et B un métalloïde ou non métal, sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification.

Quelles sont les natures possibles pour ce composé ionique ?

- On suppose que la charge d'un ion est toujours entière, et que les ions sont les ions les plus stables de l'élément correspondant.
- On rappelle que la règle de Sanderson stipule qu'un élément est considéré comme métallique si le nombre total d'électron de sa couche de valence est inférieur ou égal au numéro de la période auquel il appartient.

Solution à la page 46

Chapitre 2

Spectre atomique

Sommaire

2.1	Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.2	Théorie de Bohr	16

L'une des principales techniques expérimentales mise en oeuvre pour la détermination de la structure électronique des atomes est la **spectroscopie**, qui est la **détection et l'analyse de la radiation absorbée ou émise par les atomes ou les substances**. Ces radiations lorsqu'elles sont enregistrées, constituent le spectre de l'atome ou de la substance considérée, **chaque élément chimique présentant un spectre optique unique qui est son empreinte digital**. Il est à noter que les **spectres continus** des objets solides chauffés (sources thermiques), expliqués par Planck en 1900, sont en opposition avec les **spectres de raies** caractéristiques des atomes dont le plus simple, celui de l'atome d'hydrogène, illustré à la figure 2.1.1. L'aspect de ces spectres dépend essentiellement des électrons les plus éloignés du noyau, l'électron optique. C'est pourquoi les propriétés spectroscopiques présentent la même régularité que les propriétés chimiques. On interprète ces spectres en termes de niveaux d'énergie que la théorie de Bohr explique de façon simple et convaincante, permettant de comprendre le principe général des sources à décharge (tubes néon des chambres et bureaux ou lampe au sodium des autoroutes).

2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

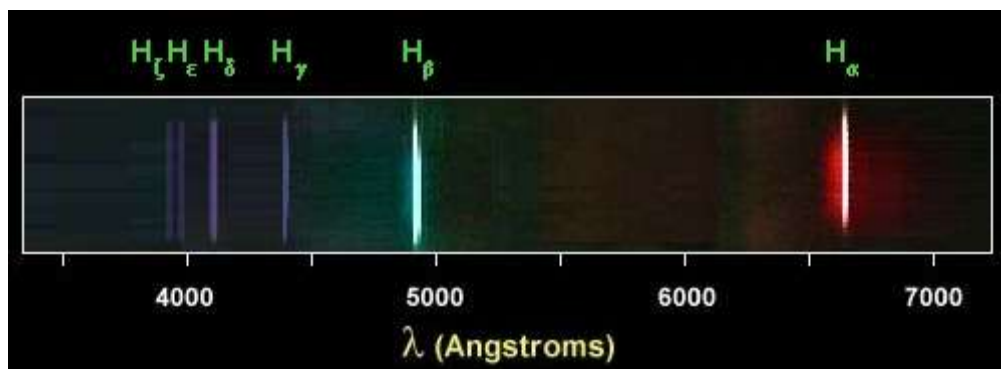


Figure 2.1.1 — Spectre de raie de la série de Balmer de l'Hydrogène. La raie H_α correspond à la plus petite transition dans de la série, i.e., $n = 3 \rightarrow p = 2$.

Les atomes ne sont pas nécessairement, toujours, dans leur état fondamental. Ils peuvent être dans un état excité. L'énergie interne de l'atome d'hydrogène dépend du nombre quantique principal n qui caractérise son état électronique :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad E_I \simeq 13.6 \text{ eV} \quad \text{énergie d'ionisation.} \quad (2.1.1)$$

La quantification des énergies internes des atomes se traduit par l'existence de spectres de raies (raies d'émission et raies d'absorption). Lorsqu'un atome au repos dans un état excité d'énergie $-\frac{E_I}{n^2}$ retombe dans un état de moindre énergie $-\frac{E_I}{p^2}$, il émet un photon de pulsation ω , d'énergie

$$\hbar\omega = -\frac{E_I}{n^2} + \frac{E_I}{p^2} = E_I \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad p < n. \quad (2.1.2)$$

2.1.1 Formule Balmer-Rydberg

Les spectroscopistes préfèrent plutôt utiliser la [formule de Balmer-Rydberg](#)

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.1.3)$$

avec la constante de Rydberg pour l'hydrogène,

$$R_{\infty H} = 1.0973731534 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}. \quad (2.1.4)$$

Outre la série de [Balmer](#) ($p = 2$), il existe d'autres séries pour $p \neq 1$ dont les plus connues sont présentées sur la [figure 2.1.2](#).

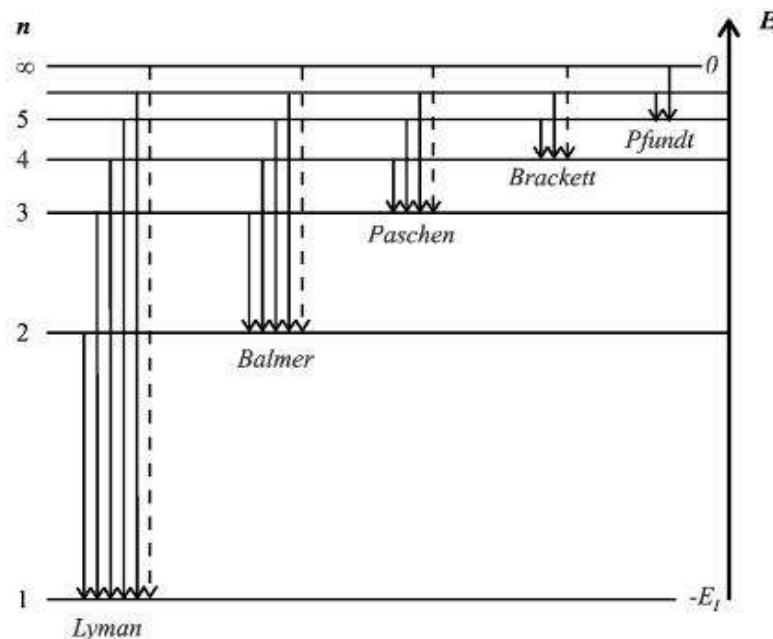


Figure 2.1.2 – Séries spectrales de Balmer de l'atome d'hydrogène.

La formule de Balmer-Rydberg indique que lorsque n augmente, la différence entre les nombres d'onde des raies voisines diminue et pour $n \rightarrow \infty$ on a la plus petite longueur d'onde de la série appelée limite de la série,

$$\frac{1}{\lambda_{<}} = Z^2 R_{\infty H} \frac{1}{p^2}. \quad (2.1.5)$$

Par exemple, comme on peut le noter sur la figure 2.1.1 les trois premières raies de la série de Balmer, (H_{α}) , (H_{β}) , (H_{γ}) , sont respectivement 6561.1 Å, 4860.1 Å et 4339.4 Å. On constate que les deux premières raies sont éloignées de

$$6561.1 \text{ Å} - 4860.1 \text{ Å} = 1701.0 \text{ Å}, \quad (2.1.6)$$

les deux suivantes (H_{β}, H_{γ}) le sont un peu moins,

$$4860.1 \text{ Å} - 4339.4 \text{ Å} = 520.7 \text{ Å}, \quad (2.1.7)$$

et ensuite les raies se rapprochent si vite qu'on ne peut plus les distinguer. Ils forment alors une bande.

La diminution régulière de l'intensité est aussi à noter. La plus grande longueur d'onde d'une série est obtenue pour $n = p + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{>}} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{(p+1)^2} \right) = Z^2 R_{\infty H} \frac{2p+1}{[p(p+1)]^2}. \quad (2.1.8)$$

Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
k	1	2	3	4	5
$\lambda_{>}(\text{Å})$	1215	6561.1	18746	40501	74558
$\lambda_{<}(\text{Å})$	911	3645.1	8201.4	14580.0	22782
Domaine	UV	Visible	IR	IR	IR
Découverte	1906	1884	1908	1922	1924

Tableau 2.1.1 – Valeurs maximales et minimales des longueurs d'onde des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène

Le tableau 2.1.1 résume les valeurs de $\lambda_{>}$ et $\lambda_{<}$ des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène. On note que la plupart de ces séries sont dans l'infrarouge.

Exercice 2.1.1: Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

- Combien de raies différentes peuvent être émises lorsqu'un atome d'hydrogène excité au niveau $n = 5$ retourne à l'état fondamental ?
- Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 78.15 \text{ nm}$.

Solution à la page 47

2.1.2 Principe de combinaison de Ritz

Une généralisation de la loi de Balmer-Rydberg est apportée par le [principe de combinaison de Ritz](#) qu'illustre la figure 2.1.3.

Il est facile de constater à partir de la formule de Balmer-Rydberg (2.1.3) que le terme constant de la série de Paschen ($p = 3$, $\frac{Z^2 R_{\infty H}}{3^2}$), est le premier terme des termes variables possibles de la série de Balmer, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$, et est le second terme de celles de la série de Lyman, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$. Le terme constant de la série de Balmer est à son tour le premier terme des termes variables possible de la série de Lyman, etc. Cette régularité frappante dans les spectres atomiques a amené, en 1908, Ritz à énoncer le principe suivant :

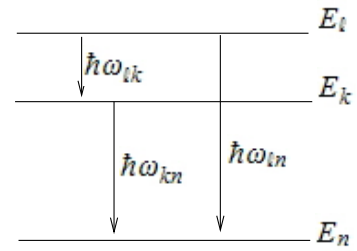


Figure 2.1.3 – Principe de combinaison de Ritz.

Principe 2.1.1 – Principe de combinaison de Ritz

Dans une série spectrale d'un atome, une nouvelle raie spectrale peut être trouvée de la différence ou de l'addition de deux raies de la série

$$\hbar\omega_{\ell n} = E_{\ell} - E_n = E_{\ell} - E_k + E_k - E_n \rightarrow \omega_{\ell n} = \omega_{\ell k} + \omega_{kn}. \quad (2.1.10)$$

Le sens profond de ces observations empiriques n'a été compris qu'après la formulation des postulats quantiques de Bohr.

Soulignons que comme sur la figure 2.1.3, qu'il est d'usage de représenter sur un diagramme les niveaux d'énergie par des lignes horizontales et les transitions par des flèches verticales dirigées de l'état initial vers l'état final.

2.2 Théorie de Bohr

2.2.1 Postulats de Bohr

Énoncés en 1913, ils sont le fruit d'une synthèse entre l'idée d'électrons de charges négatives baignant dans une distribution positive de Thomson, le modèle planétaire de l'atome de Rutherford, et l'idée de la quantification de l'énergie de Planck.

Bohr postule alors que :

1. L'électron du modèle d'atome de Rutherford se meut sur des [orbites circulaires stationnaires et discrètes](#) d'énergie E_n . Ce sont les [niveaux d'énergie](#) des atomes. On dit que l'atome est dans un état stationnaire de l'énergie totale. La condition de stationnarité,

$$2\pi r = n\lambda, \quad (2.2.1)$$

signifie que que la phase de l'onde de de Broglie, revienne à sa valeur initiale après une rotation complète ([onde stationnaire](#)).

2. Lorsque l'atome **émet** une radiation électromagnétique monochromatique, l'électron est transféré d'un état (ou orbite) stationnaire d'énergie supérieure E_n vers un état stationnaire d'énergie inférieure E_p , et le photon émis a une fréquence ω_{np} , appelée **fréquence de Bohr**, donnée par

$$\hbar\omega_{nk} := E_n - E_p. \quad (2.2.2)$$

L'**absorption** d'un photon de fréquence ω est le processus inverse.

Ajoutons qu'il existe une configuration fondamentale de l'atome où celui-ci ne rayonne pas.

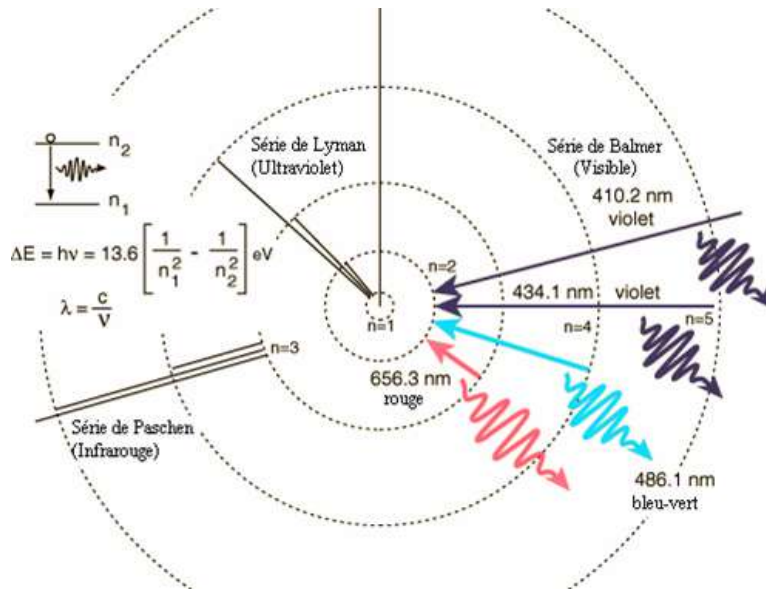


Figure 2.2.1 — Quelques transitions des séries dans le modèle de Bohr. Seuls les photons émis dans la série de Balmer sont dans le domaine du visible.

Grâce à ces postulats, Bohr explique de façon satisfaisante les raies du spectre de l'atome d'hydrogène dont la figure figure 2.2.1 présente, pour diverses séries, quelques transitions d'émission. Tant qu'un électron gravite à une distance fixe du noyau, l'atome ne produit pas d'énergie. Lorsque l'atome est excité, il absorbe un photon qui permet à l'électron d'atteindre une couche électronique plus éloignée du noyau et qui a un niveau d'énergie supérieur. Lorsque l'électron retourne à un niveau d'énergie plus bas (c'est-à-dire sur une couche plus proche du noyau), il émet une certaine quantité d'énergie correspondant à une longueur d'onde lumineuse. L'électron peut retourner à sa couche originelle en plusieurs étapes, en passant par des couches qui ne sont pas complètement remplies.

2.2.2 Calculs de Bohr

En comparant (2.2.2) et (2.1.3), Bohr identifia les termes

$$E_n = -Z^2 \frac{R_\infty}{n^2}, \quad E_p = -Z^2 \frac{R_\infty}{p^2}, \quad (2.2.3)$$

où le signe $(-)$ signifie qu'il s'agit des **énergies de liaison**.

Afin de calculer R_∞ dans (2.2.3), Bohr compara les fréquences des orbites électroniques à la fréquence du rayonnement émis ou absorbé. Dans la théorie classique, ces fréquences devraient être égales.

D'après la théorie classique, les électrons se mouvant à la vitesse v autour d'un noyau de charge Zq sur une orbite circulaire de rayon r vérifie la seconde loi de Newton

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (2.2.4)$$

Ainsi, les énergies cinétique et potentielle sont

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}, \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.2.5)$$

et l'énergie totale d'un électron est

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (2.2.6)$$

D'autre part, en combinant la relation de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{mv}$, et la condition d'onde stationnaire (2.2.1), on obtient la **quantification du moment angulaire** :

$$L = mvr = \frac{hr}{\lambda} = n\hbar. \quad (2.2.7)$$

Les équations 2.2.6 et (2.2.7) conduisent alors à :

$$E_n := -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -R_\infty \frac{Z^2}{n^2}, \quad R_\infty := \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.644 \text{ eV}. \quad (2.2.8)$$

qui donne alors le **spectre des niveaux de l'atome**, avec $E_I = -R_\infty$ l'**énergie de Rydberg** ou **énergie d'ionisation de l'hydrogène**

$$r_n := \frac{\hbar^2}{mZe^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad a_0 = 0.52918 \text{ Å}, \quad (2.2.9)$$

est le **rayon des orbites** avec a_0 le **rayon de Bohr** ou le rayon de la plus petite orbite de l'Hydrogène.

La quasi coïncidence de la valeur numérique de R_∞ et de la valeur empirique confirme la justesse des calculs de Bohr.

La vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire est donnée par la relation

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr_n} = \frac{e^2 Z}{\hbar n} = v_a \frac{Z}{n}, \quad v_a = 2.1907 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}. \quad (2.2.10)$$

La période de révolution d'un électron sur son orbite est donc

$$T_n = \frac{2\pi r_n}{v_n} = \frac{2\pi a_0}{v_a} \frac{n^3}{Z^2} = T_0 \frac{n^3}{Z^2}, \quad T_0 \simeq 1.5 \times 10^{-16} \text{ s}. \quad (2.2.11)$$

Le modèle de Bohr est aussi à la base de l'**horloge atomique**, l'instrument de mesure du temps le plus précis. En effet, l'horloge atomique au césium, qui sert à définir l'unité de temps du Système International d'unités, utilise la période correspondant à la fréquence de la radiation émise quand varie l'orientation du moment magnétique atomique¹ entre deux directions déterminées.

¹L'atome de césium se comporte en effet comme un dipôle magnétique.

La seconde est équivalente à 9192631770 périodes du rayonnement correspondant à la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de ^{133}Cs .

Il faut néanmoins apporter quelques restrictions à la formule de Bohr, qui ne fournit que les grandes caractéristiques du spectre. En effet, cette formule ne tient pas compte du caractère elliptique des orbites électroniques, ni du facteur relativiste associé à la vitesse de l'électron.

2.2.3 Entraînement du noyau

Lors du calcul de R_∞ nous avons fait l'hypothèse que le noyau des atomes était immobile (ce qui justifie l'indice ∞ utilisé). Or d'après les lois de la mécanique, il faut considérer le mouvement de l'électron et du noyau autour de leur centre d'inertie commun. Ainsi, à la place de la masse de l'électron, introduisons plutôt la masse réduite du système électron-noyau :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}, \quad (2.2.12)$$

où m et M sont respectivement les masses de l'électron et du noyau. Ainsi, d'après (2.2.8)

$$\frac{R_\infty}{\mu} = \frac{R}{\mu} \rightarrow R = R_\infty \frac{\mu}{m} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}. \quad (2.2.13)$$

Les corrections apportées à l'énergie par l'entraînement du noyau décroissent rapidement quand M croît. Ce qui est en accord avec l'intuition. De la relation (2.2.13), on a pu déterminer expérimentalement le rapport

$$M_{\text{proton}}/m_e = 1836.152701. \quad (2.2.14)$$

A cause de cet entraînement du noyau, les différents isotopes d'un même élément ont des spectres de raies différents. Ceci a permis la découverte de l'isotope lourd de l'Hydrogène, le **deutérium** ^2_1D , confirmant ainsi la remarque judicieuse d'un naturaliste à la fin du XIX^e siècle, "**combien de découvertes se cachent encore autour du sixième chiffre après la virgule ?**".

Le noyau de deutérium contient un neutron et un proton. On mesure très facilement le déplacement de la raie sur le spectre de raies de H et D de la série de Lyman :

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_p}} = 109677.584 \text{ cm}^{-1}, \quad (2.2.15a)$$

$$R_D = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_D}} = 109707.419 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.2.15b)$$

La différence des longueurs d'onde est

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H}\right) = \lambda_H \left(1 - \frac{R_D}{R_H}\right). \quad (2.2.16)$$

La coïncidence des valeurs calculées et mesurées de $\Delta\lambda$ est satisfaisante. Les longueurs d'onde des raies lumineuses émises par des atomes d'hydrogène sont légèrement supérieures à celles des raies correspondantes pour des atomes de deutérium. On parle du déplacement vers l'ultra-violet des isotopes lourds.

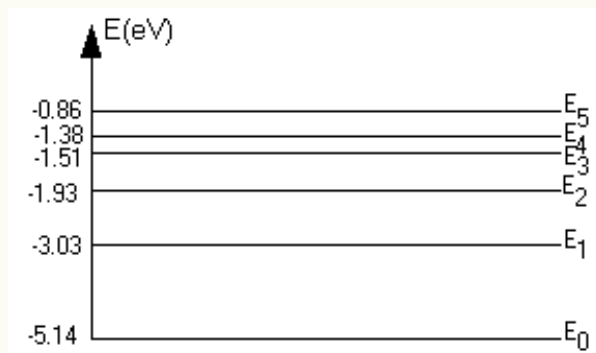
Exercise 2.2.1: Masse atomique relative d'un isotope.

A proximité de la raie principale de l'Hydrogène $\lambda_1 = 486.1320\text{nm}$, on observe une raie voisine de longueur d'onde $\lambda_2 = 485.9975\text{nm}$. En supposant que l'apparition de cette raie est due à la présence dans l'Hydrogène d'une faible quantité de l'un de ses isotopes, déterminer la masse atomique relative $\frac{M_x}{M_H}$ de cet isotope puis l'identifier.

Solution à la page 47

Exercise 2.2.2: Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium relève la présence de raies de longueurs d'onde bien définies dont les énergies sont représentées sur le diagramme suivant.



1. Indiquer à quelle transition correspond l'émission de la raie jaune de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$.
2. Comment réagit un atome de sodium, initialement dans l'état fondamental E_0 , lorsqu'il interagit avec un photon de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$?
3. Que se passe-t-il, si l'atome initialement dans l'état E_0 , reçoit un photon d'énergie 2.50eV ? L'atome peut-il être excité ?
4. L'atome de sodium dans l'état E_0 est heurté par un électron d'énergie 25eV . Lors de l'interaction, l'atome de sodium reste pratiquement immobile et passe dans un état excité.
 - (a) Quelle est l'énergie cinétique de l'électron après l'interaction ?
 - (b) Quelques instants après cette interaction, l'atome se désexcite en émettant un photon. Quelle est la longueur d'onde de ce photon ?

Solution à la page 47

Chapitre 3

Systèmes hydrogénoïdes

Sommaire

3.1	Hamiltonien en coordonnées sphériques	22
3.2	Harmoniques sphériques	23
3.3	Fonction d'état radiale	29
3.4	Problèmes	33

L'atome d'hydrogène constitue le système atomique le plus simple que l'on puisse imaginer. Il en est de même des systèmes hydrogénoïdes tels que He^+ , Li^{++} , etc., dont potentiel Coulombien entre l'électron de valence (ou électron optique) et le cœur ionique (noyau et les électrons des couches complètes) est simple. Ces systèmes hydrogénoïdes sont des systèmes à deux corps, susceptibles d'un traitement quantique rigoureux, dont les résultats serviront de guides pour l'étude des systèmes plus complexes. Dans ce chapitre, le spin des particules sera ignoré.

On considère un système composé d'un électron de masse m dans le champ d'un noyau de charge Zq

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3.0.1)$$

Comme l'interaction entre les deux particules ne dépend que de leurs coordonnées relatives, on peut découpler le mouvement du centre de masse et considérer un système de masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$.

La fonction d'état ou amplitude de probabilité de localisation $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$, qui décrira le système, en représentation des coordonnées, est solution de l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi_n(\mathbf{r}) = [\mathbf{T} + \mathbf{V}(r)]\psi_n(\mathbf{r}) = E\psi_n(\mathbf{r}), \quad (3.0.2)$$

où la position du quanton \mathbf{r} est, pour des raisons de symétrie, exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, φ) .

3.1 Hamiltonien en coordonnées sphériques

En théorie quantique, l'application de la notion de symétrie conduit à l'identification d'opérateurs compatibles dont le mérite est de permettre de simplifier considérablement les problèmes mathématiques. La séparation de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques d'un quanton dans un potentiel central ou radial en est un exemple typique.

Classiquement, la symétrie sphérique du champ de force Coulombien implique la conservation du moment angulaire L^2 par rapport au centre attractif qu'est le noyau. Le mouvement étant alors plan, on a l'énergie cinétique

$$T = \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2), \quad (3.1.1)$$

et le moment angulaire

$$L = \mu r^2 \dot{\theta}. \quad (3.1.2)$$

En introduisant par analogie avec l'opérateur usuel impulsion linéaire $P_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$, l'**impulsion radiale**¹

$$P_r = \mu \dot{r} := -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right), \quad (3.1.3)$$

l'énergie cinétique (3.1.1) devient

$$T = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}, \quad (3.1.4)$$

avec l'opérateur L^2 défini en coordonnées sphériques par

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (3.1.5)$$

L'opérateur moment angulaire \mathbf{L} vérifie les relations de commutation suivantes

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L} \text{ ou } [L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y, \quad (3.1.6a)$$

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+, [L_z, L_-] = -\hbar L_-, \quad (3.1.6b)$$

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0, \quad (3.1.6c)$$

avec $L_+ = L_x + iL_y$, $L_- = L_x - iL_y$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

L'équation de Schrödinger (3.0.2) s'écrit donc

$$\left[\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = E \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}). \quad (3.1.7)$$

L'équation (3.1.7) indique que $[\mathbf{H}, \mathbf{L}] = 0$, puisque $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}] = 0$ en vertu des Eqs. (3.1.6) et $[\mathbf{P}_r^2, \mathbf{L}] = 0$, car P_r ne dépend pas des angles, invariance par rotation. On dit alors que \mathbf{H} **possède la symétrie sphérique**. Ainsi, $\mathbf{H}, \mathbf{L}^2, L_z$ forment un ECOC. Soit $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n\ell m \rangle$ une fonction propre commun à ces trois opérateurs

¹On rappelle qu'en coordonnées sphériques, $\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) \mathbf{e}_r$.

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \langle r, \theta, \varphi | n\ell m \rangle \quad (3.1.8a)$$

$$= \langle r | n\ell m \rangle \langle \theta, \varphi | n\ell m \rangle \quad (3.1.8b)$$

$$= R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (3.1.8c)$$

$$= \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (3.1.8d)$$

$R_{n\ell}(r)$ ou $u_{n\ell}(r)$ est la **fonction d'onde radiale** et $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ la **fonction d'onde angulaire** encore appelée **harmonique sphérique**.

3.2 Harmoniques sphériques

Ce sont les fonctions propres communes à L^2 et L_z , puisque $[L^2, L_z] = 0$, avec les valeurs propres respectives $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ et $\hbar m$, i.e.,

$$L^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad \ell < n, \quad (3.2.1a)$$

$$L_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad -\ell \leq m \leq \ell. \quad (3.2.1b)$$

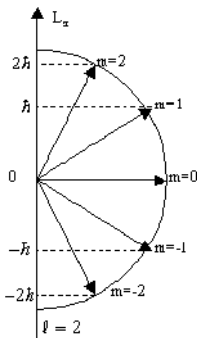


Figure 3.2.1 — Quantification spatiale du moment angulaire orbital. Le trait continu représente les valeurs classiques.

A chaque nombre quantique orbital ℓ correspond un entier m tel que $-\ell \leq m \leq \ell$. Il y a donc $2\ell + 1$ valeurs de m pour chaque valeur de ℓ . En effet, si Oz est l'axe de quantification du moment angulaire, les valeurs de m , le **nombre quantique magnétique**, fixe l'orientation du moment angulaire par rapport à Oz comme on peut le voir sur la figure 3.2.1.

3.2.1 Représentation graphique

La fonction angulaire ne dépend pas de la forme concrète du potentiel $V(r)$; c'est plutôt une conséquence directe et fort importante de la symétrie sphérique du potentiel. Le tableau 3.2.1 donne les expressions des premières harmoniques sphériques et la figure 3.2.2 présente l'illustration graphique des densités électroniques angulaires $|Y_{\ell m}|^2$.

$Y_{00}(\theta, \varphi)$	$Y_{10}(\theta, \varphi)$	$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)$	$Y_{20}(\theta, \varphi)$	$Y_{2\pm 1}$
$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi)$

Tableau 3.2.1 — Expressions des premières harmoniques sphériques.

On remarque sur le tableau 3.2.1 et la figure 3.2.2 que :

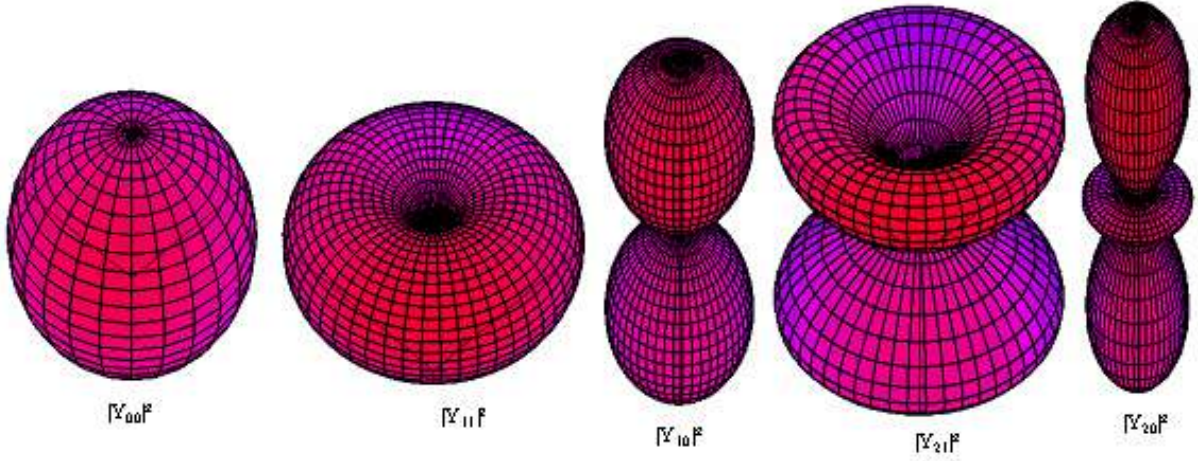


Figure 3.2.2 – Quelques densités électroniques angulaires $|Y_{\ell m}|^2$.

- l'harmonique sphérique Y_{00} est une constante (symétrie sphérique) et par conséquent, la probabilité de trouver un quanton avec un moment angulaire nul est la même dans toutes les directions ;
- pour les états $|\ell = 1, m = 0\rangle$, les harmoniques sphériques Y_{10} possèdent la symétrie sphérique. La densité de probabilité est maximale pour $\cos^2\theta = 1$, soit $\theta = 0$ ou π . L'orbite reste de préférence dans le plan perpendiculaire à Oxy , plan d'antisymétrie ;
- par contre, pour les harmoniques sphériques $Y_{1\pm 1}$, les positions telles que $\sin^2\theta = 1$ sont favorisées. Les orbites correspondantes sont donc de préférence dans le plan Oxy ;
- les harmoniques sphériques Y_{2m} possède un plan de symétrie et un centre de symétrie.

Ces remarques permettent de mieux comprendre la [figure 3.2.2](#), et donnent un sens plus *quantique* aux diagrammes de la [figure 3.2.1](#).

Il est à noter que puisqu'en coordonnées sphériques, l'opérateur parité ou inversion d'espace change (r, θ, φ) en $(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$, la parité des harmoniques sphériques est

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.2.2)$$

c'est-à-dire que [l'orbital à la même parité que \$\ell\$](#) .

3.2.2 Orbitales hybrides dirigées

Il est à noter qu'une combinaison linéaire des harmoniques sphériques de même ℓ et de m différents donne une base d'orbitales orthonormales réelles. Par exemple pour $\ell = 1$,

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} u_z, \quad (3.2.3a)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{u_x \pm iu_y}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} u_{\pm}. \quad (3.2.3b)$$

Par convention, on définit (voir les figure 3.2.3 et figure 3.2.6)

$$p_z = Y_{10}(\theta, \varphi), \quad (3.2.4a)$$

$$p_x = -\frac{Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \quad (3.2.4b)$$

$$p_y = i\frac{Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \quad (3.2.4c)$$

On note que les orbitales p_x et p_y se déduisent respectivement de l'orbitale p_z par des rotations d'angle $+\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$ autour de Oy et Ox .

De même, pour $\ell = 2$, on a $d_{z^2} = Y_{20}$, d_{yz} et d_{zx} en combinant Y_{21} et Y_{2-1} , enfin d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ en combinant Y_{22} et Y_{2-2} (voir les figure 3.2.4 et figure 3.2.6)).

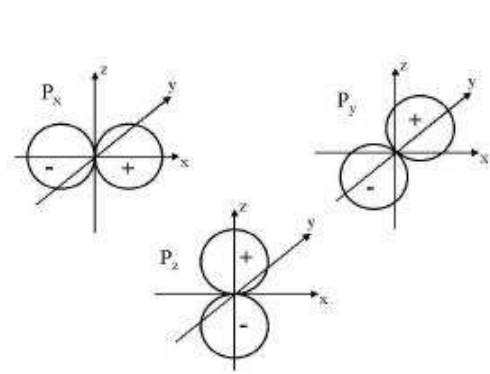


Figure 3.2.3 – Représentation polaire des orbitales dirigées p_x , p_y et p_z .

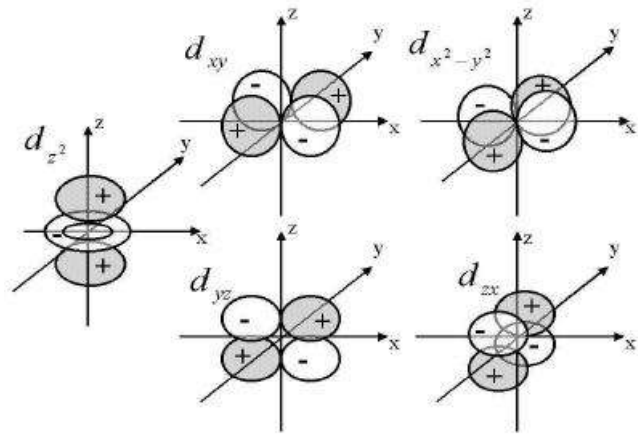


Figure 3.2.4 – Représentation polaire des orbitales dirigées d fabriquées à partir des $Y_{2\ell m}$.

On définit ainsi de nouvelles orbitales qui, dans le cas de l'atome isolé restent états propres de H avec la même énergie propre. Il n'en est pas de même si on soumet l'atome à une perturbation extérieure W qui n'a plus la symétrie d'un potentiel central. C'est par exemple ce qui produit dans le cas d'un atome soumis à un champ électrique, ou se trouvant dans un champ cristallin en phase condensée, ou encore à l'intérieur d'une molécule. Avec de telles perturbations les orbitales $R_{n\ell}Y_{\ell m}$ ne sont plus du tout états propres de $H+W$. Cependant, et c'est là l'intérêt, les orbitales dirigées que l'on a ainsi définies restent approximativement états propres de $H+W$, mais avec différentes énergies propres.

3.2.3 Spectre d'énergie

L'énergie correspondante à la fonction propre $\psi_{n\ell m}$ est

$$E_{n\ell} = -E_I \frac{Z^2}{(n_r + \ell + 1)^2}, \quad n_r = n - (\ell + 1), \quad (3.2.5)$$

n_r étant le nombre quantique radial ou le nombre de zéros de la fonction d'onde radiale $R_{n\ell}$ (voir la section 3.3).

On peut se convaincre de l'indépendance de l'énergie par rapport à m à travers la relation de commutation $[H, L_{\pm}] = 0$. En effet, si

$$H|\ell m\rangle = E_{\ell m}|\ell m\rangle, \quad (3.2.6)$$

alors

$$L_{\pm}H|\ell m\rangle = E_{\ell m}L_{\pm}|\ell m\rangle = HL_{\pm}|\ell m\rangle. \quad (3.2.7)$$

Or, $L_{\pm}|\ell m\rangle \propto |\ell, m \pm 1\rangle$ et par conséquent, tous les états $|\ell m\rangle$, $\forall m$, sont états propres de H avec la même valeur propre E_{ℓ} .

A l'exception de l'état inférieur ou fondamental qui correspond à $(n = 1, \ell = m = 0)$, **tous les autres états sont dégénérés**. L'**ordre de cette dégénérescence** ou **multiplicité** peut être déterminé sur la base des considérations suivantes :

- Pour n et ℓ fixés, il y a $2\ell + 1$ valeurs de $E_{n\ell}$ correspondant à $n_r = 0, 1, 2, \dots$; il s'agit de la **dégénérescence essentielle** liée au fait que la fonction d'onde radiale, $R_{n\ell}$, ne dépend que de ℓ et non de m . Il existe aussi des **dégénérescences accidentelles** lorsque deux valeurs propres $E_{n\ell}$ et $E_{n\ell'}$, avec $\ell \neq \ell'$, sont égales. Dans les deux cas, on parle de **dégénérescence partielle**.
- Pour un chaque n , i.e., pour chaque valeur de l'énergie, il existe

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (3.2.8)$$

fonction propres différentes. Ainsi donc, chaque niveau d'énergie possède une dégénérescence de multiplicité $g_n = n^2$. Cette dégénérescence des niveaux d'énergie est, en règle générale, liée à la symétrie du système atomique. Il s'agit ici de la **dégénérescence totale**.

Le **tableau 3.2.2** permet de se fixer les idées quant à la dégénérescence. A chaque triplet (n, ℓ, m) correspond une fonction propre $\psi_{n\ell m}$ de l'atome et une d'énergie $E_{n\ell}$.

n	1	2				3								
ℓ	0	0	1			0	1			2				
$n\ell$	1s	2s	2p			3s	3p			3d				
$\psi_{n\ell m}$	ψ_{100}	ψ_{200}	ψ_{211}	ψ_{210}	ψ_{21-1}	ψ_{300}	ψ_{311}	ψ_{310}	ψ_{31-1}	ψ_{322}	ψ_{321}	ψ_{320}	ψ_{32-1}	ψ_{32-2}
$E_{n\ell}$	E_{10}	E_{20}	E_{21}			E_{30}	E_{31}			E_{32}				
$2\ell+1$	1	1	3			1	3			5				
n^2	1	4				9								

Tableau 3.2.2 — Dégénérescence des couches n et sous-couches $n\ell$ des états quantiques.

Remarque 3.2.1 – Vecteur de Runge et Lenz

La dégénérescence en ℓ de l'énergie est une spécificité des potentiels en r^{-1} . En effet, pour ce type de potentiel, il y a une symétrie supplémentaire dont le générateur est le **vecteur de Runge et Lenz**

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{mZe^2}{r}\mathbf{x}, \quad (3.2.9)$$

qui vérifie

$$[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0. \quad (3.2.10)$$

Par conséquent,

$$\langle n\ell'm | [\mathbf{A}_z, \mathbf{H}] | n\ell m \rangle = (E_{n\ell'} - E_{n\ell}) \langle n\ell'm | \mathbf{A}_z | n\ell m \rangle = 0. \quad (3.2.11)$$

Comme \mathbf{A}_z et \mathbf{L}^2 ne commutent pas, \mathbf{A}_z n'est pas représenté par une matrice diagonale dans la base des vecteurs propres de \mathbf{L}^2 , i.e., $\langle n\ell'm | \mathbf{A}_z | n\ell m \rangle \neq 0$ en général et on a nécessairement

$$E_{n\ell'} = E_{n\ell}, \quad (3.2.12)$$

qui signifie que l'énergie est indépendante de ℓ .

Classiquement, l'Eq. (3.2.9) implique que l'axe principale d'une trajectoire elliptique est spatialement fixe. Le moindre écart du potentiel de la loi r^{-1} entraîne une levée de la dégénérescence en ℓ avec pour corollaire la dépendance en n et ℓ de l'énergie.

3.2.4 Transitions radiatives dipolaires

La transition radiative dipolaire $|n'\ell'\rangle \rightarrow |n\ell\rangle$ par **émission d'un photon**

$$\hbar\omega = E_{n'\ell'} - E_{n\ell} = -Z^2 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.2.13a)$$

n'est permise que lorsque

$$n' > n, \ell' = \ell \pm 1. \quad (3.2.13b)$$

Ces sont les **règles de sélection** des transitions dipolaires. Pour le **processus d'absorption**, $n' < n$.

On regroupe donc les raies lumineuses en **séries** auxquelles on donne des noms, chaque série correspondant à des transitions d'un état ℓ donné (et n variable) vers un état bien déterminé. C'est pourquoi on affecte à un ℓ donné l'initiale du nom de la série correspondante. Le **tableau 3.2.3** présente les séries les plus importantes. Le lecteur peut, à titre d'exercice, tracer sur ce diagramme d'énergie de la **figure 3.2.5**, les autres transitions permises par les règles de sélection (3.2.13)). Par exemple, quelles sont les transitions dipolaires possibles pour un électron $4d$?

ℓ	Série	Caractéristique	Cas général	Cas du 3Li	Cas du 11Na
0	fine (sharp)	nette	$ns - n'p^{(*)}$	$2s - n'p$ ($\hbar\omega = E_{n'0} - E_{21}$)	$3s - n'p$ ($\hbar\omega = E_{n'0} - E_{31}$)
1	principale	facile	$np - n's^{(**)}$	$2p - n's$ ($\hbar\omega = E_{n'1} - E_{20}$)	$3p - n's$ ($\hbar\omega = E_{n'1} - E_{30}$)
2	diffuse	floue	$np - n'd^{(*)}$	$2p - n'd$ ($\hbar\omega = E_{n'2} - E_{21}$)	$3p - n'd$ ($\hbar\omega = E_{n'2} - E_{31}$)
3	fondamentale	infrarouge	$nd - n'f^{(**)}$		$3d - n'f$ ($\hbar\omega = E_{n'3} - E_{32}$)

Tableau 3.2.3 – Transitions d'un état ℓ vers un état bien déterminé d'une série. Cas particuliers du 3Li et du 11Na

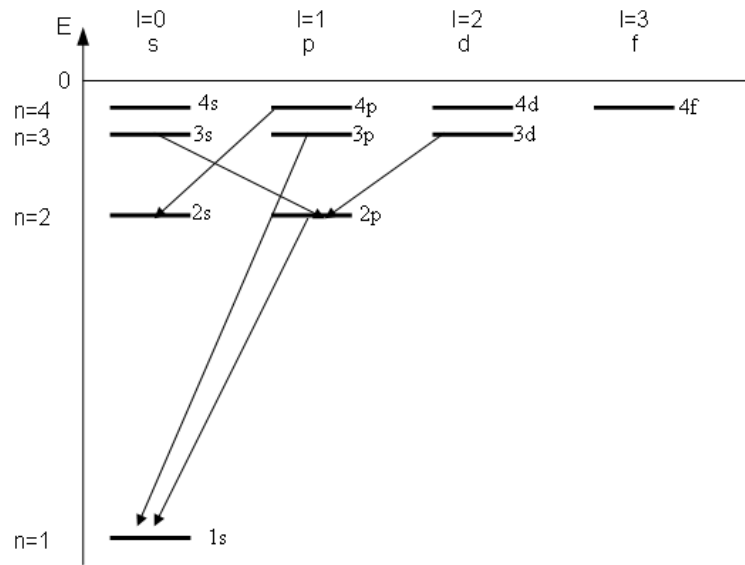


Figure 3.2.5 — Diagramme d'énergie dégénérés d'un atome hydrogéoïde. Chaque trait horizontal représente un niveau d'énergie et chaque trait oblique, une transition permise. Toutes les transitions permises ne sont pas représentées.

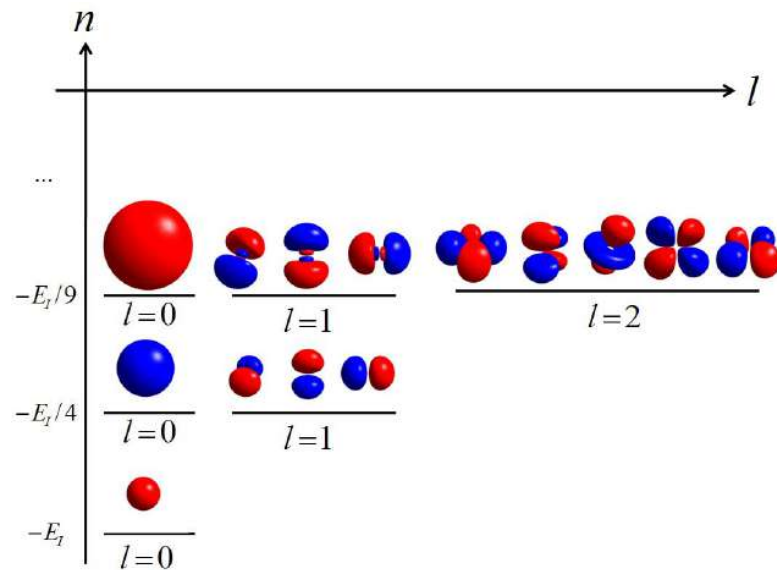


Figure 3.2.6 — Diagramme d'énergie dégénérés d'un atome hydrogéoïde et représentation réelle des orbitales atomiques.

3.3 Fonction d'état radiale

L'équation aux valeurs propres

$$\mathbb{H}\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi), \quad (3.3.1)$$

conduit à

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) + V(r) \right] u_{n\ell}(r) = E_{n\ell} u_{n\ell}(r), \quad (3.3.2)$$

appelée **équation d'onde radiale** d'un hydrogénoïde. Comme $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, l'Eq. (3.3.2)) devient

$$u_{n\ell}''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E_{n\ell} + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_{n\ell}(r) = 0. \quad (3.3.3)$$

En adoptant le système d'unités atomiques classiques

$$\varepsilon \equiv \frac{E_{n\ell}}{E_0}, \quad \rho \equiv \frac{r}{a_0}, \quad E_0 := \frac{e^2}{a_0} = 2E_I, \quad a_0 := \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.53 \text{ \AA}, \quad (3.3.4)$$

on a plutôt

$$u_{n\ell}''(\rho) + \left[2 \left(\varepsilon + \frac{Z}{\rho} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] u_{n\ell}(\rho) = 0. \quad (3.3.5)$$

L'étude mathématique générale (en plus des conditions aux limites) de cette équation différentielle du second ordre pour des états liés ($E_{n\ell} < 0$) conduit aux fonctions propres suivantes :

$$u_{n\ell}(x) = \sqrt{\frac{Z(n-\ell-1)!}{n^2[(n+\ell)!]^3 a_0}} x^{\ell+1} e^{-x/2} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x), \quad x = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}, \quad n = n_r + \ell + 1, \quad n \geq 0.$$

(3.3.6)

Dans l'Eq. (3.3.6)), $L_{\beta}^{(\alpha)}(x)$ est le **polynôme de Laguerre associé** définit par

$$L_{\beta}^{(\alpha)}(x) := x^{-\alpha} e^x \frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} (e^{-x} x^{\beta+\alpha}) = \sum_{k=0}^{\beta} (-1)^k \frac{\beta!(\beta+\alpha)!}{k!(k+\alpha)!(\beta-k)!} x^k, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{N}. \quad (3.3.7)$$

$L_{\beta}^{(\alpha)}(x)$ est donc un polynôme de degré β qui possède β zéros réels entre $x = 0$ et $x = \infty$. On a par exemple

$$L_0^{(1)}(x) = x^{-1} e^x \frac{d^0}{dx^0} (e^{-x} x) = 1, \quad (3.3.8a)$$

$$L_1^{(1)}(x) = x^{-1} e^x \frac{d}{dx} (e^{-x} x^2) = 2 - x, \quad (3.3.8b)$$

$$L_0^{(3)}(x) = x^{-3} e^x \frac{d^0}{dx^0} (e^{-x} x^3) = 1. \quad (3.3.8c)$$

Ces polynômes obéissent à la relation de orthonormalisation

$$\int_0^{\infty} dx x^{\alpha} e^{-x} L_{\beta'}^{(\alpha)}(x) L_{\beta}^{(\alpha)}(x) = \beta!(\beta+\alpha)! \delta_{\beta'\beta} \quad (3.3.9)$$

et satisfont les équations suivantes :

1. la relation de récurrence

$$\mathbf{L}_{\beta+1}^{(\alpha)}(x) + (x - 2\beta - (\alpha + 1))\mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) + \beta(\beta + \alpha)\mathbf{L}_{\beta-1}^{(\alpha)}(x) = 0, \quad (3.3.10)$$

2. la relation de dérivation

$$x \frac{d}{dx} \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) = \beta \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) - \beta(\beta + \alpha) \mathbf{L}_{\beta-1}^{(\alpha)}(x), \quad (3.3.11)$$

3. et l'équation différentielle des polynômes de Laguerre associées

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (\alpha + 1 - x) \frac{d}{dx} + \beta \right] \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) = 0. \quad (3.3.12)$$

En définitive, les états liés stationnaires dans un potentiel radial sont tels que

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n\ell m \rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.3.13a)$$

avec, pour , $x = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}$,

$$R_{n\ell}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0} \right) \frac{u_{n\ell}(x)}{x} = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} x^{\ell} e^{-x/2} \mathbf{L}_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x). \quad (3.3.13b)$$

Les premiers états sont présentés dans le tableau 3.3.1.

États	$R_{n\ell}$	$Y_{\ell m_{\ell}}(\theta, \varphi)$
1s	$R_{10} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2s	$R_{20} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2p _z	$R_{21} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3s	$R_{30} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - 4\frac{Zr}{a_0} + \left(\frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
3p _z	$R_{31} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(4 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3d _{z²}	$R_{32} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$

Tableau 3.3.1 – Expressions des premières fonctions d'état radiales et angulaires des atomes hydrogénoïdes.

On remarque que les états s ($\ell = 0$) sont finis à l'origine alors que les autres états ($\ell \geq 1$) sont nuls à l'origine.

La figure 3.3.1 présente les densités de probabilités radiales

$$\mathcal{G}(r) = R_{n\ell}^*(r) R_{n\ell}(r) r^2, \quad (3.3.14)$$

des premiers états de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$). Il y apparaît que

- l'unique maximum de $\mathcal{G}(r)$ pour les états $|n, \ell = n-1\rangle$ (1s, 2p, 3d, ...) est situé à $r = n^2 a_0$ comme le prévoit la théorie simple de Bohr ;

- pour un état $|n\ell\rangle$, $\mathcal{G}(r)$ possède $n_r = n - (\ell + 1)$ zéros, n_r étant le degré du polynôme de Laguerre associé $L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x)$.

On retiendra que les valeurs moyennes de la distance de l'électron au noyau dans les états hydrogénoïdes sont données par

$$r_{n\ell} = n^2 \frac{a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right]. \quad (3.3.15)$$

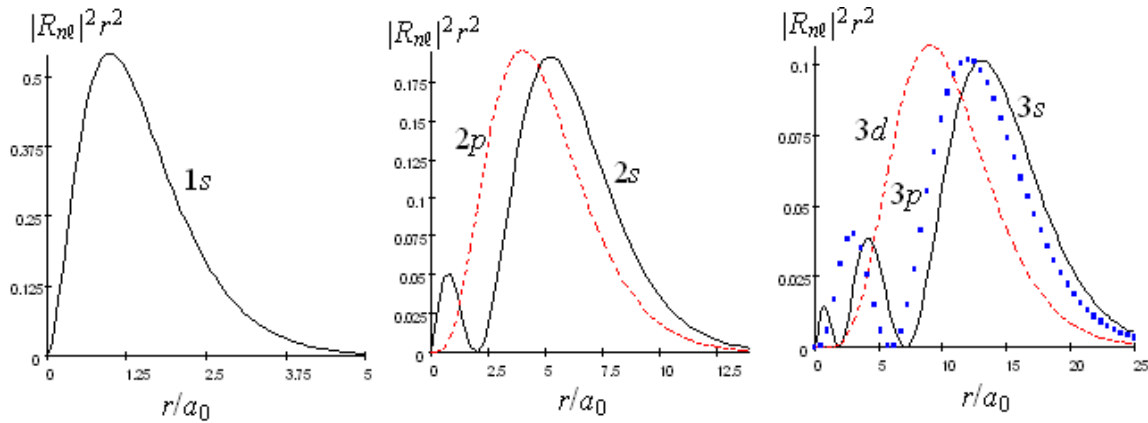


Figure 3.3.1 — Densités de probabilités radiales $|R_{n\ell}|^2 r^2$ des états $1s$, $2s$ et $2p$, $3s$, $3p$, et $3d$ de l'atome d'hydrogène. On remarque qu'hors mis $r = 0$ et $r = \infty$, l'état $|n\ell\rangle$ a $n_r = n - \ell - 1$ zéros. On note aussi que que les états $|n, \ell = n - 1\rangle$ ont une densité de probabilité maximale en $r_{>} = n^2 a_0$.

Soulignons qu'il existe

1. Des systèmes hydrogénoïdes à un électron tels

- les ions hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}),
- les systèmes électriquement neutres que sont
 - les isotopes lourds de l'hydrogène (deutérium (${}^2_1\text{H}$), tritium (${}^3_1\text{H}$)),
 - le muonium, système physique formé d'un muon² μ^\pm et d'un électron e^- (μ^+, e^-) ou d'un positron (μ^-, e^+),
 - le positronium, système physique constitué d'un électron e^- et d'un positron e^+ .

2. Des systèmes hydrogénoïdes sans électron tels

- un atome muonique : muon μ^- attiré par un noyau atomique de charge positive (le muon μ^- qui tourne par exemple autour du noyau de plomb pour lequel $Z = 82$, permet de *sonder* la structure interne du noyau) ;
- un atome hadronique : un système formé d'un hadron³ de charge négative et d'un noyau atomique. Ainsi avec un pion π^- on a un atome pionique, un atome sigmaonique avec un sigma Σ^- , un atome kaonique avec un kaon K^- .

²Le muon est une particule dont les propriétés fondamentales sont les mêmes que celles de l'électron, mais qui a une masse $m_\mu = 207m_e$.

³Un hadron est une particule qui subie une interaction forte.

Exercice 3.3.1:

1. En utilisant un logiciel de calcul formel reproduire les densités de probabilités radiales de la [figure 3.3.1](#).
2. La fonction angulaire

$$F(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}Y_{11}(\theta, \varphi) - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{10}(\theta, \varphi) + \frac{1}{2}Y_{1,-1}(\theta, \varphi), \quad (3.3.16)$$

est-elle valeur propre de L^2 ? Si oui avec quelle valeur propre ?

3.4 Problèmes

3.4.1 Énergie de rotation des molécules

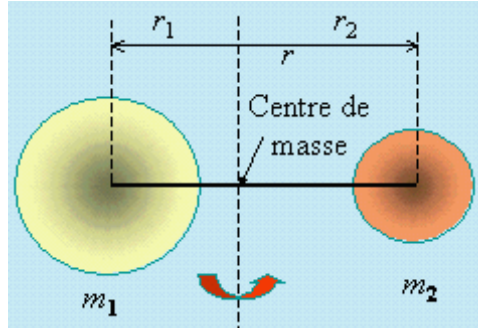


Figure 3.4.1 – Deux atomes rigidement liés d’une molécule.

Soient deux points matériels, de masse m_1 et m_2 , d’une molécule diatomique, reliés rigidement entre eux par une tige de masse négligeable et de longueur r_0 (voir la figure 3.4.1). On suppose que cette molécule rote autour d’un axe passant par le centre de la tige.

1. Montrer que l’énergie cinétique de ce rotateur est

$$E = \frac{L^2}{2I}, \quad (3.4.1)$$

où I est le moment d’inertie du rotateur et L son moment angulaire. On remarquera l’analogie formelle avec l’énergie cinétique en fonction de la quantité de mouvement ou moment de translation $E = \frac{p^2}{2m}$.

2. Montrer qu’en appliquant la condition de quantification de Bohr du moment angulaire, l’énergie de rotation est donnée par

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} n^2, \quad n \geq 1. \quad (3.4.2)$$

3. Montrer que d’un point de vue rigoureusement quantique, les valeurs propres de l’opérateur associé à l’énergie, l’opérateur Hamiltonien $\mathbb{H} = \frac{L^2}{2I}$, sont les niveaux d’énergie de rotation

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \ell \geq 0. \quad (3.4.3)$$

Quel est le degré de dégénérescence des états propres de l’énergie? Il est indiqué de calculer les commutateurs $[\mathbb{H}, L^2]$ et $[\mathbb{H}, L_z]$ et de tenir compte du fait que lorsque deux opérateurs commutent, ils ont des états propres communs.

4. Évaluer numériquement les valeurs propres de l’énergie de la molécule HCl pour $\ell = 0, 1, 2, 3$, sachant que la distance des noyaux atomiques y vaut $d = 1.3 \text{ \AA}$ et les masses des atomes $m_H = 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et $m_{Cl} = 35m_H$. On précisera pour chaque valeur propre, le degré de dégénérescence. Il est conseillé de présenter les résultats dans un tableau.

5. La molécule HCl, excitée dans un niveau d'énergie supérieur, se désexcite en émettant un photon. Celui-ci, de spin 1, ne peut emporter qu'une unité de moment angulaire. La molécule passe donc du niveau E_ℓ au niveau $E_{\ell-1}$. Calculer la longueur d'onde et la fréquence des raies spectrales émises dans ce processus, et évaluer numériquement pour $\ell = 0, 1, 2, 3$. Il est conseillé de présenter les résultats dans un tableau.
6. On s'intéresse maintenant au moment angulaire.
 - (a) Montrer qu'une molécule dans un état propre de l'énergie ne peut avoir une orientation définie.
 - (b) Évaluer la largeur minimale de son spectre de moment angulaire et de son spectre d'énergie si l'on veut définir l'orientation de son axe avec une précision $\Delta\varphi = 1^\circ$.
 - (c) Montrer que pour les grands nombres quantiques, i.e., les grandes valeurs de ℓ , une molécule peut être approximativement représentée comme un rotateur classique. Il est indiqué de calculer la fréquence ω_M , la pulsation quantique pour les grands nombres quantiques (question 5.) en terme de L et I et de la comparer à ω_{cl} , la pulsation émis par un rotateur classique ou pulsation de rotation.

3.4.2 Électron d'un atome d'hydrogène dans l'état s

Les fonctions d'onde radiales e l'atome d'hydrogène dans l'état s est, r étant exprimé en unité a_0 (rayon de Bohr),

$$R_{1s} = 2e^{-r}, \quad R_{n,\ell=n-1}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2}{n}\right)^{\frac{2n+1}{2}} r^{n-1} e^{-\frac{r}{n}}. \quad (3.4.4)$$

On donne, pour tout k entier,

$$I_k = \int_0^{+\infty} dy y^k e^{-ay} = \frac{k!}{a^{k+1}} \quad a > 0. \quad (3.4.5)$$

1. Rappeler l'équation de Schrödinger d'un électron de masse m de charge $+|q|$ plongé dans le champ d'un proton de charge $+|q|$ de masse M . On supposera que $\frac{m}{M} \approx 0$.
2. Expliquer les fonctions d'onde et les nombres quantiques des états liés. On posera $e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$.
 - (a) Quelle est l'énergie d'un état caractérisé par les nombres quantiques n et ℓ ?
 - (b) Quel est le degré de dégénérescence du niveau n ? (On ne tiendra pas compte de la dégénérescence due au spin de l'électron).
3. Déterminer les expressions des constantes dimensionnées apparaissant dans l'équation de Schrödinger. Chercher la dimension de ces constantes, calculer ces quantités dans le système international, puis déduire l'ordre de grandeur de la vitesse de l'électron dans l'état $1s$.
4. Calculer la probabilité $\mathcal{P}_{1s}(r)dr$ pour que l'électron se soit localisée entre r et $r+dr$ du proton.

5. Déterminer r_p le rayon orbital le plus probable. Quelle est la probabilité \mathcal{P}_{12} de trouver l'électron d'un état $1s$ à une distance comprise entre $r_1 = 0.9r_p$ et $r_2 = 1.1r_p$? Que peut-on conclure?
6. Calculer la distance moyenne $\langle r \rangle_{1s}$ et les énergies potentielle et cinétique moyenne $\langle V \rangle_{1s}$ et $\langle T \rangle_{1s}$.
7. On s'intéresse maintenant aux états de nombre quantiques n et $\ell = n - 1$ (n entier quelconque). Calculer r_p , les valeurs moyennes $\langle r \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ ainsi que l'écart quadratique moyen $\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$.
8. Montrer que le rapport $\frac{\Delta r}{r}$ tend vers 0 quand n tend vers l'infini. En déduire qu'il existe une correspondance entre les états de nombres quantiques $(n, \ell = n - 1)$ et les orbitales circulaires.

3.4.3 État s d'un atome hydrogénoïde

Soient les fonctions d'onde radiales ψ_{1s} et ψ_{2s} d'un atome hydrogénoïde

$$\psi_{1s} = A_1 e^{-r/a}, \quad \psi_{2s} = A_2 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}, \quad (3.4.6)$$

où r désigne la distance de l'électron au noyau de charge Ze et $a = \frac{a_0}{Z}$, a_0 le rayon de la première orbite de Bohr.

1. Montrer que les fonctions d'onde normalisées sont

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}, \quad (3.4.7)$$

et qu'elles sont orthogonales.

2. Que signifie $|\psi|^2$, $|\psi|^2 d\tau$ et $4\pi r^2 |\psi|^2$?
3. Quelle est la probabilité de trouver l'électron dans le noyau dans l'état $1s$? A.N. : ${}^{173}_{70}\text{Yb}$. On supposera que le rayon du noyau est $1.2 \times A^{1/3} \text{fm}$.
4. Calculer, pour l'atome d'hydrogène, dans les états $1s$ et $2s$
 - (a) les valeurs moyennes $\langle r \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ et en déduire $\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$;
 - (b) la distance au noyau où la probabilité de trouver l'électron est maximale;
 - (c) la valeur limite de r imposée par la théorie classique sachant que l'énergie du n -ième niveau de l'atome d'hydrogène est telle que $E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$, n entier.
5. Calculer la probabilité pour que l'électron dans l'état $1s$ se trouve à une distance r du noyau supérieure à la limite déterminée par la théorie classique.

Chapitre 4

Atomes à plusieurs électrons - Approximation des électrons indépendants

Sommaire

4.1	Orbitales atomiques	36
4.2	Charge effective de Slater	38
4.3	Énergie d'ionisation	40
4.4	Affinité électronique	43
4.5	Électronégativité	43

Presque tous les systèmes atomiques comprennent plusieurs électrons. Le but de ce chapitre est d'étudier leur structure. En fait les notions introduites au cours de l'étude de l'atome d'hydrogène vont se retrouver ici :

- soit parce que l'atome se comporte pratiquement comme un atome avec un seul électron actif ;
- soit parce que les électrons au sein de l'atome conservent une certaine individualité et se meuvent relativement indépendamment les uns des autres. Cependant, le **principe d'exclusion de Pauli**, interdit à deux électrons d'avoir simultanément le même état dans le même atome.

La structure des atomes détermine en particulier leur **réactivité chimique**, qui est la **faculté qu'ils ont de se lier entre eux et de constituer des molécules**. Cette réactivité est liée à la structure des atomes et dépend du nombre d'électrons suivant des lois qui peuvent être résumée par le tableau de Mendeleiev (voir la figure 1.2.2), et que la physique atomique permet d'expliquer.

4.1 Orbitales atomiques

L'étude étant très complexe, on fait des hypothèses simplificatrices :

- On ne tiendra pas compte des forces magnétiques ainsi que d'autres effets de nature relativiste.
- On négligera le mouvement du noyau dans le référentiel du centre de masse.
- On supposera une interaction électrostatique ponctuelle entre les électrons.

L'Hamiltonien d'un atome à N électrons gravitant autour d'un noyau de charge Ze et de masse supposée infinie, s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (4.1.1)$$

où r_i est la distance de l'électron i au noyau et $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, la distance entre les électrons i et j . On somme le dernier terme seulement sur les $j < i$ pour ne pas compter deux fois les termes avec r_{ij} . Par exemple r_{12} et r_{21} sont en fait le même terme : il ne faut le compter qu'une fois.

L'effet du terme en r_{ij}^{-1} , qui décrit la répulsion électrostatique entre les électrons (interaction biélectronique) est physiquement très important. En outre, il rend l'équation de Schrödinger non séparable. Lorsqu'on le néglige, le Hamiltonien (4.1.1) devient

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (4.1.2)$$

Les solutions exactes de l'Hamiltonien hydrogénoïde h_i sont connues,

$$h_i \psi_n(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}_i), \quad \varepsilon_n = -Z^2 \frac{E_I}{n^2}. \quad (4.1.3)$$

Les fonctions d'état monoélectroniques $\psi_n(\mathbf{r}_i)$ sont appelées **orbitales atomiques**. Il vient l'équation aux valeurs propres,

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0, \quad (4.1.4a)$$

avec

$$\psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N), \quad E^0 = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N}. \quad (4.1.4b)$$

Un produit de N orbitales atomiques est donc une solution exacte du modèle des électrons indépendants pour un atome comprenant N électrons. La valeur propre correspondant à cet état est la somme des énergies associées à chaque orbitale.

Toute fonction obtenue par permutation des coordonnées électroniques dans $\psi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est également solution de l'équation de Schrödinger, de même énergie E^0 . On dit qu'il y a **dégénérescence d'échange**.

Lorsqu'on utilise un simple produit d'orbitales atomiques comme fonction d'état pour représenter un état, les électrons sont réellement **indépendants**. On dit qu'il n'y a pas de corrélation entre les électrons.

Exemple 4.1.1 – Cas de ${}_2\text{He}$ dans la configuration $ns^1n's^1$.

Voir tableau 3.3.1

1. *État fondamental $1s^11s^1$.*

$$\psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad (4.1.5a)$$

$$E_1^0 = 2\varepsilon_1 = -2(2^2)(13.6\text{eV}) = -108.8\text{eV}, \quad E_{\text{exp}}^0 = -78.89\text{eV}. \quad (4.1.5b)$$

On constate que la répulsion entre électrons **élève** le niveau d'énergie. Ce qui était prévisible puisqu'un atome dont les deux électrons sont indépendants est plus stable, donc d'énergie plus basse, qu'un atome dont les deux électrons se repoussent, car cette répulsion tend à éjecter un des deux électrons, c'est-à-dire à déstabiliser l'atome.

2. *État excité $1s^12s^1$.*

$$\begin{aligned} \psi_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{2\pi a_0^3 \sqrt{8}} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0}\right) e^{-\frac{Z}{2a_0}(2r_1+r_2)} \\ &= \frac{\sqrt{8}}{\pi a_0^3} \left(1 - \frac{r_2}{a_0}\right) e^{-\frac{1}{a_0}(2r_1+r_2)}, \end{aligned} \quad (4.1.6a)$$

$$E_2^0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -2^2(13.6\text{eV})\left(1 + \frac{1}{2^2}\right) = -68\text{eV}. \quad (4.1.6b)$$

L'énergie de transition du fondamental vers cet état excité vaut

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -2^2(13.6\text{eV})\left(\frac{1}{2^2} - 1\right) = -40.8\text{eV}. \quad (4.1.6c)$$

Pour aller de l'état fondamental $1s^2$ vers $1s2s$, on fait passer un électron de l'orbitale ψ_{1s} vers l'orbitale ψ_{2s} .

3. *État fondamental $1s$ de l'ion ${}_2\text{He}^+$.*

$\psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)$, énergie ε_1 .

L'énergie d'ionisation de l'état excité $1s2s$ vaut donc

$$E_I = \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = -\varepsilon_2 = 13.6\text{eV}. \quad (4.1.7)$$

Pour obtenir l'ion ${}_2\text{He}^+(1s)$ à partir de l'état ${}_2\text{He}(1s2s)$, il faut extraire l'électron 2 de l'orbitale $2s$.

Il faut donc prendre en compte le terme r_{ij}^{-1} .

4.2 Charge effective de Slater

Lorsqu'on prend en compte le terme de répulsion, on se trouve face à un problème à plus de deux corps. Comme en théorie classique ce problème ne peut être résolu exactement de manière

analytique. Une approximation commode consiste à transformer ce problème à $N + 1$ corps en N problèmes à 2 corps en partant de l'idée que

chaque électron **voit** en fait un champ électrique qui est le champ du noyau écranté partiellement par les $N - 1$ autres électrons. Ceci suppose que les électrons se déplacent **indépendamment** les uns des autres dans le nuage électronique entourant le noyau.

Suivant ce modèle l'Hamiltonien de notre atome s'écrit alors

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i, \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)e^2}{r_i}, \quad (4.2.1)$$

Le **potentiel effectif** V_{eff} lié à un **nombre de charge effective vu par un électron se trouvant à la position \mathbf{r}_i** .

On attribue empiriquement à chaque électron e_j situé entre e_i et le noyau une **constante d'écran σ_{ij}** qui dépend de e_j et de e_i , puisqu'elle sera d'autant plus importante que e_j sera près du noyau et e_i loin du noyau. On attribue des valeurs nulles aux constantes d'écran des électrons e_j placés plus loin du noyau que l'électron e_i .

$e_i \cdots e_j$	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
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
3f	0	1	1	1	1	1	0.35	0
5s, 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35

Tableau 4.2.1 – Valeurs de la constante d'écrantage σ_{ij} de e_i par e_j (influence de e_j sur e_i).

Les valeurs du **tableau 4.2.1** ont été déterminées par une moyenne sur plusieurs atomes en partant des valeurs des énergies d'ionisation V_i expérimentales et en posant

$$V_i = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}, \quad (4.2.2)$$

avec $Z^* \equiv Z_{\text{eff}}$ et n^* donné par

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Dans le modèle de Slater, l'énergie E_n de l'atome se calcule en effectuant la somme des énergies des électrons individuels, celles-ci étant calculées comme pour un hydrogénoïde, où Z est remplacé par

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}, \quad (4.2.3)$$

de sorte que l'énergie de l'élément e_i est

$$V_i = -E_I \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}, \quad (4.2.4)$$

L'énergie de l'atome est alors

$$E_n = \sum_i V_i. \quad (4.2.5)$$

La figure 4.2.1 donne de façon imagée, le calcul de la charge effective de Slater du chlore ${}_{17}\text{Cl}$.

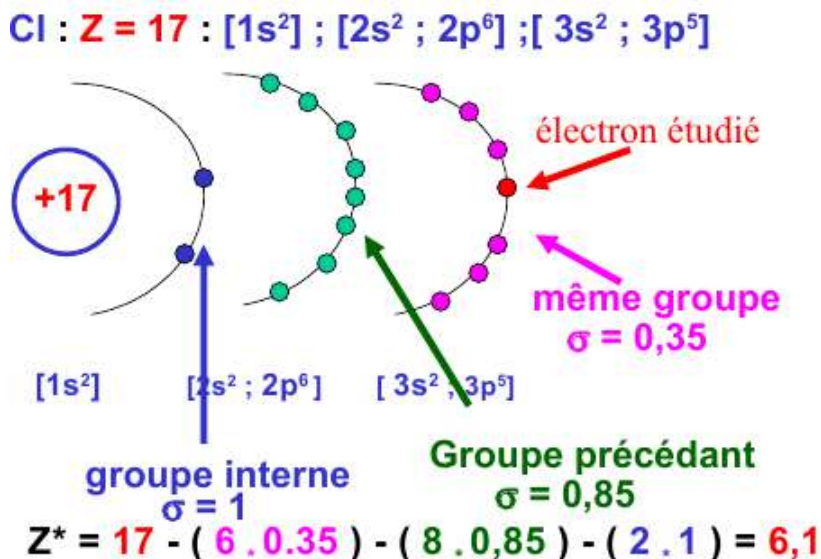


Figure 4.2.1 – Illustration du calcul de la charge effective de Slater du chlore ${}_{17}\text{Cl}$.

Exemple 4.2.1 – Énergies de quelques atomes

Voir le tableau 4.2.1.

1. Atome ${}_{2}\text{He}$ dans son état fondamental $1s^1 2s^1$.

$$E_{He} = 2V(e_{1s}) = 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(2 - 0.31)^2}{1^2} = -77.69 \text{ eV}, \quad (4.2.6)$$

au lieu de -78.98 eV (valeur expérimentale). C'est tout de même une meilleure valeur que celle donnée par l'approximation des électrons indépendants (-108.8 eV).

2. Atome ${}_{3}\text{Li}$ dans son état fondamental $1s^2 2s^1$.

$$\begin{aligned} E_{Li} &= 2V(e_{1s}) + V(e_{2s}) \\ &= 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 0.31)^2}{1^2} + (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 2 \times 0.85)^2}{2^2} = -202.6 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

au lieu de -203 eV (valeur expérimentale).

3. Ion ${}_{3}\text{Li}^-$ dans son état fondamental $1s^2 2s^2$.

$$\begin{aligned} E_{Li^-} &= 2V(e_{1s}) + 2V(e_{2s}) \\ &= 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 0.31)^2}{1^2} + 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 2 \times 0.85 - 0.35)^2}{2^2} = -203 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

4.3 Énergie d'ionisation

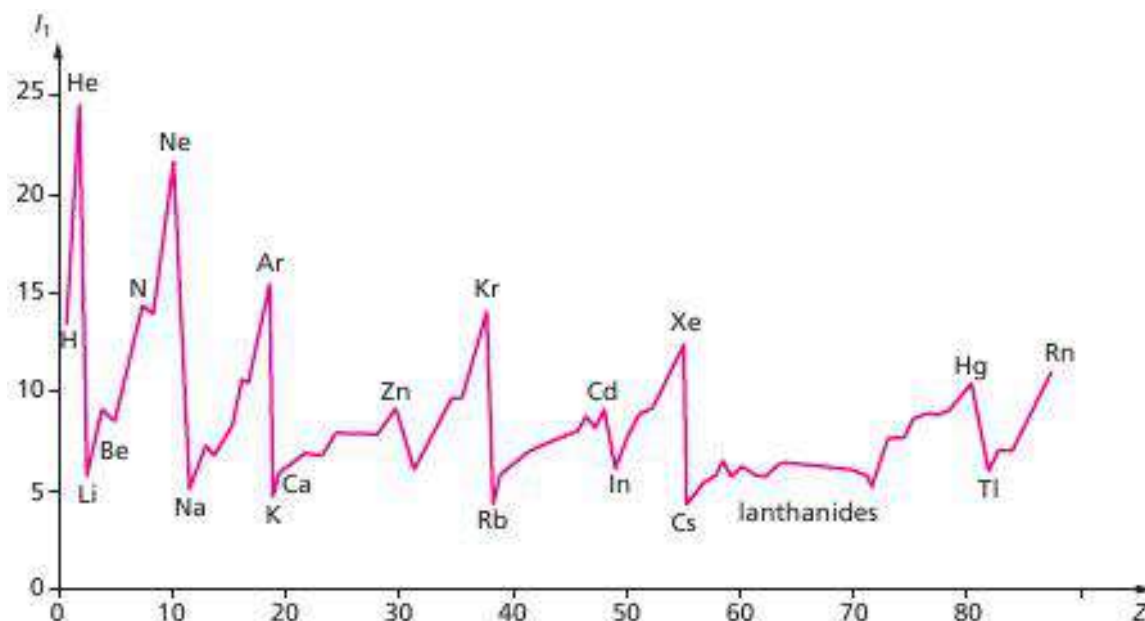


Figure 4.3.1 — Variation de l'énergie de première ionisation avec le numéro atomique Z .

Comme on le note sur la [figure 4.3.1](#), les énergies d'ionisation des éléments présentent la même périodicité que la classification périodique.

- Dans chaque colonne ou groupe, donc pour une même *configuration externe* (sous-couches périphériques, dites *de valence* car elles formeront les liaisons chimiques), l'énergie d'ionisation décroît avec Z , à cause de la distance de plus en plus grande entre les électrons périphériques et le noyau, qui rend l'attraction électrostatique plus faible. Par exemple, dans la première colonne (H et les métaux alcalins), l'énergie d'ionisation diminue de H (13.6 eV) à Cs (3.9 eV).
- Dans une même période ou ligne, l'énergie d'ionisation croît de gauche à droite, avec toutefois certains maxima locaux, comme le béryllium Be et l'azote N. Ces éléments sont particulièrement stables : Be ($1s^2 2s^2$) a sa sous-couche de valence, $2s$, complète ; et N ($1s^2 2s^2 2p^3$) a sa sous-couche de valence, $2p$, à moitié remplie. Cela est vrai aussi (mais d'une façon atténuée) pour les atomes plus lourds des mêmes colonnes.

Les gaz inertes ou rares (dernière colonne) ont les plus grandes énergies d'ionisation V_i . Les plus faibles V_i sont celles des alcalins. Les atomes de configuration $\dots np^3$ (N, P, As) ont une plus grande énergie d'ionisation qu'on pourrait le prévoir par interpolation avec les éléments voisins. Il faut plus d'énergie que prévu pour leur arracher un électron. Comme on l'a vu pour N, ils ont une stabilité particulière due à leur sous-couche de valence np à moitié remplie.

On peut déduire de ces constatations des conséquences sur la stabilité de certains ions. Notamment, l'obtention d'une configuration ns^2 sur la couche de valence d'un ion lui confère une stabilité comparable à celle de He. Par exemple, ^{82}Pb et ^{50}Sn , qui ont pour couche de valence $6s^2 6p^2$ et $5s^2 5p^2$ respectivement, tendront à perdre les deux électrons p pour donner Pb^{2+} et Sn^{2+} . De même, une configuration nd^{10} , ou nd^5 (à demi remplie), en couche de valence, présente une certaine stabilité. Ainsi Ag et Cu qui sont respectivement $4d^{10} 5s^1$ et $3d^{10} 4s^1$ (exceptions

à la règle de Klechkowski) perdront facilement l'électron s pour donner Ag^+ et Cu^+ . Le fer Fe donne Fe^{3+} avec la configuration $3d^5$.

Exercice 4.3.1:

1. On envoie un rayonnement monochromatique de 584\AA sur une vapeur métallique constituée d'atomes de potassium ($_{19}\text{K}$). Des électrons sont éjectés avec une vitesse $v = 2.44 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Quelle est l'énergie de première ionisation du potassium ?
2. On donne les énergies de première ionisation (9.5eV) et de deuxième ionisation (18.1eV) du béryllium $_{4}\text{Be}$ qui, à l'état fondamental, a l'énergie -399.0eV . Calculer son énergie de troisième ionisation.

Exercice 4.3.2: Énergie d'ionisation

Les valeurs expérimentales des énergies de premières ionisation des éléments de la deuxième période exprimés en kJ mol^{-1} sont données dans le tableau 4.3.1.

Atome	Z	n_2	$V_{\text{exp}}(\text{kJ mol}^{-1})$	$V_{\text{exp}}(\text{eV})$	$V_{\text{cal}}(\text{eV})$	Écart (%)
Li	3	1	520			
Be	4	2	899			
B	5	3	800			
C	6	4	1086			
N	7	5	1404			
O	8	6	1314			
F	9	7	1678			
N	10	8	2084			

Tableau 4.3.1 – Énergies d'ionisation et écarts par rapport aux valeurs expérimentales

NB : On utilisera un tableur pour effectuer les calculs ci-dessous et tracer les courbes.

1. Comment passe-t-on des kJ mol^{-1} aux eV/atome ?
2. Convertir les énergies d'ionisation du tableau en eV .
3. Calculer dans l'approximation hydrogénoïde Slater, ces énergies d'ionisation. **Méthode :** Dégager le principe général de calcul avant d'effectuer les calculs. Les variables d'entrée devront être :
 - le numéro atomique Z ,
 - n_2 , le nombre d'électron du groupe de Slater $2s2p$.
4. Comparer les valeurs obtenues aux valeurs expérimentales.
5. Tracer les courbes représentant les énergies d'ionisation calculées et expérimentales en fonction du numéro atomique Z , et justifier les écarts observés par comparaison des schémas de Lewis (cases quantiques) des atomes neutres et des ions correspondants. On utilisera la règle **une couche ou sous-couche à demi remplie ou complètement remplie apporte une stabilité supplémentaire**.

Solution à la page 48

Exercise 4.3.3: Alkali atoms

In the coulomb approximation for alkali atoms (Li, Na, ...), the term energies are determined from the hydrogen-like formula

$$E_{nl} = E_{core} - \frac{Z_{net}^2}{2n^{*2}}, \quad (4.3.7)$$

Where Z_{net} and E_{core} are the net charge and energy, respectively of the ion core. E_{core} is assumed to be constant for all atoms in an isoelectronic series, n^* is an effective principal quantum number, $n^* = n - \delta_\ell$ where δ_ℓ is the quantum defect or Rydberg correction. The ionization potentials of the isoelectronic Li series are 5.390 eV (Li), 18.206 eV (Be^+), 37.920 eV (B^{2+}) and 64.476 eV (C^{3+});

1. Use these ionization potentials to determine the quantum defects δ_s for Li, Be^+ , B^{2+} and C^{3+} .
2. Why does δ_s decrease from Li to C^{3+} ?
3. Excitation of Li from its ground state into the excited electronic configuration $1s^2 2p$ requires an energy of 1.848 eV. Determine the quantum defect δ_p .
4. Give a physical argument for the difference between δ_s et δ_p .
5. The experimental excitation energies for the $2s \rightarrow 3p$ and $2s \rightarrow 4p$ excitations of Li are 3.834 eV and 4.522 eV, respectively. Use the Coulomb approximation to compute these excitation energies.

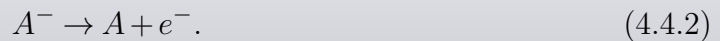
4.4 Affinité électronique

Définition 4.4.1 – Affinité électronique

'*affinité électronique* \mathcal{A} est la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois négatif, chacun dans leur état fondamental,

$$\mathcal{A} = E_A - E_{A^-}. \quad (4.4.1)$$

Elle correspond à la réaction



Lorsque \mathcal{A} est négatif, l'ion A^- n'existe pas.

En vertu de l'exemple ??, $\mathcal{A}_{Li} = -202.6 - (-203) = 0.4$ eV, alors que la valeur expérimentale est 0.62 eV.

4.5 Électronégativité

Définition 4.5.1 – Électronégativité.

l'*électronégativité* χ est la tendance d'un atome à attirer la charge électronique (négative) lorsqu'il est engagé dans une liaison avec un autre atome.

C'est une grandeur relative : un atome A peut être électronégatif vis-à-vis d'un certain atome B et électropositif vis-à-vis d'un autre atome C. Cette attraction peut être faible ou forte suivant les cas, mais c'est toujours une propriété relative, car elle dépend à la fois des deux atomes et pas seulement de celui qui est le plus électronégatif. Il est donc difficile de quantifier par une formule l'électronégativité d'un atome. Et pourtant, c'est une propriété très importante car elle intervient dans un grand nombre de phénomènes. Pour n'en citer qu'un, une pile électrique n'est possible qu'entre deux électrodes dont les métaux sont d'électronégativités différentes : l'électrode positive est le métal qui attire les électrons, donc qui est le plus électronégatif (le phénomène est bien sûr compliqué par le fait que les atomes ne sont pas libres mais dans des solides, et aussi par les interactions solides/solution).

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité. Les deux plus courantes sont :

- la définition de Mulliken (pour un élément),

$$\chi = 0.21(V_i + \mathcal{A}), \quad (4.5.1)$$

- la définition de Pauling (pour une liaison A-B),

$$[\chi(A) - \chi(B)]^2 \propto D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} \quad (4.5.2)$$

où D_{AB} est l'énergie de dissociation de la molécule A-B, énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison entre A et B.

D'une façon générale, l'électronégativité augmente de gauche à droite et diminue de haut en bas de la classification périodique.

Exercice 4.5.1: Évaluer pour le chlore (${}^{17}\text{Cl}$),

- l'énergie d'ionisation ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+$);
- l'affinité électronique ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$);
- l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken;
- Comparer les valeurs calculées et les valeurs tabulées ($V_i = 13.0\text{eV}$, $\mathcal{A} = 3.61\text{eV}$, $\chi = 3.5\text{eV}$).

Chapitre 5

Solutions des Exercices

Solution Exercice 1.2.1 de la page 11:

Configuration électronique.

L'élément en question appartient à l'une des trois premières lignes de la classification périodique.

1. Comme seules les configurations p^2 et p^4 possèdent deux électrons célibataires, l'élément recherché peut être C ou Si pour p^2 , O ou S pour p^4 .
2. Puisqu'il appartient à la période du Li, c'est-à-dire à la deuxième ligne, Si et S sont éliminés.
3. La configuration de l'étain $_{50}\text{Sn}$ étant, $(\text{Kr})4d^{10}5s^25p^2$, l'élément recherché est donc le carbone $_{6}\text{C}$ ($1s^22s^22p^2$).

Solution Exercice 1.2.2 de la page 11:

Nombre quantiques et configuration électronique.

1. d correspond à $\ell = 2$ et donc $m = -2, -1, 0, 1, 2$. FAUX
2. Si $\ell = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$, soit 5 cases quantiques et donc 10 électrons au maximum. FAUX
3. Si $n = 3$, $\ell = 0, 1, 2$, soit s, p, d. Pas du sous-couche f. FAUX.
4. Un ion à la même configuration électronique qu'un atome neutre d'un autre élément. FAUX
5. L'ion et l'atome neutre du même élément ont forcément des configurations électroniques différentes. FAUX

Solution Exercice 1.2.3 de la page 12:

Composé ionique.

- Dans le composé ionique A_2B_3 , A porte 3 charges et B porte 2 charges. On a donc les deux possibilités, $(\text{A}^{3+}, \text{B}^{2-})$ ou $(\text{A}^{3-}, \text{B}^{2+})$.
- On sait que les métaux donnent des cations et les métalloïdes des anions. Ainsi, A est le cation A^{3+} et B est l'anion B^{2-} .

- Puisque A et B sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification, A peut être le Bore ou l'Aluminium ; B peut être l'Oxygène ou le Soufre.
- En vertu de la règle de Sanderson, on exclut le Bore qui appartient à la 2e période et possède 3 électrons de valence. Il n'est donc pas un métal. Par contre, l'Aluminium qui possède 3 électrons de valence et appartient à la 3e période est bien un métal. L'Oxygène et le Soufre sont bien deux métalloïdes avec leurs 6 électrons de valence.
- Il nous reste donc les deux possibilités Al_2O_3 et Al_2S_3 .

Solution Exercice 2.1.1 de la page 15:

Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

1. Si (n_i, n_f) est une paire quelconque d'entiers différents compris entre n et 1 (état fondamental), il y a au moins une transition entre l'état n et l'état fondamental qui inclut la transition $n_i \rightarrow n_f$. Le nombre de photons est alors égal au nombre de ces paires qui est

$$\binom{n}{2} = \frac{n!}{2!(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (5.0.1)$$

On a donc $\binom{5}{2} = 10$ raies différentes qui peuvent être émis par un atome d'hydrogène passant de l'état $n = 5$ à l'état fondamental.

2. Absorption $\frac{1}{\lambda_1} = \frac{E_I}{hc} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ et émission $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{E_I}{hc} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow 1 - \frac{hc}{E_I} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) = \frac{1}{n^2}$.

$$(a) \quad n = \left[1 - \frac{12398 \text{ eV}\text{\AA}}{13.6 \text{ eV}} \left(\frac{1}{97.28 \text{ nm}} - \frac{1}{1879 \text{ nm}}\right)\right]^{-1/2} = 2.9960 = 3.$$

- (b) Cette transition est impossible puisque $\lambda_2 < \lambda_1$ ou $E_1 < E_2$. L'atome ne peut restituer plus d'énergie qu'il n'en reçoive.

Solution Exercice 2.2.1 de la page 20:

Masse atomique relative d'un isotope.

En vertu de (2.2.13),

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_H}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad \frac{1}{\lambda_2} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad (5.0.2)$$

et donc

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1 + \frac{m_e}{M_H}}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \simeq \left(1 + \frac{m_e}{M_H}\right) \left(1 - \frac{m_e}{M_x}\right) \simeq 1 + \frac{m_e}{M_H} - \frac{m_e}{M_x}, \quad (5.0.3)$$

soit

$$\frac{M_x}{M_H} = \frac{m_e}{M_H} \times \left(\frac{m_e}{M_x}\right)^{-1} = (1836.152701)^{-1} \times 3732.57 \simeq 2. \quad (5.0.4)$$

L'isotope est le Deutérium.

Solution Exercice 2.2.2 de la page 20:

Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

1. On a $E_m - E_n = \frac{1239.8 \text{ eV nm}}{589 \text{ nm}} = 2.1049 \text{ eV}$. Sur le diagramme, cette énergie correspond

à la transition $E_1 \rightarrow E_0$.

2. L'atome absorbe le photon et passe à l'état E_1 .
3. Si l'atome absorbait le photon, il passerait à l'état $E_n = E_0 + 2.5\text{eV} = -2.64\text{eV}$. Cette valeur ne correspond à aucun état excité du diagramme (état entre E_1 et E_2). Donc le photon de 2.5eV ne peut être absorbé et l'atome ne peut être excité.
4. L'électron va transférer l'énergie ΔE_a à l'atome afin qu'il passe à l'état excité E_1 et aura une énergie cinétique E_e après l'interaction.
 - (a) On a donc $2.5\text{eV} = \Delta E_a + E_e \Rightarrow E_e = 2.5\text{eV} - 2.1049\text{eV} = 0.3951\text{eV}$.
 - (b) En se désexcitant, l'atome émet un photon de longueur d'onde $\lambda = 589\text{nm}$ qui correspond à la lumière jaune.

Solution Exercice 4.3.2 de la page 41:

Énergie d'ionisation.

1. $\text{kJ/mol} \times 1000 \mathcal{F}^{-1} \rightarrow \text{eV/at}$, avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}e = 96\,500\text{C}$, soit

$$\text{kJ/mol}/96.5 \rightarrow \text{eV/at} \quad (5.0.5)$$

2. Voir les valeurs de $V_{exp}[\text{eV}]$ du [tableau 5.0.1](#).
3. Ces atomes appartiennent à la 2e ligne ou période du tableau périodique et ont pour configurations

Li ($Z=3$)	Be ($Z=4$)	B ($Z=5$)	C ($Z=6$)	N ($Z=7$)	O ($Z=8$)	F ($Z=9$)	Ne ($Z=10$)
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Le principe de calcul de l'énergie de première ionisation est le suivant :

$$V_1 = E(\text{X}^+) - E(\text{X}), \quad (5.0.6)$$

avec

$$\begin{aligned} E(\text{X}) &= 2V(1s) + n_2 V(2s2p) \\ &= 2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(1s))^2}{1^2} + n_2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(2s2p))^2}{2^2}, \end{aligned} \quad (5.0.7)$$

et

$$\begin{aligned} E(\text{X}^+) &= 2V(1s) + (n_2 - 1)V'(2s2p) \\ &= 2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(1s))^2}{1^2} + (n_2 - 1)(-13.6\text{eV}) \frac{(Z'^*(2s2p))^2}{2^2}. \end{aligned} \quad (5.0.8)$$

où

$$Z^*(1s) = Z - 0.31, \quad (5.0.9a)$$

$$Z^*(2s2p) = Z - (n_2 - 1) \times 0.35 - 2 \times 0.85, \quad (5.0.9b)$$

$$Z'^*(2s2p) = Z - (n_2 - 2) \times 0.35 - 2 \times 0.85. \quad (5.0.9c)$$

Soit,

$$V_1 = (n_2 - 1)(-13.6\text{eV}) \frac{(Z'^*(2s2p))^2}{2^2} - n_2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(2s2p))^2}{2^2}. \quad (5.0.10)$$

Atome	Z	n_2	$V_{exp}(\text{KJ mol}^{-1})$	$V_{exp}(\text{eV})$	$V_{cal}(\text{eV})$	Écart (%)
Li	3	1	520	5,39	5,75	6,63
Be	4	2	899	9,32	7,87	-15,51
B	5	3	800	8,29	9,77	17,91
C	6	4	1086	11,25	11,46	1,81
N	7	5	1404	14,55	12,92	-11,20
O	8	6	1314	13,62	14,16	4,00
F	9	7	1678	17,39	15,18	-12,70
N	10	8	2084	21,60	15,98	-26,00

Tableau 5.0.1 – Énergies d'ionisation et écarts par rapport aux valeurs expérimentales

- On note sur le [tableau 5.0.1](#) que l'écart moyenne est de 11.94%, ce qui est acceptable, eu égard à la simplicité du modèle utilisé.
- On note sur la [figure 5.0.1](#) la courbe des valeurs calculées s'élève régulièrement alors que celle des valeurs expérimentales présente des discontinuités pour B ($1s^2 2s^2 2p^1$) et O ($1s^2 2s^2 2p^4$).

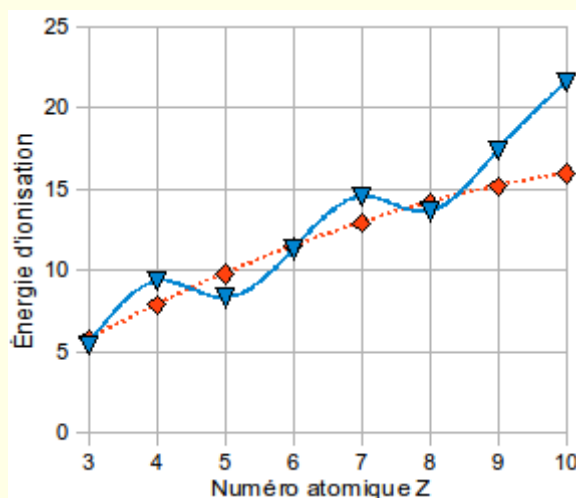


Figure 5.0.1 – Représentation graphique des énergies d'ionisation en fonction de Z.

Utilisons la règle *une couche ou sous-couche à demi remplie ou complètement remplie apporte une stabilité supplémentaire*.

- Les atomes ayant une couche de ce type sont très stables et donc difficiles à ioniser ; leur énergie d'ionisation est donc *anormalement élevée*. Les atomes de ce type dans le tableau sont Be ($1s^2$), N ($1s^2 2s^2 2p^3$) et Ne ($1s^2 2s^2 2p^5$).
- Inversement, les ions de ce type sont très stables et l'atome correspondant aura une énergie d'ionisation *anormalement faible*. Les atomes de ce type dans le tableau sont B ($1s^2 2s^2 2p^1$) et O ($1s^2 2s^2 2p^4$).
- Le carbone C ($1s^2 2s^2 2p^2$) n'appartient à aucune catégorie et son énergie d'ionisation calculée est très proche de la valeur expérimentale.

- Le lithium Li ($1s^2 2s^1$), est un cas particulier. Sa couche de valence $2s^1$ la placera à la limite dans la première catégorie, mais l'ion formé possède une couche complètement remplie ($1s^2$). C'est cet effet qui domine et on trouve que la valeur expérimentale de l'énergie d'ionisation est plus faible que la valeur calculée.
- Le fluor F ($1s^2 2s^2 2p^5$), comme le carbone, devrait avoir des valeurs calculé et expérimentale proches. Cependant, on a une valeur expérimentale assez élevée par rapport à la valeur calculée ; qui traduit la difficulté à arracher des électrons alors qu'il suffirait d'en ajouter un pour avoir la structure de gaz rare. C'est une manifestation de la **règle d'octet**. Cela traduit aussi la forte électronégativité de l'atome de fluor qui retient fortement les électrons.

Bibliographie

- [NE 2022] Nana Engo, Tchapet Jean-Pierre, *Phénomènes Quantique et Applications*, Notes de cours, 2022.
- [Mich2015] Michel Guymont, *Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Éditions Belin, 2003.
- [MLB 2007] Michel Le Bellac, *Physique Quantique*, EDP Sciences, 2007.