

Chapitre 1

Diagrammes d'énergie électronique

1. L'atome

1.1 Les ondes électromagnétiques

Le rayonnement électromagnétique est une forme de transport de l'énergie dans l'espace. La lumière solaire, les rayons X utilisés pour la détermination des structures cristallines, les rayons γ produits lors d'une explosion nucléaire en sont des exemples. Il est décrit et représenté par une onde ou radiation électromagnétique, elle-même caractérisée par sa vitesse de propagation c , sa longueur d'onde λ et sa fréquence ν . La longueur d'onde est la distance entre deux nœuds consécutifs (cf figure 1.1).

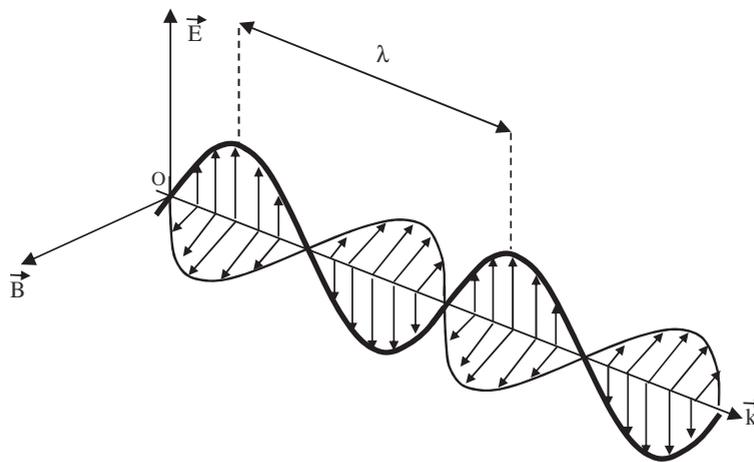


Figure 1.1 : Schéma d'une onde électromagnétique

La vitesse de propagation de toutes les ondes électromagnétiques est la même, c'est celle de la lumière $c \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation suivante

$$\lambda \nu = c$$

Remarque

En spectroscopie, on utilise fréquemment le nombre d'onde σ souvent exprimé en cm^{-1} défini par la relation

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

A chaque onde électromagnétique est associée une énergie qui dépend de sa fréquence selon l'expression

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

où h désigne la constante de Planck avec $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$. Cette expression est à relier aux conclusions des travaux de Planck (1858-1947) qui introduisit la notion de quantum $h\nu$ défini comme la quantité d'énergie échangeable la plus faible et qui postula que les valeurs de l'énergie échangée sont des multiples entiers de $h\nu$.

Comme le montre la figure 1.2, le rayonnement électromagnétique est divisé en plusieurs domaines, chacun propre à des études et à des applications spécifiques.

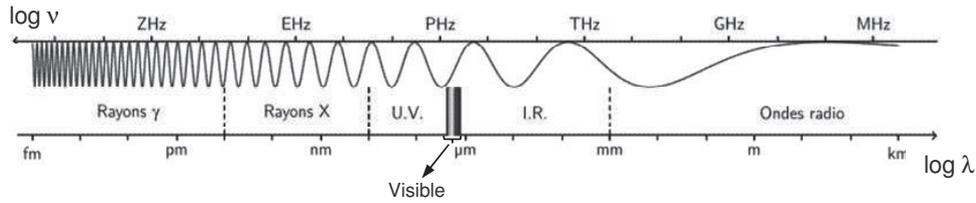


Figure 1.2 : Spectre du rayonnement électromagnétique

A titre d'exemple, le domaine du visible est très étroit et compris entre 380 nm (violet) et 780 nm (rouge).

1.2 Le spectre de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène H est l'élément chimique le plus simple de la classification périodique des éléments. Il est formé d'un noyau contenant un seul proton p de charge positive (+e = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C) au voisinage duquel se déplace un électron e, de charge négative (-e). Soumis à une excitation, par chauffage ou illumination par exemple, cet atome émet un rayonnement électromagnétique sous forme d'une lumière. Ce rayonnement n'est pas continu comme celui obtenu par exemple en analysant la lumière blanche émise par le soleil. Il se présente sous la forme d'un spectre discontinu de raies dans le domaine de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet. L'expérience a montré que les fréquences ν de ces raies sont de la forme

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

où R_H est la constante de Rydberg avec $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. n_1 et n_2 sont des nombres entiers avec $n_2 > n_1$ et $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3 \dots$. Les raies observées ont été groupées en séries, chacune étant définie par la valeur commune du nombre n_1 . On distingue

la série de Lyman : passage de $n_2 > 1$ à $n_1 = 1$

la série de Balmer : passage de $n_2 > 2$ à $n_1 = 2$

la série de Paschen : passage de $n_2 > 3$ à $n_1 = 3$

la série de Brackett : passage de $n_2 > 4$ à $n_1 = 4$

la série de Pfund : passage de $n_2 > 5$ à $n_1 = 5$

A titre d'exemple la figure 1.3 représente une partie de la série de Balmer montrant le passage de l'électron des niveaux $n_2 = 7, 6, 5, 4, 3$ au niveau $n_1 = 2$.

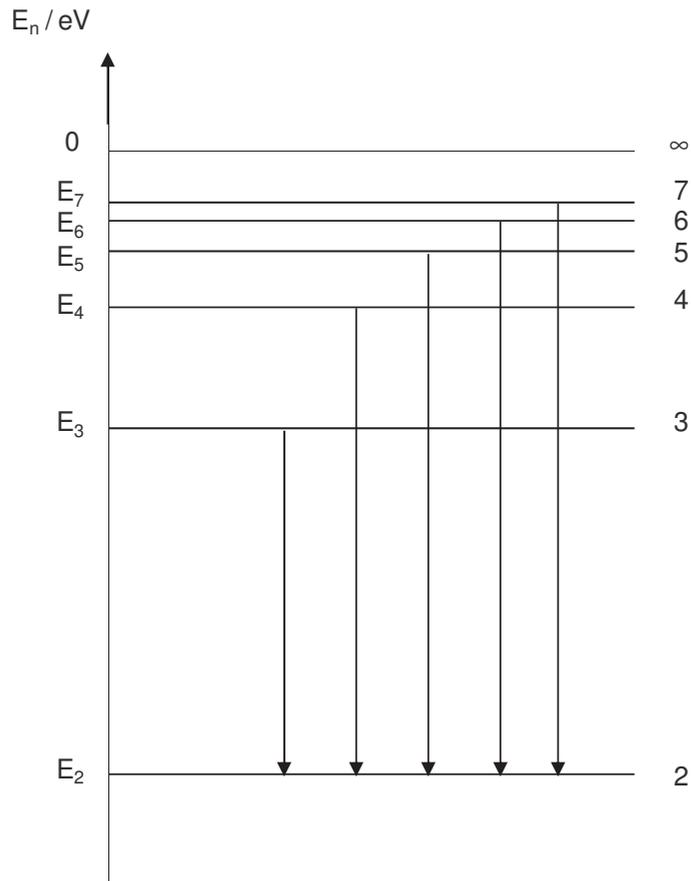


Figure 1.3 : Transitions représentatives d'une partie de la série de Balmer

Sachant que chaque radiation est associée à une énergie qui lui est propre, liée à la transition $n_2 \rightarrow n_1$, le caractère discontinu du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène indique que l'électron ne peut occuper que certains niveaux d'énergie. Autrement dit, les niveaux d'énergie de l'électron sont quantifiés. Ce comportement a été bien expliqué par le modèle quantique appliqué à l'atome d'hydrogène.

1.3 Le modèle quantique

Un premier modèle utilisant les lois de la mécanique classique et les travaux de Planck a été proposé par Niels Bohr (1885-1962) pour interpréter le spectre de l'atome d'hydrogène (cf annexe 1.1). L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux est remarquable. Mais ce modèle s'est avéré inadapté pour expliquer les résultats relatifs aux systèmes polyélectroniques. Il a fallu faire appel à un autre modèle, le modèle quantique, basé sur la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique. Le modèle quantique a été développé par Erwin Schrödinger (1887-1961) suite aux travaux de Louis de Broglie (1892-1987), de Albert Einstein (1879-1955) et de Werner Heisenberg (1901-1976). En 1924, de Broglie énonça le postulat suivant : " A toute particule en mouvement, de masse m et de vitesse v , est associée une longueur d'onde λ telle que

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

où h désigne la constante de Planck. C'est l'expression de la dualité onde-corpuscule que l'on peut appliquer à l'électron. Dans ce cadre, ce dernier est décrit comme une onde dont le comportement est régi par les lois de la mécanique ondulatoire. Cette onde est stationnaire et son amplitude, indépendante du temps, s'exprime par une fonction mathématique ψ qualifiée de fonction d'onde. Dans le cas des électrons présents dans les espèces chimiques (atomes, molécules ...), la fonction d'onde est appelée orbitale. En 1905, Einstein a expliqué que l'effet photoélectrique (extraction d'électrons par illumination d'un métal) est dû à l'absorption de photons, les particules constitutives de la lumière. On retrouve ici le concept de la dualité onde (radiation électromagnétique) et particule. Enfin, le déplacement de l'électron obéit au principe d'incertitude d'Heisenberg qui s'énonce ainsi : "On ne peut, à un moment donné, connaître avec certitude et simultanément la position x et la quantité de mouvement $p=mv$ d'un objet de masse m qui se déplace à la vitesse v ". En termes de relations, cela se traduit par l'inégalité de Heisenberg qui s'écrit

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{\pi} \quad \text{ou} \quad \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{m}$$

Δx , Δp et Δv sont les incertitudes sur la position, la quantité de mouvement et la vitesse. Dans le cas de l'électron, cela signifie que sa trajectoire ne peut pas être connue avec précision. Autrement dit, on ne peut lui attribuer une orbite bien définie. La fonction d'onde ψ dépend des coordonnées x , y et z de la position de l'électron dans un référentiel centré sur le noyau et du temps. Son expression est de la forme

$$\psi = \varphi(x, y, z) \times f(t)$$

$\varphi(x, y, z)$ désigne la fonction d'onde stationnaire indépendante du temps. Dans ce qui suit et par souci de simplification, la fonction $\varphi(x, y, z)$ sera appelée fonction d'onde ou orbitale. Elle est solution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\varphi = E \cdot \varphi$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien et E l'énergie totale de l'électron. Une expression détaillée de cette équation s'écrit

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \varphi$$

où h est la constante de Planck et où m et V désignent la masse et l'énergie potentielle de l'électron. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est l'opérateur Laplacien. La résolution de l'équation de Schrödinger sort du cadre de ce livre. On se limitera à exposer ses principales conclusions.

Quantification de l'énergie

L'équation de Schrödinger n'admet de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie totale E , qualifiées de valeurs propres. Ce résultat montre que le modèle quantique fait apparaître le concept de quantification de l'énergie.

Probabilité de présence

La fonction d'onde φ est une fonction mathématique dénuée de toute signification physique. Elle peut être positive, négative ou nulle. Sa connaissance ne donne aucun renseignement sur la position exacte de l'électron par rapport au noyau à un instant donné. Par contre, le carré de son module $|\varphi|^2$ ou $|\varphi|^2 = \varphi \cdot \varphi^*$ (si la fonction est

complexe), représente la densité de probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ au voisinage du point de coordonnées x, y, z . On écrit

$$|\varphi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

où dP est la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume dV . La condition de normalisation imposant que la probabilité de trouver l'électron en parcourant la totalité de l'espace est égale à 1, s'écrit

$$\int_{\text{espace}} |\varphi|^2 dV = 1$$

Cette propriété est exploitée pour la représentation des orbitales.

Nombres quantiques

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que les orbitales φ dépendent chacune d'une série de nombres interdépendants, appelés nombres quantiques :

- le nombre quantique principal n : c'est un nombre entier positif variant de 1 à l'infini

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$$

Il définit l'extension spatiale de l'orbitale, souvent qualifiée de couche par les chimistes, et l'énergie qui lui est associée. A chaque valeur de n on fait correspondre un symbole qui caractérise une couche électronique et l'énergie qui lui est associée (cf tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Symboles désignant les couches en relation avec la valeur du nombre quantique principal n

| | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ... |
| couche | K | L | M | N | O | ... |

- le nombre quantique azimutal ou secondaire ℓ : il est lié à la quantification du moment cinétique orbital de l'électron. Sa valeur doit satisfaire aux conditions suivantes

$$0 \leq \ell \leq n - 1$$

La valeur de ℓ définit la forme de l'orbitale. On parle également de sous-couche dans la communauté des chimistes. Comme pour le nombre quantique principal, on associe à chaque valeur de ℓ un symbole comme le présente le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Symboles désignant les sous-couches en relation avec la valeur du nombre quantique secondaire ℓ

| | | | | |
|-------------|---|---|---|---|
| ℓ | 0 | 1 | 2 | 3 |
| sous-couche | s | p | d | f |

- le nombre quantique magnétique m_ℓ : il est lié à la quantification de la projection du vecteur moment cinétique orbital sur l'axe z pris comme référence. Les valeurs permises pour m_ℓ sont conditionnées par la relation suivante

$$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

Le nombre quantique magnétique définit l'orientation d'une orbitale par rapport aux autres orbitales.

Ainsi à chaque orbitale atomique, notée $\varphi_{n,\ell,m}$, correspond un ensemble de 3 nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ . Pour illustrer une orbitale atomique, les chimistes utilisent la notion

de case quantique représentée par un carré (). Par ailleurs, à une sous-couche de type ns correspond une seule orbitale. On parle de sous-couche simple. Pour les sous-couches de type np, nd et nf, qualifiées de sous-couches multiples, on a respectivement 3, 5 et 7 orbitales.

Exercice 1.1

Etablir l'expression donnant le nombre de valeurs que peut prendre le nombre quantique magnétique m_ℓ en fonction de ℓ .

Corrigé 1.1

Sachant que les valeurs du nombre magnétique obéissent à la relation suivante $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, le nombre de valeurs que peut prendre m_ℓ est égal à $2\ell + 1$.

- le nombre magnétique de spin m_s

Les trois nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ nécessaires pour décrire une orbitale ne suffisent pas à décrire totalement le ou les électrons "occupant" cette orbitale. La description complète de l'électron nécessite l'introduction d'un quatrième nombre quantique qualifié de nombre quantique de spin de symbole m_s . Il correspond à la quantification du moment cinétique intrinsèque de l'électron. Pour l'électron, on a

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

1.4 Diagramme d'énergie électronique. Configuration électronique

1.4.1 L'atome d'hydrogène et les hydrogénéoïdes

Un hydrogénéoïde est un cation formé d'un noyau et d'un seul électron. A titre d'exemple, on peut citer He^+ et Li^{2+} . Pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénéoïdes, le modèle quantique montre que l'énergie E_n de l'électron ne dépend que du nombre quantique principal n , qualifié fréquemment de niveau. E_n a pour expression

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2}$$

où

e et m désignent respectivement la charge électrique et la masse de l'électron,

ε_0 est la permittivité du vide

h la constante de Planck et

Z le numéro atomique de l'atome considéré.

L'application numérique donne

$$E_n = -2,178 \cdot 10^{-18} \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ en J} \quad \text{ou} \quad E_n = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ en eV}$$

Le niveau le plus bas que peut occuper l'électron correspond à $n=1$ et définit l'état fondamental. Les niveaux supérieurs constituent des états excités. Enfin, on observe que pour $n \rightarrow \infty$, l'énergie s'annule $E_\infty \rightarrow 0$. Cela veut dire qu'aucune action n'est exercée par le noyau sur l'électron; autrement dit, l'électron est libre. Par convention, l'énergie correspondant à cet état est prise comme origine.

Pour l'atome d'hydrogène, on a $Z=1$ et $E_1 = -2,178 \cdot 10^{-18}$ J ou $E_1 = -13,6$ eV . Pour $n \rightarrow \infty$, on parle d'ionisation de l'atome d'hydrogène correspondant à la réaction



Le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène est représenté sur la figure 1.4 à partir des valeurs d'énergies E_n figurant dans le tableau 1.3.

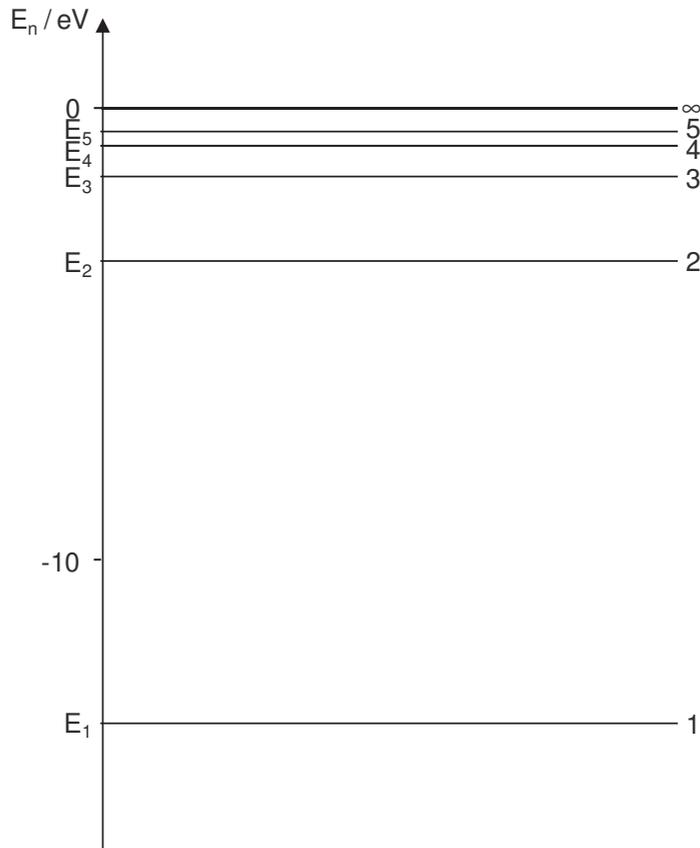


Figure 1.4 : Diagramme d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène

Tableau 1.3 : Energie des niveaux électroniques dans l'atome d'hydrogène

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ... | ∞ |
|-------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----|----------|
| E_n / J | $-2,178 \cdot 10^{-18}$ | $-5,45 \cdot 10^{-19}$ | $-2,42 \cdot 10^{-19}$ | $-1,36 \cdot 10^{-19}$ | $-8,71 \cdot 10^{-20}$ | | 0 |
| E_n / eV | -13,6 | -3,4 | -1,51 | -0,85 | -0,54 | | 0 |

Elle montre clairement la quantification de l'énergie, la différence entre les niveaux successifs diminuant avec la valeur de n. Après ionisation, l'énergie excédentaire de l'électron libre est purement cinétique.

Les familles d'orbitales de même valeur de n ($n > 1$) ont la même énergie. On parle de dégénérescence. Ainsi, pour $n=2$, l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p, que l'on distingue en écrivant $2p_x, 2p_y, 2p_z$, ont toutes une même énergie, égale à -3,4 eV.

Le modèle quantique permet de retrouver tous les spectres d'émission décrits au paragraphe 1.2. Prenons à titre d'exemple la raie de la série de Balmer correspondant

au passage de $n_2=3$ à $n_1=2$. En utilisant la constante de Rydberg déterminée expérimentalement, la longueur d'onde correspondant au rayonnement émis est égale à

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

L'application numérique donne

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

soit

$$\lambda = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm}$$

Le modèle quantique permet d'écrire, en prenant l'énergie séparant les niveaux 2 et 3

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -2,178 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 3,025 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

En écrivant $\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{3 \rightarrow 2}}$, on obtient

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{3,025 \cdot 10^{-19}} = 657 \text{ nm}$$

On observe que les résultats du modèle quantique sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. L'ensemble du spectre a été ainsi expliqué.

La figure 1.5 donne l'exemple d'un diagramme d'énergie électronique correspondant à l'hydrogénoïde Li^{2+} tracé à partir des données du tableau 1.4 avec $n=1-4$.

Tableau 1.4 : Energie des niveaux électroniques dans l'atome d'hydrogène

| | | | | | | |
|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----|----------|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | ... | ∞ |
| E_n / J | $-19,6 \cdot 10^{-17}$ | $-4,9 \cdot 10^{-17}$ | $-2,18 \cdot 10^{-17}$ | $-1,23 \cdot 10^{-17}$ | | 0 |
| E_n / eV | -122,4 | -30,6 | -13,6 | -7,65 | | 0 |

Dans ce cas, l'expression de l'énergie s'écrit

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

avec $Z=3$. On remarque que, en comparaison avec l'hydrogène, l'électron est soumis à une attraction plus importante à cause de la charge plus élevée du noyau. Les valeurs des énergies des niveaux électroniques figurent dans le tableau 1.4. Il faut fournir une énergie d'au moins 122,4 eV pour arracher l'électron de l'hydrogénoïde Li^{2+} alors que 13,6 suffisent pour ioniser l'atome d'hydrogène.