

Structure électronique de l'atome

QUANTIFICATION DE L'ÉNERGIE DANS L'ATOME

L'atome est formé d'un noyau chargé positivement et d'un nuage d'électrons chargés négativement. Il y a interaction entre les particules ; le système formé possède une énergie W_0 .

Si, à la suite d'un apport extérieur, l'énergie de l'atome augmente, on dit que l'atome se trouve dans un *état excité*. Cet état est instable, c'est-à-dire que sa durée d'existence est brève : l'atome excité revient à l'état stable d'énergie la plus basse, appelé *état fondamental*. La majeure partie de l'énergie reçue au cours de l'excitation, sera réémise par exemple sous forme de radiation lumineuse. La fréquence de cette radiation est liée à l'énergie fournie par le système revenant dans un état plus stable, par la relation d'Einstein :

$$W - W_0 = h \cdot \nu$$

où ν est la fréquence de la radiation émise, exprimée s^{-1} , h la constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ joule.s, W l'énergie de l'atome dans l'état excité, et W_0 l'énergie de l'atome dans l'état fondamental.

L'énergie d'un atome ou d'un système de particules ne peut varier de façon continue. Chaque variation énergétique est définie ; elle correspond à la différence entre les énergies des deux états du système.

Rappelons que, si ν est la fréquence d'une radiation, λ la longueur d'onde, σ le nombre d'onde et c la vitesse de la lumière, on a :

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

Pour un atome possédant un ou plusieurs électrons, on observe, lors du retour à l'état stable, plusieurs radiations de fréquence $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$. Cet ensemble de radiations monochromatiques est analysé par un appareil dispersif (prisme, réseau...) qui fournit un spectre composé de chacune des raies monochromatiques émises. Ce spectre de raies s'explique par l'existence de niveaux d'énergie bien définis : c'est la *quantification de l'énergie du système*.

L'augmentation de l'énergie peut être interprétée par l'excitation d'un des électrons du nuage électronique. La quantification de l'énergie conduit à attribuer aux électrons divers niveaux d'énergie dans l'atome.

Plus l'électron est excité, plus l'énergie du niveau qu'il occupe alors est élevée : ceci correspond à un électron de moins en moins lié.

REPRÉSENTATION DE L'ÉLECTRON DANS L'ATOME

Notion de fonction d'onde

En 1924, Louis de Broglie associa à toute particule en mouvement une onde telle que :

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

où λ est la longueur d'onde de l'onde associée à la particule, h la constante de Planck, m la masse de la particule en mouvement, v sa vitesse ; $p = mv$ est la quantité de mouvement de la particule.

Cette onde a les caractéristiques mathématiques d'un mouvement périodique ; elle n'a aucune réalité physique et, en particulier, elle ne transporte aucune énergie. La théorie ondulatoire est l'étude des particules représentées par une telle onde.

Louis de Broglie a fait remarquer que les deux aspects ondulatoire et corpusculaire n'entrent jamais en conflit : quand l'un s'affirme, l'autre s'estompe. On a pu dire qu'il s'agissait de deux projections d'une même réalité sur deux plans de pensée différents. En fait, nous ne possédons pas de théorie mathématique parfaite qui puisse s'appliquer à une particule en mouvement, nous devons utiliser tantôt la mécanique ondulatoire, tantôt la mécanique classique pour en décrire le comportement selon la masse de la particule étudiée.

On ne peut prédire avec certitude, pour les particules élémentaires, en quel point de l'espace elles vont se manifester lorsqu'on cherche à les détecter.

On ne peut donner que la probabilité d'un tel événement ; l'onde associée à une particule est telle que le carré du module de son amplitude est proportionnel, en chaque point de l'espace, à la probabilité de présence de cette particule en ce point. On doit donc abandonner la notion de trajectoire car il n'est pas possible de déterminer à la fois la vitesse et la position d'un objet à l'échelle atomique.

La mécanique classique considère qu'il est toujours possible de déterminer simultanément à tout instant, les grandeurs caractéristiques d'un système (position, vitesse, énergie cinétique...). On détient alors les atomes et les

molécules de façon plus abstraite, en utilisant surtout les notions de niveaux d'énergie, de fonctions d'onde, d'hamiltoniens... L'état d'un électron, à un certain instant, est caractérisé, en chaque point de l'espace, par une grandeur, parfois complexe : la fonction d'onde de la particule. L'évolution, au cours du temps, de cette fonction, est régie par une équation aux dérivées partielles, appelée équation de Schrödinger.

Ainsi, ce qu'il est possible de savoir sur l'état du mouvement d'une particule (par exemple d'un électron) se ramène à la connaissance d'une fonction mathématique des coordonnées de la particule et du temps :

$$\Psi = f(x, y, z, t)$$

où Ψ est l'amplitude de l'onde définie par de Broglie associée à l'électron. Le carré du module de Ψ est égal à la densité de probabilité de présence $P(x, y, z, t)$ de l'électron à un instant t , en un point de l'espace de coordonnées x, y, z :

$$P(x, y, z, t) = |\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$$

où Ψ^* est la fonction imaginaire conjuguée de Ψ .

Le plus souvent on suppose l'état de l'électron stationnaire, c'est-à-dire indépendant du temps ; le problème se ramène à la connaissance d'une fonction $\Phi = f(x, y, z)$ que nous allons étudier.

La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est évidemment égale à 1 ; la fonction Φ doit répondre à la condition dite de *normalisation* de la fonction soit :

$$\int P(x, y, z) d\tau = 1$$

$d\tau$ étant l'élément de volume : $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$

soit : $\iiint \Phi(x, y, z) \cdot \Phi^*(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz = 1$

que l'on écrit souvent sous la forme : $\int \Phi \cdot \Phi^* \cdot d\tau = 1$.

Cette fonction d'onde Φ permet également d'évaluer la dispersion des valeurs possibles de la vitesse de l'électron. Si la dispersion sur la position est de plus en plus faible, la dispersion sur la vitesse devient de plus en plus grande. Ceci nous interdit d'attribuer à l'électron une position et une vitesse simultanément bien définie.

L'équation de Schrödinger

Il s'agit d'une équation différentielle dont la résolution fournit les valeurs des énergies permises pour le système électron-noyau. L'expression de ces énergies est obtenue en posant certaines conditions mathématiques nécessaires à la détermination de solutions satisfaisantes.

La détermination donc de ces états énergétiques nécessite l'introduction de la notion de quatre *nombres quantiques* :

1. Nombre quantique principal

Il indique le niveau énergétique global de l'électron.

$$E_n = \frac{m \cdot e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

où m : masse de l'électron

e : charge de l'électron

ϵ_0 : constante diélectrique

h : constante de Planck

Le nombre total d'électrons qui peuvent être contenus dans le même état énergétique (couche énergétique) est donné par l'expression $2n^2$ pour $n = 1$ la première couche appelée K contient 2 électrons pour $n = 2$ la deuxième couche appelée L contient 8 électrons pour $n = 3$

2. Nombre quantique azimuthal l

C'est un nombre entier positif ou nul inférieur à n

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

3. Nombre quantique magnétique m

C'est un nombre entier variant de $-l$ à $+l$

$$-l < m < +l$$

Pour une valeur donnée de n , c.-à-d. de l'énergie, il existe n valeurs possibles de l et à chaque valeur de l correspondent $(2l+1)$ valeurs de m . Il existe donc $n(2l+1)$ fonctions d'onde de même énergie E_n correspondant à $n(2l+1)$ états dégénérés.

À chaque état du système, c'est-à-dire pour chaque jeu de nombres (n, l, m) , correspond une fonction d'onde $\Phi_{nlm}(x, y, z)$, appelée *orbitale atomique*. Cette fonction définit la distribution spatiale de l'électron autour du noyau.

La fonction d'espace Φ s'exprime à l'aide des trois coordonnées x, y, z , de l'électron :

$$\Phi = f(x, y, z).$$

Il n'est pas possible de représenter la fonction Φ ou son carré Φ^2 , égal à la densité de probabilité de présence dans un espace à trois dimensions, aussi représente-t-on arbitrairement les orbitales par des volumes ainsi définis : on détermine la surface en chaque point de laquelle la densité de probabilité de présence de l'électron est faible (par exemple 0,01) et supérieure à sa valeur en tout point extérieur au volume ainsi défini. Cette surface enveloppe un volume correspondant à une probabilité de présence de l'électron d'au moins 0,95. Les volumes ainsi définis sont, en bonne approximation, le domaine de présence autour du noyau de l'électron dans l'état considéré.

4. Le spin de l'électron

L'expérience a montré que la connaissance de Φ était insuffisante pour rendre compte de certaines propriétés observées telles que le dédoublement des raies d'absorption des alcalins (existence du doublet du sodium). Goudsmit introduisit en 1925 l'idée d'un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même : le spin de l'électron.

La fonction d'onde d'un électron : en première approximation, c'est le produit de la fonction d'espace Φ et d'une fonction de spin. Chaque électron peut avoir deux fonctions de spin : α ou β ; schématiquement, l'électron tourne sur lui-même dans un certain sens ou dans le sens opposé. Les fonctions α et β correspondent respectivement, dans un système d'unités convenable, aux nombres quantiques de spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Description des orbitales atomiques

Le nombre quantique principal n détermine l'énergie de l'état considéré ; les nombres quantiques l et m déterminent pour cet état la géométrie du nuage électronique autour du noyau.

À $l = 0$ correspond une orbitale du type s dont la distribution électronique est sphérique autour du noyau. Il y a des orbitales $1s, 2s, 3s\dots$, correspondant à $n = 1, 2, 3, \dots$, on les représente par des sphères centrées sur le noyau.

Lorsque n augmente, le rayon de l'orbitale, c'est-à-dire la distance moyenne de l'électron au noyau, augmente.

À $l = 1$ correspondent trois orbitales p ($m = -1, m = 0$ et $m = +1$). Les fonctions réelles équivalentes sont habituellement représentées par

des volumes définis comme précédemment ; ces volumes sont constitués de deux lobes symétriques par rapport au noyau et dirigés le long des trois axes du trièdre de référence. On les repère ainsi : p_x, p_y et p_z . Il existe des orbitales $2p, 3p\dots$ pour $n = 2, 3 \dots$

À $l = 2$ correspondent cinq orbitales de type d ($m = -2, -1, 0, +1, +2$). Les représentations des fonctions réelles ont des orientations bien définies.

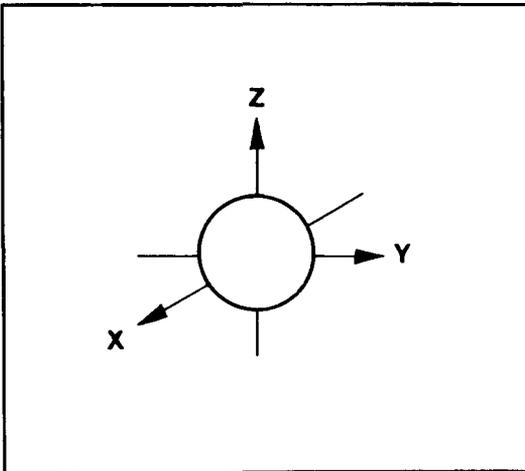


Fig. 1. Représentation d'une orbitale s .

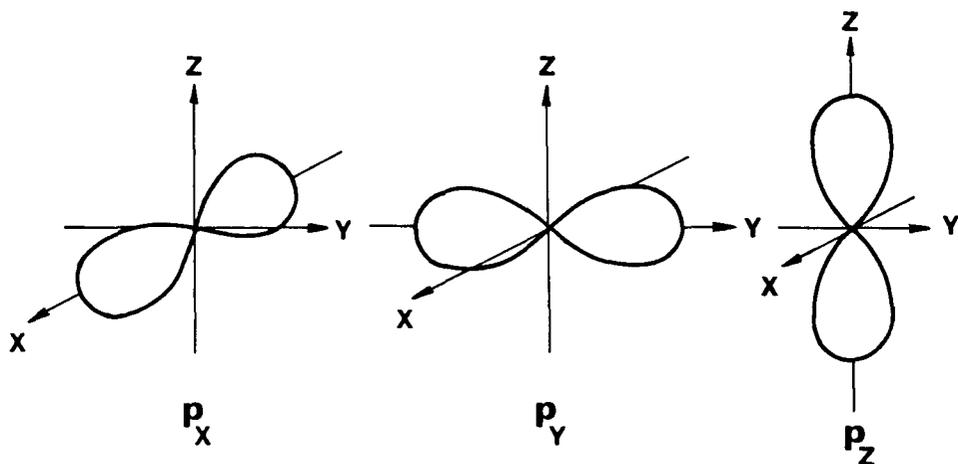


Fig. 2. Représentation des trois orbitales p (à l'aide de la fonction $\Phi^2(x,y,z)$).

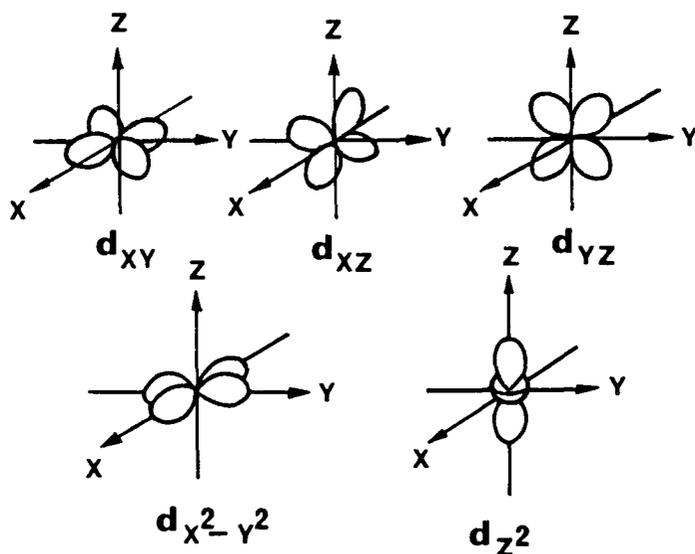


Fig. 3. Représentation des cinq orbitales d (à l'aide de la fonction $\Phi^2(x,y,z)$).

Configuration électronique des atomes

Il est maintenant possible de décrire la configuration électronique fondamentale des éléments de la classification périodique. L'étude des spectres des atomes à plusieurs électrons a montré que l'énergie des niveaux électroniques dépend des nombres quantiques n et l .

La disposition des orbitales atomiques dans l'échelle des énergies montre que le remplissage des niveaux par les électrons de l'atome doit se faire, pour

l'état fondamental, dans l'ordre des valeurs croissantes du nombre quantique n et, pour une valeur de n donnée, suivant les valeurs croissantes de l ; ceci se fait en respectant le principe de Pauli et les règles de Hund :

a. Principe d'exclusion de Pauli

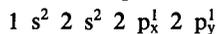
Lorsque deux électrons ont les trois nombres quantiques n , l et m (qui définissent la fonction d'onde d'espace, c'est-à-dire l'orbitale atomique) identiques, il est nécessaire que leurs nombres quantiques de spin soient différents. Ainsi, une orbitale atomique pourra contenir deux électrons, à la condition que les fonctions d'onde de spin de ces électrons soient différentes ; on dit que de tels électrons sont couplés et que leurs spins sont opposés au antiparallèles ; ils constituent un doublet électronique qui sature le niveau électronique correspondant.

b. Règles de Hund

Lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées (même valeur de n et l) sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des spins identiques (ou parallèles).

Voyons quelques exemples :

- l'hydrogène ne possède qu'un seul électron qui occupe l'orbitale $1s$; on écrit sa configuration électronique $1s^1$;
- l'hélium a 2 électrons qui se placent sur une orbitale $1s$ avec des spins antiparallèles ; la configuration sera $1s^2$;
- le lithium a 3 électrons : 2 saturent l'orbitale $1s$, 1 se place sur l'orbitale $2s$; on écrit : $1s^2 2s^1$;
- pour le carbone (6 électrons) on a : $1s^2 2s^2 2p^2$. La règle de Hund précise que les 2 électrons $2p$ se trouvent sur 2 orbitales p différentes ; on peut écrire :



pour le calcium (20 électrons) nous avons :

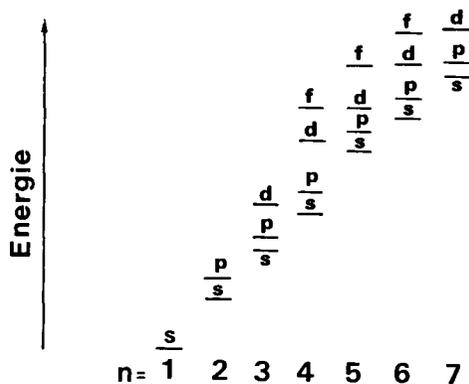
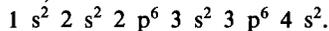
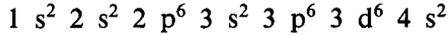


Fig. 4. Diagramme des énergies relatives des orbitales atomiques.

On s'aperçoit, lorsque le nombre d'électrons augmente, que l'orbitale $3d$ a une énergie supérieure à l'orbitale $4s$; l'orbitale $4s$ sera donc occupée avant l'orbitale $3d$. De même l'orbitale $5s$ sera occupée avant l'orbitale $4d$ et l'orbitale $4f$ sera occupée avant l'orbitale $5d$.

Ainsi la configuration électronique du fer est :



que l'on représente souvent par des « cases quantiques » ; chacune d'elle correspond à une valeur différente des trois nombres quantiques, n , l , m . Les fonctions de spin des électrons y sont représentées par des flèches de sens contraires.

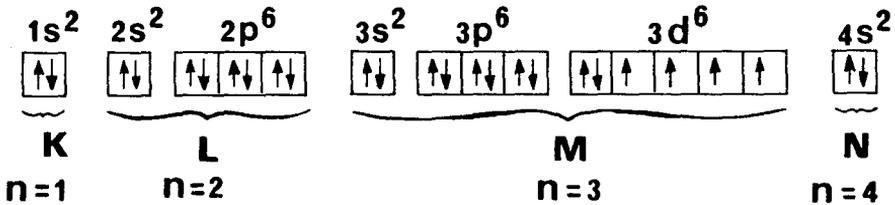


Fig. 5. Représentation de l'atome de fer

Les électrons placés sur la dernière couche sont appelés *électrons de valence*. Ces électrons sont les responsables des propriétés chimiques et optiques caractéristiques de tout atome.

Comportement de l'atome sous un rayonnement électromagnétique

Cette partie de l'exposé sera consacrée à l'étude de l'absorption du rayonnement par les substances colorées dans les domaines UV, visible et IR (cf. aussi chapitre « La physique des couches picturales »).

Comme il a déjà été signalé ci-dessus, les électrons de valence sont responsables des propriétés optiques de l'atome.

L'atome se trouvant en état fondamental possède l'énergie la plus basse, W_0 .

À la suite d'un rapport d'énergie tel qu'un rayonnement électromagnétique, les électrons de valence absorbent une quantité d'énergie d'une longueur d'onde déterminée ce qui fait que l'atome passe ainsi dans un état énergétique excité W . Chaque variation énergétique est définie ; elle correspond à la différence entre les énergies des deux états du système :

$$W - W_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Le spectre de la lumière visible s'étend de 400 à 700 nanomètres (ou de 14250 - 25000 cm^{-1}).

La couleur d'une substance se détermine suivant le spectre d'absorption qu'elle présente dans le domaine visible. La couleur observée (qui correspond à une longueur d'onde d'une source d'émission) est composée de toutes les couleurs qui ne sont pas absorbées.

Si le spectre d'absorption présente une seule région (bande) d'absorption et que cette région s'étend de l'UV à l'IR, la couleur observée est celle présentée au tableau ci-dessus.

L'identité de la couleur observée dépend des limites du domaine d'extension de la région d'absorption.

Certaines couleurs, comme p.ex. le vert intense, sont observées uniquement dans le cas où le spectre d'absorption présente au moins deux régions d'absorption.

Deux possibilités d'excitation sont ici envisagées :

1. Spectre d'absorption dû au transfert de charge.
2. Spectre d'absorption dû à la transition d-d.

1. Spectre d'absorption dû au transfert de charge

Dans ce cas l'énergie absorbée est utilisée pour le transfert d'un électron appartenant à une orbitale d'un ion négatif (ligand) à une autre d'un ion métallique.

Le taux d'énergie exigée est élevé — surtout dans le cas des ions métalliques dont les orbitales s, p et d sont déjà pleines — la région d'absorption se limitant donc au domaine de l'UV.

Le tableau 1 présente les régions d'absorption dues au transfert de charge pour certaines substances ioniques. Dans le cas présent comme espèces ioniques sont considérés les oxydes, les hydroxydes et les sels sous forme cristalline.

TABLEAU 1. BANDES D'ABSORPTION DUES AU TRANSFERT DE CHARGE DE CERTAINES HALOGÉNURES ET OXYDES MÉTALLIQUES

Species	15	Visible			25	$\mu.v.$
		17.5	20	22.5		
(Frequency $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)						
Ag ⁺		O ²⁻			I ⁻ Br ⁻ Cl ⁻	
Cu ⁺			O ²⁻			I ⁻ Br ⁻ Cl ⁻
Pb ²⁺				O ²⁻ I ⁻		Br ⁻ Cl ⁻
Co ²⁺ (17.1)			Br ⁻			Cl ⁻ O ²⁻
Zn ²⁺ (18.0)						O ²⁻ I ⁻ Br ⁻ Cl ⁻
Ni ²⁺ (18.2)			Br ⁻			Cl ⁻ O ²⁻
Cu ²⁺ (20.3)	O ²⁻ Br ⁻		Cl ⁻			

Quant aux oxydes, l'énergie absorbée due au transfert de charge est inférieure à celle des sels de chlorures, bromures et iodures à l'exception du cas des Co^{2+} et Ni^{2+} .

La valeur de la longueur d'onde caractéristique de l'absorption des espèces présentées au tableau ci-dessus se déplace du domaine IR vers celui de l'UV suivant la polarisabilité de l'ion négatif et l'influence polarisante de l'ion métallique.

L'influence de l'ion métallique sur l'énergie de transfert de charge exigée est directement liée au potentiel Red/Ox de celui-ci ; la bande du spectre due au transfert de charge se déplace vers les valeurs de la longueur d'onde les plus élevées au fur et à mesure que la capacité oxydante augmente.

La structure cristalline influence enfin la position de la bande d'absorption. Des oxydes p. ex. qui existent sous deux ou plusieurs formes de réseaux cristallins présentent des couleurs différentes (le jaune et le rouge oxyde de plomb).

2. Spectre d'absorption dû à la transition d-d

Il s'agit d'une absorption d'énergie qui conduit à la transition d'un électron appartenant à une orbitale d'une énergie basse à une autre d'une énergie plus élevée. Cette transition concerne surtout les électrons de cinq orbitales d : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , (appelées t_{2g}), et $d_{x^2 - y^2}$, d_{z^2} (appelées e_g) du fait qu'ils se trouvent à des niveaux énergétiques tels qu'ils absorbent de l'énergie dans le domaine du visible à l'infrarouge.

Quand un ion métallique se trouve dans le champ d'un ligand, les cinq orbitales se différencient entre elles, sous son influence, à deux niveaux énergétiques séparés ; les électrons d'orbitales t_{2g} se comportent d'une manière différente de ceux d'orbitales e_g , leur stabilité énergétique étant fonction de l'intensité du champ du ligand, de leur configuration relative et de leur polarisabilité.

Le taux d'énergie exigé pour la transition d-d est moins élevé que celui du transfert de charge, les bandes d'absorption dans le premier cas se limitant dans le domaine du visible à l'infrarouge, alors que celles se référant au transfert de charge s'étendent de l'UV jusqu'au bleu.

Il faut également noter que la quantité de l'énergie absorbée correspond exactement à la différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. Le tableau 2 présente quelques différences des valeurs d'énergie concernant des champs correspondant aux ligands Br^- , Cl^- , OH^- , H_2O et NH_3 .

TABLEAU 2.

	Br^-	Cl^-	OH^-	H_2O	NH_3
Cu^{2+}	—	—	13.7	12.5	15.1
Co^{2+}	6.3	7.0	8.3	9.3	10.1
Ni^{2+}	6.8	7.2	8.6	8.5	10.8
Cr^{3+}	—	13.6	—	17.4	21.6

La figure 6 a et b présente les spectres d'absorption de l'ion Cu^{2+} coordonné avec les ligands H_2O , NH_3 , OH^- et F^- .

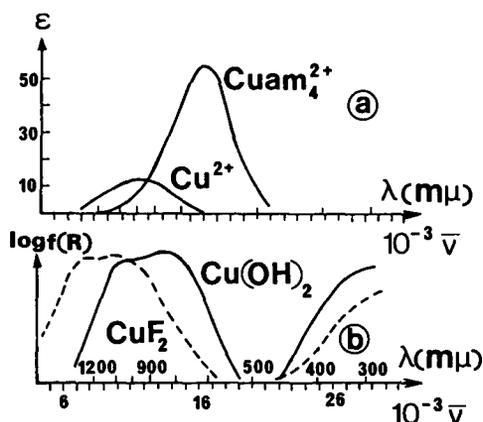


Fig. 6.

Nous constatons que (Fig. 6a) la bande d'absorption relative à l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ due à la transition d-d est déplacée vers le domaine visible (jaune) comparativement à celle de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui se situe dans le domaine infrarouge ; ceci est en accord également avec les valeurs de différence d'énergie correspondant à ces deux ligands.

Dans la figure 6b nous observons la même chose pour les ions OH^- et F^- . Notons toutefois d'une part la présence des bandes d'absorption d'énergie due au transfert de charge dans le domaine UV et d'autre part l'existence de deux maxima dûs aux différentes configurations relatives aux anions OH^- et F^- .

Dr. Yannis CHRYSSOULAKIS

Professeur Associé

Laboratoire de Chimie Physique

École Polytechnique d'Athènes

42 Rue Patission

106 82 Athènes - Grèce

BIBLIOGRAPHIE

1. SUARD, M., PRAUD, B. et PRAUD, L., 1975, *Éléments de chimie générale*, Paris, Flammarion.
2. PATTERSON, D., 1967, *Pigments. An Introduction to Their Physical Chemistry*, Elsevier Pub. Co. Ltd. Amsterdam - Londres - New York.