

## Niveaux d'énergie dans les atomes Défaut quantique - Effet d'écran

par André GILLES,  
*Lycée Jean-Lurçat, Martigue.*

### I. L'ATOME D'HYDROGENE ET LES IONS HYDROGENOIDES.

L'étude des spectres montre bien que l'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est quantifiée par la relation :

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2} = -\frac{13,595}{n^2} \text{ eV}, \quad n \in \mathbf{N}^* \quad (1)$$

et pour un ion hydrogénoïde (un noyau portant  $Z$  charges positives et un seul électron autour) :

$$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}. \quad (2)$$

Cette expression donne d'excellents résultats (pour  $n = 1$ ) comme on peut le voir sur le tableau suivant :

| Z  | Elément | Processus d'ionisation        | Energie d'ionisation |          |
|----|---------|-------------------------------|----------------------|----------|
|    |         |                               | expérimentale        | calculée |
| 1  | H       | $H \rightarrow H^+$           | 13,595               |          |
| 2  | He      | $He^+ \rightarrow He^{2+}$    | 54,14                | 54,38    |
| 3  | Li      | $Li^{2+} \rightarrow Li^{3+}$ | 121,84               | 122,36   |
| 4  | Be      | $Be^{3+} \rightarrow Be^{4+}$ | 216,63               | 217,52   |
| 5  | B       | $B^{4+} \rightarrow B^{5+}$   | 338,5                | 339,88   |
| 6  | C       | $C^{5+} \rightarrow C^{6+}$   | 487,55               | 489,42   |
| 7  | N       | $N^{6+} \rightarrow N^{7+}$   | 663                  | 666,16   |
| 8  | O       | $O^{7+} \rightarrow O^{8+}$   | 867                  | 870,08   |
| 9  | F       | $F^{8+} \rightarrow F^{9+}$   | 1 098                | 1 101,20 |
| 10 | Ne      | $Ne^{9+} \rightarrow Ne^{10}$ | 1 355,5              | 1 359,50 |

(d'après G. PANNETIER : *Chimie - Physique générale*, Masson, p. 267).

Bien que les commentaires du programme nous restreignent à l'atome d'hydrogène, il est possible de signaler à nos élèves que le niveau K ( $n = 1$ ) « s'enfonce » très vite lorsque la charge nucléaire augmente.

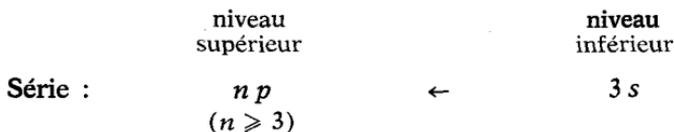
## II. LES ATOMES POLYELECTRONIQUES.

La présence de plusieurs électrons complique le problème : l'énergie d'un niveau électronique n'est pas due exclusivement à l'interaction de l'électron considéré et du noyau mais également aux actions des autres électrons. Nous allons distinguer les orbitales externes des orbitales internes correspondant d'ailleurs à des domaines différents en spectroscopie optique.

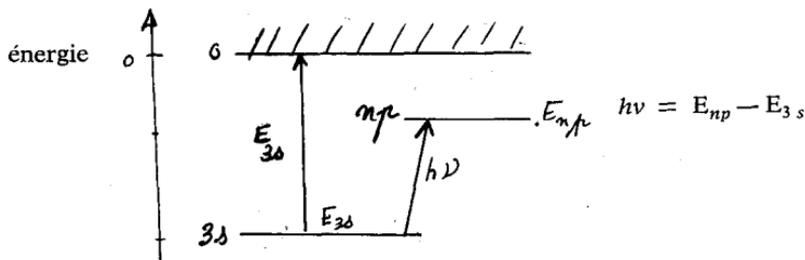
### II.1. Les orbitales externes.

L'étude des spectres conduit comme pour l'hydrogène aux énergies des différents niveaux. On sait qu'elles ne dépendent plus seulement du nombre quantique principal  $n$  mais aussi du nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$ ;  $l$  est entier ou nul. Selon la valeur de  $l$  (0, 1, 2, 3,...) l'orbitale est appelée  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,...

Les raies des spectres sont groupées en séries comme pour l'hydrogène. Dans une même série, on classe toutes les raies partant du même niveau inférieur ; exemple (Na) :



On obtient l'énergie du niveau  $np$  par différence entre l'énergie d'ionisation du niveau  $3s$ ,  $|E_{3s}|$ , et l'énergie de la transition  $np \leftarrow 3s$  :



L'orbitale ( $n, p$ ) et plus généralement l'orbitale atteinte caractérisée par le couple de nombres ( $n, l$ ) est une orbitale externe ; l'expérience montre que son énergie suit une relation empirique du type :

$$E_{n,l} = -\frac{R_H}{(n-d)^2} \quad (3)$$

où  $d$  est un facteur correctif appelé défaut quantique dépendant de  $l$  et non de  $n$ . Il est assez souvent petit devant  $n$  pour que :

$$E_{n,l} \simeq -\frac{R_H}{n^2} \left( 1 + \frac{2d}{n} \right) \quad (4)$$

Les orbitales de même nombre quantique azimutal  $l$ , mais de  $n$  croissant, correspondent à des maxima de densité de probabilité de présence de l'électron de plus en plus loin du noyau ; on va donc peu à peu se rapprocher de la forme de l'hydrogène :

(Noyau  $Z+$ ,  $(Z-1)$  électrons), 1 seul électron très externe  
 = 1 seule charge +

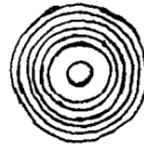
Le défaut quantique  $d$  ne change pas, mais le terme correctif  $\frac{d}{n}$  dans (4) s'atténue rapidement.

Les orbitales très externes ont des énergies du type

$$E_{n,l} = -\frac{R_H}{n^2}$$

Les surfaces d'isodensité de probabilité de présence de l'électron des orbitales de même  $n$  mais de  $l$  distincts sont différentes :

$l = 0$ , orbitale  $s$  surface d'isodensité :



$l = 1$ , orbitale  $p$  surface d'isodensité :



Un électron  $p$  a une densité de probabilité de présence nulle au noyau, ce qui n'est pas le cas d'un électron  $s$ . Un électron  $p$  n'est pas aussi pénétrant qu'un électron  $s$  et le défaut quantique décroît quand  $l$  augmente.

|              |              |            |         |
|--------------|--------------|------------|---------|
| Exemple Na : | de 3 s à 7 s | $d = 1,35$ | $l = 0$ |
|              | de 3 p à 6 p | 0,86       | 1       |
|              | de 3 d à 6 d | 0,01       | 2       |
|              | de 4 f à 6 f | 0,001      | 3       |
|              | 5 g          | 0,000 00   | 4       |

Lorsque  $Z$  croît, une orbitale  $(n, l)$  est de plus en plus interne et le défaut quantique  $d$  augmente.

|         |        |            |         |       |            |
|---------|--------|------------|---------|-------|------------|
| $l = 1$ |        |            | $l = 0$ |       |            |
| Na      | Z = 11 | $d = 0,86$ | Li      | Z = 3 | $d = 0,43$ |
| K       | 19     | 1,73       | Na      | 11    | 1,35       |
| Rb      | 37     | 2,68       | K       | 19    | 2,20       |

$d$  croît pratiquement de 1 à chaque ligne de la classification. Ceci explique que les énergies d'ionisation ne varient pas beaucoup pour les alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs.

|                  |                                     |                                     |                                     |                        |                        |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
|                  | Li                                  | Na                                  | K                                   | Rb                     | Cs                     |
|                  | $\infty \leftarrow 2s$              | $\infty \leftarrow 3s$              | $\infty \leftarrow 4s$              | $\infty \leftarrow 5s$ | $\infty \leftarrow 6s$ |
| Energie exp (eV) | 5,37                                | 5,12                                | 4,32                                | 4,16                   | 3,88                   |
| calculée         | $\frac{13,56}{(2 - 0,43)^2} = 5,50$ | $\frac{13,56}{(3 - 1,35)^2} = 4,98$ | $\frac{13,56}{(4 - 2,20)^2} = 4,19$ | —                      | —                      |

Le défaut quantique apparaît comme un terme correctif empirique mais sa variation montre que *les niveaux qui se ressemblent* (quant aux énergies) *sont ceux qui ont, non pas le même nombre quantique principal  $n$ , mais le même numéro si on compte à partir de l'extérieur de l'atome.* Ce résultat sera très important lorsqu'on voudra former les orbitales moléculaires par combinaison des orbitales atomiques puisqu'on ne peut combiner que des orbitales d'énergies voisines.

## 11.2. Les orbitales internes.

L'étude des raies d'émission X a montré que la fréquence d'une des raies est liée au numéro atomique  $Z$  par la relation de Moseley (1913) :

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \beta) \quad (5)$$

où  $a$  et  $\beta$  sont des constantes qui ne dépendent que de la raie choisie et pas ou très peu de  $Z$ .  $\beta$  est appelée « constante d'écran » :



Calculons l'écran  $S$  subi par chaque électron et appelons  $Z^*$  la différence  $Z - S$  :

1  $s$  l'électron 1  $s$  ne subit d'écran que de la part de l'autre électron 1  $s$  :  $S = 0,35$ ,  $Z^* = 11 - 0,35 = 10,65$  ;

2  $s$ , 2  $p$  chaque électron 2  $s$  ou 2  $p$  subit l'écran des deux électrons 1  $s$  et des 7 autres électrons 2  $s$  et 2  $p$  :

$$S = 2 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 4,15, \quad Z^* = 11 - 4,15 = 6,85 ;$$

3  $s$   $S = 2 \times 1,00 + 8 \times 0,85 = 8,80$ ,  $Z^* = 2,20$ .

L'énergie de l'atome de sodium dans son état fondamental est donc :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Na}} &= R_H \sum_i \frac{Z^{*2}}{n_i^2} \\ &= -R_H \left( \frac{10,65^2}{1^2} \times 2 + \frac{6,85^2}{2^2} \times 8 + \frac{2,20^2}{3^2} \times 1 \right) \end{aligned}$$

$$\epsilon_{\text{Na}} = -321,4 R_H.$$

Insistons sur le fait que chaque terme de la somme ne peut pas être l'énergie de l'orbitale ( $n, l$ ) puisque l'écran varie au cours de l'ionisation.

Pour avoir l'énergie de l'électron 1  $s$ , nous allons calculer l'énergie de l'ion  $\text{Na}^+$  dans sa configuration excitée (1  $s$ ) (2  $s$ )<sup>2</sup> (2  $p$ )<sup>6</sup> (3  $s$ ) et la retrancher à la valeur précédente de  $\epsilon_{\text{Na}}$  :

$\text{Na}^+$

1  $s$   $S = 0$ ,  $Z^* = 11$

2  $s$ , 2  $p$   $S = 1 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 3,30$ ,  $Z^* = 7,70$

3  $s$   $S = 1 \times 1,00 + 8 \times 0,85 = 7,80$ ,  $Z^* = 3,20$

$$\epsilon_{\text{Na}^+} = -R_H \left( \frac{11^2}{1^2} + \frac{7,70^2}{2^2} \times 8 + \frac{3,20^2}{3^2} \times 1 \right)$$

$$= -240,7 R_H$$

$$E_{1s} = \epsilon_{\text{Na}} - \epsilon_{\text{Na}^+} = -80,7 R_H.$$

L'expérience donne  $-80,9 R_H$ .

On peut alors calculer  $\sigma_{1s}$  :

$$E_{1s} = -80,7 R_H = -R_H \frac{(Z - \sigma_{1s})^2}{1^2}$$

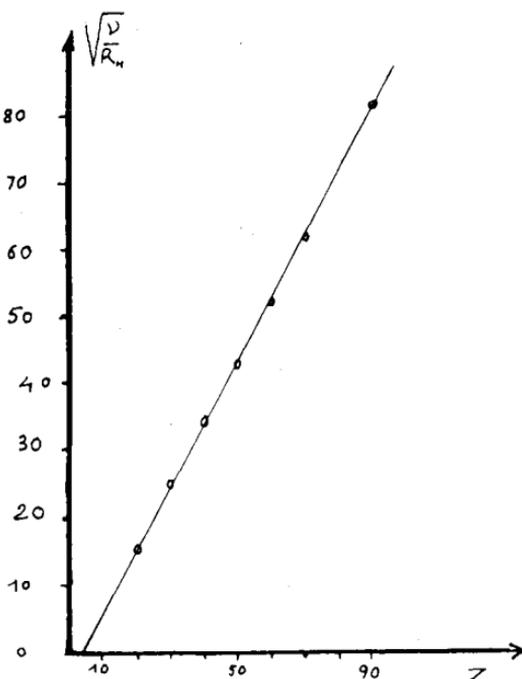
d'où  $\sigma_{1s} = 2,02$ ; on voit qu'elle est bien supérieure à  $S$  qui vaut  $0,35$  dans l'atome et  $0,00$  dans l'ion.

Pour avoir l'énergie des orbitales  $2s$  ou  $2p$ , on calcule l'énergie de l'ion  $N_{a^+}$  dans la configuration excitée  $(1s)^2 (2s, 2p)^7 (3s)$ ; on trouve :

$$\begin{aligned} \epsilon'_{N_{a^+}} &= -R_H \left( \frac{10,65^2}{1} \times 2 + \frac{7,20^2}{2^2} \times 7 + \frac{3,05^2}{3^2} \times 1 \right) \\ &= -318,6 R_H \end{aligned}$$

soit une énergie d'ionisation de  $2,8 R_H$  en accord presque total avec la valeur expérimentale  $2,79 R_H$  pour le  $2p$  alors que le  $2s$ , avec  $5,10 R_H$  est tout à fait différent. Le fait de traiter les électrons  $s$  et  $p$  comme identiques ne peut bien sûr pas rendre compte des différences expérimentales entre ces niveaux; différences qui s'atténuent avec la masse atomique croissante.

## II.2.2. RETOUR SUR LA LOI DE MOSELEY.



Rares sont les ouvrages généraux qui donnent des valeurs numériques pour  $a$  et  $\beta$ . G. PANNETIER, dans son ouvrage « Chimie-Physique générale », donne un graphe que nous reproduisons ici,

représentant  $\sqrt{\frac{\nu}{R_H}}$  en fonction de  $Z$  pour la raie  $K_{\alpha_1}$  correspondant à la transition d'un électron du niveau  $2 p_{3/2}$  au niveau  $2 s$  (l'indice  $3/2$  caractérise le nombre quantique interne  $j$ .)

$\nu$  et  $R_H$  sont exprimées dans la même unité.

La précision du graphe nous permet d'en tirer l'équation de la droite :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R_H}} \simeq 0,9 (Z - 3)$$

ou, mieux, en rendant à  $\nu$  et  $R_H$  leurs dimensions habituelles

$$\sqrt{\frac{h\nu}{R_H}} = 0,9 (Z - 3). \quad (6)$$

Nous allons établir cette relation numérique en faisant la différence des énergies des deux états impliqués dans le cas du sodium :

état excité supérieur :

$\text{Na}^+ : (1 s) (2 s)^2 (2 p)^6 (3 s)$

$$\frac{\varepsilon'}{R_H} = -Z^2 - \frac{(Z - 0,85 - 7 \times 0,35)^2}{2^2} \dots$$

$$\dots \times 8 - \frac{(Z - 1 - 8 \times 0,85)^2}{3^2}$$

état inférieur :

$\text{Na}^+ : (1 s)^2 (2 s)^2 (2 p)^5 (3 s)$

$$\frac{\varepsilon''}{R_H} = -(Z - 0,35)^2 \dots$$

$$\dots \times 2 - \frac{(Z - 2 \times 0,85 - 6 \times 0,35)^2}{2^2} \times 7 - \frac{(Z - 2 - 7 \times 0,85)^2}{3^2}$$

On remarque que les derniers termes dans chaque expression

ne diffèrent que très peu :  $\frac{(Z - 7,80)^2}{9}$  et  $\frac{(Z - 7,95)^2}{9}$ . Dans le

calcul de l'énergie de la transition, ces termes vont donc disparaître. Il en serait de même s'il y avait deux électrons  $2s$  et même des électrons  $3p$ ,  $4s$ ,  $3d$ , etc. Par conséquent, le calcul que nous avons entrepris est valable non seulement pour le sodium mais pour tous les éléments plus lourds ( $Z \geq 11$ ) :

$$\frac{h\nu}{R_H} = \frac{\epsilon' - \epsilon''}{R_H} = 0,75(Z^2 - 2Z + 5)$$

compte tenu du domaine de définition de  $Z$  ( $\geq 11$ ), cette relation peut être approchée par :

$$\frac{h\nu}{R_H} \simeq 0,75(Z - 2)^2,$$

soit encore :

$$\sqrt{\frac{h\nu}{R_H}} \simeq 0,87(Z - 2)$$

à rapprocher de la relation (6). L'accord est excellent sur la pente qui ne fait pas intervenir les constantes d'écran. L'ordonnée à l'origine, qui en dépend, est moins correcte, encore que sur le graphe elle soit délicate à déterminer.

### III. CONCLUSION.

S'il n'est pas question d'aller en terminale bien au-delà de l'atome d'hydrogène, toutefois il peut être tentant d'exposer rapidement à nos élèves les raisons qui ont poussé à adopter le numéro atomique  $Z$  comme la signature d'un élément. La loi de MOSELEY vient alors naturellement et l'explication qualitative des constantes  $a$  et  $\beta$  s'impose. Nous avons surtout voulu attirer l'attention sur le fait que l'écran varie lors de toute transition, ce qui interdit de relier  $\beta$  exclusivement à l'état de départ.

---