

Partie 4 du chapitre 4

01/06/2020

Atome à plusieurs électrons

- Rayon des orbitales, rayon atomique:
valeur approchée du rayon d'une orbitale:

$$r_n = \frac{n^2}{Z^*} a_0 \quad / \quad a_0: \text{rayon de Bohr} = 52,9 \text{ pm}$$

r_n dépend:

- de la charge effective Z^* ressentie par l'électron,
- du nombre quantique principal n associé à l'orbitale.

r_n correspondant à la distance pour laquelle la densité de probabilité radiale associée aux électrons les plus externes est maximale. Dans ce cas, l'orbitale est d'autant plus contractée (r_n petit) que Z^* est grand et n est petit. Dans un atome, le rayon des orbitales augmente lorsque l'on passe des orbitales internes aux orbitales externes

(1)

Exemple: phosphore ($Z = 15$)

$$r_{1s} = \frac{n^2}{Z_{1s}^*} a_0 = \frac{1^2}{14,69} \times 52,9 = 3,6 \text{ pm}$$

$$r_{2s} = \frac{n^2}{Z_{2s}^*} a_0 = \frac{2^2}{10,85} \times 52,9 = 19,6 \text{ pm}$$

$$r_{3s} = \frac{n^2}{Z_{3s}^*} a_0 = \frac{3^2}{4,18} \times 52,9 = 99,5 \text{ pm}$$

Il est clair que, le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que celui des orbitales de cœur.

Le rayon des orbitales de valence donne une estimation de la taille d'un atome \Rightarrow il représente la distance de ~~la~~ la plus probable pour les électrons les plus externes; on l'appelle rayon atomique.

(2)

• Le couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$

En 1925, Russell et Saunders ont proposé un modèle dit du couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ pour l'interprétation des états atomiques des atomes légers et moyennement lourds. Dans le cas d'un couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$, le moment cinétique \vec{L} de l'atome est la somme vectorielle des moments cinétiques orbitaux des différents électrons,

$$\vec{L} = \sum_{\text{électrons}(i)} \vec{L}_i$$

De même, le spin de l'atome est la somme vectorielle des spins de chaque électron,

$$\vec{S} = \sum_{\text{électrons}(i)} \vec{S}_i$$

Le moment angulaire total de l'atome est alors

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Les modules des trois vecteurs moment cinétiques sont

$$\text{quantifiés: } |\vec{L}|^2 = L(L+1)\hbar^2, \quad |\vec{S}|^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$|\vec{J}|^2 = J(J+1)\hbar^2$$

(3)

De même que leur composante sur z :

$$L_z = M_L \hbar,$$

$$S_z = M_S \hbar,$$

$$J_z = M_J \hbar$$

Les nombres quantiques de ces composantes sont reliés à ceux des électrons individuels par les règles

d'additions suivantes :

$$M_L = \sum_{\text{électrons } i} (m_{l_i})$$

$$M_S = \sum_{\text{électrons } i} (m_{s_i})$$

$$M_J = M_L + M_S$$

Connaissant M_L , M_S et M_J on peut trouver l , S

et J d'après les conditions,

$$M_L = l, l-1, \dots, -l$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

Les états excités :

Il est possible d'exciter un atome au-dessus de l'état fondamental. Lorsqu'il retourne, il émet un rayonnement avec un spectre de raies correspondant.

(4)

Les règles suivantes s'appliquent aux transitions:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{mais } J=0 \rightarrow J=0 \text{ n'est pas autorisé})$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

(mais si $\Delta J = 0$, $M_J = 0 \rightarrow M_J = 0$ n'est pas autorisé)

Ce sont des transitions électriques.

Exemple 1: pour 2 électrons (configuration excitée $1s3p$)

$$\Rightarrow \cdot l_1 = 0, l_2 = 1 \Rightarrow L = l_1 + l_2 = 1 \Rightarrow P$$

$$\cdot s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = s_1 + s_2 = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$$

$$\cdot J = |L - S|, \dots, L + S \Rightarrow$$

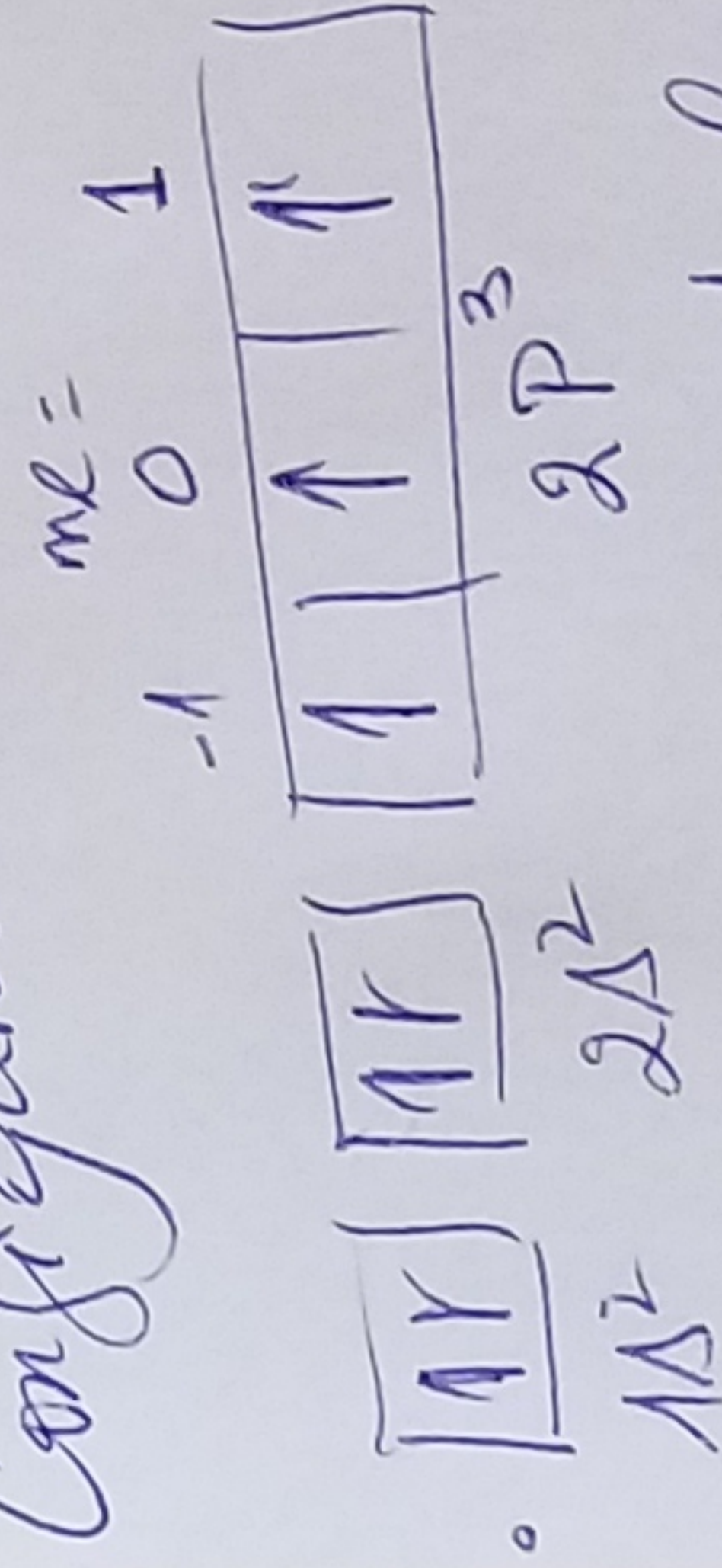
$^3P_{0,1,2}$

$J = 0, 1, 2 \Rightarrow$ terme spectraux:

$$N: 1s^2 2s^2 2p^3$$

Exemple 2: le cas de l'Azote: $N: 1s^2 2s^2 2p^3$

Configuration électrique fondamentale:



Les électrons s ont $l=0$ et des spins opposés

Les électrons p ont $l=1$ et des spins \uparrow

$$\Rightarrow M_S = \frac{3}{2}, M_L = 0 \Rightarrow S = \frac{3}{2}, L = 0$$

4S

terme spectral

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} -1 \\ 0 \\ 1 \end{array} \\ \begin{array}{c} \boxed{1r} \\ \boxed{1r} \\ \boxed{1r} \end{array} \end{array} \left| \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array} \right| \begin{array}{c} 2P^3 \\ 2P^3 \\ 2P^3 \end{array} \Rightarrow M_S = \frac{1}{2}, M_L = -2 \times 1 + 2 \\ = -1 \end{array}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{2}, L = 1$$

2P

terme spectral

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} -1 \\ 0 \\ 1 \end{array} \\ \begin{array}{c} \boxed{1r} \\ \boxed{1r} \\ \boxed{1r} \end{array} \end{array} \left| \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array} \right| \begin{array}{c} 2P^3 \\ 2P^3 \\ 2P^3 \end{array} \Rightarrow M_S = \frac{1}{2}, M_L = -2 \end{array}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{2}, L = 2$$

2D

terme spectral :

(6)