

TD n° 1 : Atomistique — Du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques

Objectifs de ce TD : Maîtriser l'intégralité du chapitre d'atomistique en une seule fiche robuste :

- Postulats de Bohr, niveaux d'énergie, absorption/émission.
- Raies spectrales, séries, raies limites supérieure et inférieure.
- Généralisation aux ions hydrogénoïdes.
- Modèle polyélectronique : règles de Slater, charge effective Z^* , constante d'écran σ .
- Évolution des propriétés atomiques dans le tableau périodique.

Données générales : $R_H = 1,097 \times 10^7/\text{m}$ | $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ | $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$ | $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ | $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ | $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ | $a_0 = 0,53 \text{ \AA} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ m}$

I. Le modèle de Bohr

1. Énoncer les trois postulats fondamentaux du modèle de Bohr appliqué à l'atome d'hydrogène.

2. **Démonstration guidée.**

(a) Écrire la condition de quantification de Bohr en utilisant la relation de de Broglie :

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{h}{m_e v}$$

En déduire l'expression de la vitesse v en fonction de r et n .

(b) Écrire l'égalité entre la force électrostatique de Coulomb et la force centripète :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

(c) En combinant les deux équations précédentes, déduire l'expression du rayon des orbites r_n en fonction de n , et montrer que :

$$r_n = n^2 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,53 \text{ \AA}$$

Indice : De la condition de de Broglie, tirer $v = \frac{nh}{2\pi m_e r}$. De l'égalité des forces, tirer $v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}$. Égaliser les deux expressions de v^2 .

3. En déduire que l'énergie totale de l'électron sur l'orbite n s'écrit :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Rappel : L'énergie totale est $E = E_c + E_p = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$.

4. Calculer numériquement E_1 , E_2 , E_3 , E_4 et E_∞ . Tracer schématiquement le diagramme des niveaux d'énergie en respectant les échelles relatives.

5. Définir l'énergie d'ionisation. Calculer sa valeur en eV et en J pour l'atome d'hydrogène à partir de l'état fondamental. Justifier le signe positif.

II. Généralisation aux ions hydrogénoïdes

Un ion hydrogénoïde est un système à un seul électron autour d'un noyau de charge $+Ze$.

1. Écrire les expressions généralisées de r_n et E_n pour un hydrogénoïde de numéro atomique Z :

$$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z} \quad E_n = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

2. Calculer l'énergie de l'état fondamental ($n = 1$) pour les ions He^+ ($Z = 2$) et Li^{2+} ($Z = 3$).
3. Calculer le rayon de la première orbite de Bohr pour He^+ . Comparer à celui de l'hydrogène et commenter physiquement la contraction observée.
4. Calculer l'énergie d'ionisation de Li^{2+} . Pourquoi les hydrogénoïdes sont-ils plus difficiles à ioniser que l'atome d'hydrogène ?

III. Transitions électroniques et séries spectrales

1. Rappeler la formule de Rydberg-Ritz donnant le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ d'une radiation émise lors d'une transition $n_i \rightarrow n_f$ (avec $n_i > n_f$) :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Pour un hydrogénoïde de charge Z : $\tilde{\nu} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

Attention : On utilise ici $\tilde{\nu}$ (nu tilde) pour le nombre d'onde, afin d'éviter toute confusion avec la constante d'écran σ du modèle de Slater introduite dans la Partie IV.

2. **Application.** Calculer la longueur d'onde λ (en nm) de la raie H_α de la série de Balmer, correspondant à la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$.
3. Calculer la longueur d'onde de la raie limite supérieure de la série de Lyman (transition $n = \infty \rightarrow n = 1$). Que représente physiquement cette limite de série ?
4. Un photon d'énergie 12,09 eV est absorbé par un atome d'hydrogène initialement dans son état fondamental.
 - (a) Vers quel niveau n l'électron est-il excité ? Justifier par le calcul.
 - (b) Lorsque l'électron retombe vers l'état fondamental, il peut le faire directement ou en cascade. Combien de raies spectrales différentes peuvent, au maximum, être émises lors de ce retour ? Les identifier (transitions et séries correspondantes).
5. Un spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde inconnu présente une raie à $\lambda = 30,4 \text{ nm}$, attribuée à la transition $n = 2 \rightarrow n = 1$. Identifier l'ion (déterminer Z).
6. **Identifier une transition à partir de λ .** Une raie de la série de Balmer est mesurée à $\lambda = 486 \text{ nm}$. Identifier la transition correspondante (déterminer n_i).

Récapitulatif des séries spectrales de l'hydrogène :

Série	n_f	Domaine	Raie limite sup.
Lyman	1	UV lointain	91,2 nm
Balmer	2	Visible/UV proche	$\approx 365 \text{ nm}$
Paschen	3	IR proche	820 nm
Brackett	4	IR moyen	—
Pfund	5	IR lointain	—

Piège fréquent

- **Confusion énergie d'ionisation et énergie de l'électron :** L'énergie d'ionisation est toujours **positive** (énergie fournie), l'énergie de l'électron lié est **négative**.
- **Oublier le facteur Z^2** pour les hydrogénoïdes dans les formules de Rydberg.
- **Raie limite inférieure et supérieure :** La limite **inférieure** d'une série correspond à $n_i = n_f + 1$ (plus grande λ), la limite **supérieure** à $n_i = \infty$ (plus petite λ , seuil d'ionisation depuis n_f).
- **Ne pas confondre $\tilde{\nu}$ (nombre d'onde) et σ (constante d'écran de Slater) :** deux notions totalement différentes qui utilisent parfois le même symbole grec.

IV. Atomes polyélectroniques — Blindage et règles de Slater

Dans un atome polyélectronique, chaque électron subit une charge nucléaire **effective** Z^* inférieure à la charge réelle Z du noyau, en raison de l'**effet d'écran** (ou blindage) exercé par les autres électrons. Les règles de Slater permettent d'estimer la constante d'écran σ et donc $Z^* = Z - \sigma$.

Rappel : Règles de Slater pour le calcul de σ

Pour un électron donné, on regroupe les électrons en groupes : $(1s)$, $(2s, 2p)$, $(3s, 3p)$, $(3d)$, $(4s, 4p)$, $(4d)$, $(4f)$, etc. La constante d'écran σ est la somme des contributions de tous les autres électrons :

- Les électrons des **groupes supérieurs** (plus externes) $\rightarrow$ contribution **nulle**.
- Électrons du **même groupe** $\rightarrow$ 0,35 chacun (sauf 0,30 pour le groupe $1s$ si l'électron étudié est aussi en $1s$).
- Si l'électron étudié est dans un groupe s ou p :
 - Électrons de la couche **immédiatement inférieure** $(n-1) \rightarrow$ 0,85 chacun.
 - Électrons des couches **encore plus profondes** $(\leq n-2) \rightarrow$ 1,00 chacun.
- Si l'électron étudié est dans un groupe d ou f :
 - Électrons du **même groupe d ou f** $\rightarrow$ 0,35 chacun.
 - Tous les électrons des groupes **plus internes** $\rightarrow$ 1,00 chacun.

La charge effective est alors : $Z^* = Z - \sigma$

Nombre quantique effectif n^*

Le calcul des énergies avec les règles de Slater nécessite l'utilisation du nombre quantique effectif n^* plutôt que du nombre quantique principal n pour les couches $n \geq 4$. Les valeurs adoptées dans ce TD sont les suivantes¹ :

n	1	2	3	4	5	6	7
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2	4,3

1. Étude de l'atome de sodium ($Z = 11$).

- Donnez la configuration électronique complète du sodium dans son état fondamental. Précisez quel est l'électron de valence.
- En appliquant rigoureusement les règles de Slater, regroupez les électrons, puis calculez σ et Z^* pour l'électron de valence $3s^1$.
- En utilisant la formule de l'énergie du modèle de Slater :

$$E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \quad \text{eV}$$

avec $n^* = 3$ pour $n = 3$, calculez l'énergie de l'orbitale $3s$ du sodium. Comparez à l'énergie d'ionisation expérimentale ($-5,14$ eV) et commentez l'écart.

2. Évolution le long de la 3^e période : Sodium ($Z = 11$) $\rightarrow$ Magnésium ($Z = 12$) $\rightarrow$ Aluminium ($Z = 13$).

- Pour le magnésium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), calculez σ et Z^* pour un électron $3s$. Expliquez pourquoi l'énergie d'ionisation du Mg (7,65 eV) est supérieure à celle du Na (5,14 eV).
- Pour l'aluminium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$), calculez σ et Z^* pour l'électron $3p$. L'énergie d'ionisation expérimentale de l'Al est 5,99 eV. Pourquoi est-elle inférieure à celle du Mg, alors que Z a augmenté ?

3. Évolution le long de la 1^{ère} colonne : Sodium ($Z = 11$) $\rightarrow$ Potassium ($Z = 19$).

- Pour le potassium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$), calculez σ et Z^* pour l'électron de valence $4s$. On prendra $n^* = 3,7$ pour l'orbitale $4s$.
- Expliquez pourquoi le rayon atomique du potassium est plus grand que celui du sodium, et pourquoi son énergie d'ionisation est plus faible (4,34 eV contre 5,14 eV), malgré un Z plus élevé. Appuyez-vous sur les valeurs de Z^* et de n^* .

4. Blindage d'un électron de cœur. Pour l'atome de sodium ($Z = 11$), calculez la charge effective Z^* ressentie par un électron $1s$. Que peut-on conclure sur la capacité des électrons périphériques à blinder les couches profondes ?

5. Lien avec le rayon atomique. Dans le modèle de Slater, le rayon atomique peut être estimé par une formule analogue à celle de Bohr, en remplaçant Z par Z^* et n par n^* :

$$r_{\text{atom}} \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} \times a_0$$

où $a_0 = 0,53 \text{ \AA} = 53 \text{ pm}$ est le rayon de Bohr.

- En utilisant les valeurs de Z^* et n^* trouvées précédemment, calculez le rayon atomique estimé du sodium ($Z = 11$, électron de valence $3s^1$) et du potassium ($Z = 19$, électron de valence $4s^1$).
- Comparer aux valeurs expérimentales : $r_{\text{exp}}(\text{Na}) = 186 \text{ pm}$ et $r_{\text{exp}}(\text{K}) = 227 \text{ pm}$.
- Le modèle rend-il bien compte de la tendance observée le long de la première colonne ? Discuter qualitativement les écarts éventuels.

1. Valeurs approximatives utilisées dans ce TD. Ces valeurs sont des simplifications pédagogiques. Pour une table plus complète, voir Zheng, N. W., *A new formula for the effective principal quantum number and its application to the calculation of ionization energies of atoms*, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 2497–2501. La table de Zheng donne $n^* = 1,00; 1,99; 2,89; 3,45; 3,85; 4,36$ pour $n = 1$ à 6, mais les valeurs simplifiées ici sont adaptées à un usage pédagogique en TD.

V. Exercices de synthèse — Approfondissement et transversalité

Ces exercices supplémentaires font le lien entre le modèle de Bohr, les hydrogénoïdes et le modèle de Slater. Ils sont conçus pour les étudiants qui visent une maîtrise complète et robuste du chapitre.

Exercice A : Raies limites supérieure et inférieure, absorption

- Série de Balmer** ($n_f = 2$).
 - Calculez la longueur d'onde de la raie limite inférieure (première raie, $n_i = 3$) et de la raie limite supérieure ($n_i \rightarrow \infty$).
 - Représentez schématiquement le spectre d'émission de la série de Balmer en indiquant la position des raies H_α (656 nm), H_β (486 nm), H_γ (434 nm) et de la limite de la série.
- Absorption depuis un état excité.** Un atome d'hydrogène se trouve initialement au niveau $n = 2$. Il absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda = 656$ nm.
 - Cette absorption est-elle possible ? Justifiez.
 - Même question pour un photon de $\lambda = 365$ nm. Quel phénomène se produit alors ?
- Série de Paschen** ($n_f = 3$). Calculez la longueur d'onde de la première raie ($n_i = 4$) et de la raie limite supérieure de la série de Paschen.

Exercice B : Ions hydrogénoïdes — Approfondissement

- Li^{2+}** ($Z = 3$).
 - Calculez la longueur d'onde de la première raie de la série de Balmer ($n = 3 \rightarrow n = 2$) pour Li^{2+} .
 - Comparez à l'hydrogène (656 nm) et expliquez le déplacement.
 - Déterminez la raie limite supérieure de la série de Lyman pour Li^{2+} .
- Be^{3+}** ($Z = 4$). L'énergie d'ionisation de Be^{3+} depuis $n = 1$ est de 217,6 eV. Retrouvez cette valeur. Quelle est la longueur d'onde du photon ionisant ?
- Énergie de transition et charge nucléaire.** Montrer que pour une transition donnée, l'énergie du photon émis est proportionnelle à Z^2 . En déduire $\lambda(Z)/\lambda(\text{H}) = 1/Z^2$.

Exercice C : Règles de Slater — Approfondissement et éléments de transition

- Étude du calcium** ($Z = 20$).
 - Calculez σ et Z^* pour un électron 4s du calcium. Comparez au potassium ($Z^* = 2,20$) et expliquez l'évolution de E_i .
 - Calculez σ et Z^* pour un électron 3p du calcium. Pourquoi $Z^*(3p) > Z^*(4s)$? Qu'est-ce que cela implique ?
- Étude du fer** ($Z = 26$).
 - Calculez σ et Z^* pour un électron 3d du fer.
 - Calculez σ et Z^* pour un électron 4s du fer.
 - Vos calculs sont-ils cohérents avec le fait que les électrons 4s sont arrachés avant les 3d ?
- Énergie d'un électron 3d du fer.** Calculez E_{3d} et E_{4s} du fer avec le modèle de Slater. Concluez sur l'ordre de remplissage et l'ordre d'ionisation.

Exercice D : Problème de synthèse — De l'hydrogène aux atomes lourds

On s'intéresse à la séquence : H ($Z = 1$), He ($Z = 2$), Li ($Z = 3$), Na ($Z = 11$), K ($Z = 19$).

- Énergies d'ionisation expérimentales :**

H	He	Li	Na	K
13,6 eV	24,6 eV	5,39 eV	5,14 eV	4,34 eV

- Justifiez 13,6 eV (H) et 54,4 eV (He^+) par le modèle de Bohr.
 - Expliquez qualitativement la tendance Li, Na, K avec le modèle de Slater.
 - Pourquoi $E_i(\text{He}) = 24,6$ eV est-il inférieur à $E_i(\text{He}^+) = 54,4$ eV ?
- Rayons atomiques :** $r(\text{Na}) = 186$ pm, $r(\text{K}) = 227$ pm. Expliquez cette augmentation avec Z^* et n^* . Estimez qualitativement $r(\text{Li})$.

Synthèse des concepts clés

Modèle de Bohr	Modèle de Slater
Un seul électron, pas de blindage.	Plusieurs électrons, blindage mutuel.
$E_n = -\frac{13,6Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$	$E_n = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2 \text{ (eV)}$
$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$	$Z^* = Z - \sigma$ (règles de Slater)
Transitions : $\Delta E = 13,6Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$	σ dépend du groupe et de la couche
Applicable à H et hydrogénoïdes.	Applicable à tous les atomes polyélectroniques.

Évolution périodique :

- Le long d'une **période** (même n) : Z augmente $\Rightarrow Z^*$ augmente $\Rightarrow E_i$ augmente, r diminue.
- Le long d'une **colonne** (même groupe) : n et n^* augmentent $\Rightarrow E_i$ diminue, r augmente.

Lien Bohr-Slater : $r_{\text{atom}} \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0$. Formule analogue à $r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$ avec $Z \rightarrow Z^*$ et $n \rightarrow n^*$.

Glossaire

Hydrogénoïde

Système à un seul électron gravitant autour d'un noyau de charge $+Ze$ (ex : He^+ , Li^{2+}).

Charge effective (Z^*)

Charge nucléaire réellement « vue » par un électron après prise en compte du blindage exercé par les autres électrons.

Constante d'écran (σ)

Mesure quantitative de l'effet d'écran. $Z^* = Z - \sigma$.

Nombre d'onde ($\tilde{\nu}$)

Inverse de la longueur d'onde ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$), exprimé en m^{-1} . Permet d'écrire la formule de Rydberg-Ritz de manière compacte. Ne pas confondre avec la constante d'écran σ !

Raie limite supérieure

Raie correspondant à la transition $n = \infty \rightarrow n_f$. C'est le seuil d'ionisation depuis le niveau n_f .

Raie limite inférieure

Première raie d'une série, correspondant à $n = n_f + 1 \rightarrow n_f$. C'est la raie de plus grande longueur d'onde de la série.

Énergie d'ionisation

Énergie minimale (positive) à fournir pour arracher un électron d'un atome neutre au repos.

Nombre quantique effectif (n^*)

Paramètre semi-empirique du modèle de Slater, différent de n , qui tient compte de la pénétration des orbitales.

Comment utiliser ce corrigé : Ne vous contentez pas de lire les réponses. Refaites chaque calcul par vous-même, puis comparez. Les encadrés « À savoir » et « Astuce » sont à mémoriser. Les « Attention » signalent les erreurs les plus fréquentes en examen.

I. Le modèle de Bohr

1. Les trois postulats de Bohr (1913) :

- (a) **Quantification des orbites :** l'électron ne peut graviter que sur certaines orbites circulaires bien définies, dites « stationnaires ».
- (b) **Absence de rayonnement :** sur ces orbites stationnaires, l'électron ne rayonne pas d'énergie, contrairement à ce que prédirait l'électromagnétisme classique.
- (c) **Sauts quantiques :** l'émission ou l'absorption d'énergie se fait uniquement lorsqu'un électron passe d'une orbite à une autre. L'énergie du photon émis ou absorbé est : $\Delta E = h\nu = |E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}|$.

À savoir : Ces trois postulats rompent avec la physique classique. Bohr les a formulés pour expliquer le spectre de raies de l'hydrogène, que la théorie classique ne pouvait pas justifier.

2. Démonstration guidée du rayon de Bohr :

Étape 1 — Quantification selon de Broglie. L'onde associée à l'électron doit former une onde stationnaire sur l'orbite circulaire. La condition est que la circonférence contienne un nombre entier de longueurs d'onde :

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{h}{m_e v}$$

On en tire la vitesse :

$$v = \frac{nh}{2\pi m_e r} \quad (1)$$

Étape 2 — Égalité des forces. La force électrostatique de Coulomb joue le rôle de force centripète :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

En simplifiant par r :

$$v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r} \quad (2)$$

Étape 3 — Synthèse. On élève (1) au carré et on égale à (2) :

$$\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}$$

On simplifie par m_e et par r :

$$\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

On isole r :

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = n^2 a_0$$

avec :

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \approx 0,53 \text{ \AA} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Solution : Le rayon des orbites est quantifié : $r_n = n^2 a_0$. La première orbite ($n = 1$) a un rayon de $0,53 \text{ \AA}$.

À savoir : a_0 est appelé **rayon de Bohr**. C'est l'unité naturelle de distance en physique atomique.

3. Énergie totale de l'électron :

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$E_n = E_c + E_p = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n}$$

De l'égalité des forces, on tire : $m_e v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$.

Donc : $E_c = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$.

L'énergie totale devient :

$$E_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

En remplaçant $r_n = n^2 a_0$:

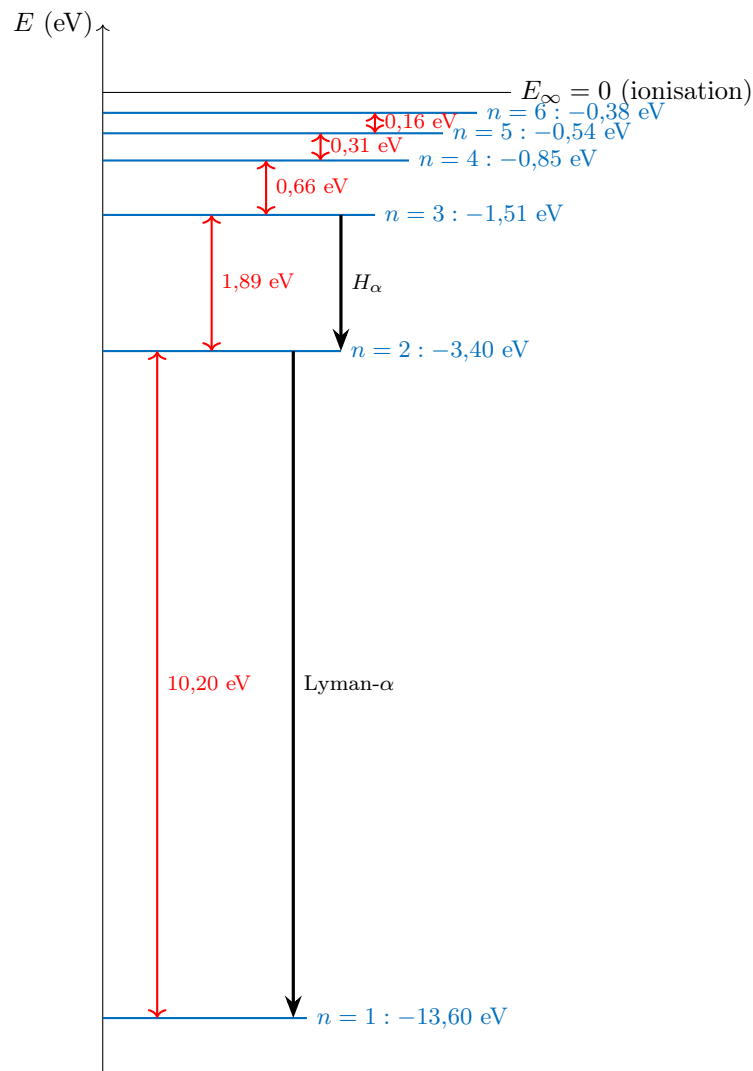
$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

avec :

$$E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -13,6 \text{ eV}$$

À savoir : Le signe négatif signifie que l'électron est **lié** au noyau. Plus n est grand, plus l'énergie est proche de zéro (l'électron est moins lié).

4. Niveaux d'énergie : Diagramme des niveaux d'énergie :



Attention : Les écarts entre niveaux diminuent quand n augmente : on dit que les niveaux « s'écrasent » vers le haut. C'est pour cela que les raies spectrales se resserrent près de la limite de série.

À savoir : Astuce de calcul : $E_n = -13,6/n^2$. Pour $n = 2$: $-13,6/4 = -3,40 \text{ eV}$. Pour $n = 3$: $-13,6/9 \approx -1,51 \text{ eV}$.

5. Énergie d'ionisation :

Définition : L'énergie d'ionisation E_i est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome neutre dans son état fondamental pour lui arracher un électron (le porter de $n = 1$ à $n = \infty$).

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = +13,6 \text{ eV}$$

En joules : $E_i = 13,6 \times 1,602 \times 10^{-19} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$.

Solution : L'énergie d'ionisation est **positive** (+13,6 eV) car c'est une énergie **fournie** au système. L'énergie de l'électron lié, elle, est **négative** (-13,6 eV).

II. Généralisation aux ions hydrogénoïdes

1. Expressions généralisées :

Pour un noyau de charge $+Ze$, la force électrostatique est multipliée par Z . En reprenant la démonstration précédente avec $e^2 \rightarrow Ze^2$ au numérateur de la force de Coulomb, on obtient :

$$r_n(Z) = \frac{n^2 a_0}{Z} \quad E_n(Z) = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

À savoir : Le rayon est **divisé** par Z : l'électron est plus proche du noyau. L'énergie est **multipliée** par Z^2 : l'électron est beaucoup plus lié.

2. Énergies de l'état fondamental :

- $\text{He}^+ (Z = 2) : E_1 = -13,6 \times 2^2 = -13,6 \times 4 = -54,4 \text{ eV}$.
- $\text{Li}^{2+} (Z = 3) : E_1 = -13,6 \times 3^2 = -13,6 \times 9 = -122,4 \text{ eV}$.

À savoir : À retenir : He^+ a une énergie 4 fois plus négative que H ; Li^{2+} 9 fois plus. Le facteur Z^2 est à connaître absolument.

3. Rayon de He^+ :

$$r_1(\text{He}^+) = \frac{a_0}{Z} = \frac{0,53}{2} = 0,265 \text{ \AA}$$

Interprétation physique : Le noyau d'hélium a une charge $+2e$, soit deux fois celle de l'hydrogène. L'attraction coulombienne est donc deux fois plus forte, ce qui « tire » l'électron plus près du noyau. Le rayon est divisé par 2.

4. Énergie d'ionisation de Li^{2+} :

$$E_i(\text{Li}^{2+}) = 0 - E_1 = 0 - (-122,4) = 122,4 \text{ eV}$$

Pourquoi est-ce plus difficile ? L'énergie d'ionisation croît comme Z^2 . Pour $\text{Li}^{2+} (Z = 3)$, elle est $3^2 = 9$ fois plus grande que pour l'hydrogène. Plus le noyau est chargé, plus il retient fortement son électron.

III. Transitions électroniques et séries spectrales

1. Formule de Rydberg-Ritz :

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

où n_f est le niveau final (le plus bas), n_i le niveau initial (le plus haut), avec $n_i > n_f$.
Pour un hydrogénoïde de charge Z :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

À savoir : $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Attention aux unités : λ sera en mètres si vous utilisez cette valeur.

2. Raie H_α de Balmer ($n = 3 \rightarrow n = 2$) :

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \times \frac{9-4}{36} = 1,097 \times 10^7 \times \frac{5}{36} = 1,524 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{1,524 \times 10^6} = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm}$$

Solution : H_α est à 656 nm, dans le rouge. C'est la raie la plus intense du spectre visible de l'hydrogène.

À savoir : Astuce : $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{656} \approx 1,89 \text{ eV}$. Vérifiez : $E_3 - E_2 = (-1,51) - (-3,40) = 1,89 \text{ eV}$.

3. Limite de la série de Lyman ($\infty \rightarrow 1$) :

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = R_H$$

$$\lambda_\infty = \frac{1}{R_H} = \frac{1}{1,097 \times 10^7} = 9,12 \times 10^{-8} \text{ m} = 91,2 \text{ nm}$$

Signification physique : Cette longueur d'onde de 91,2 nm correspond au **seuil d'ionisation** depuis l'état fondamental. Tout photon de longueur d'onde **inférieure** à 91,2 nm (donc d'énergie supérieure à 13,6 eV) possède assez d'énergie pour ioniser l'atome d'hydrogène. L'excédent d'énergie est converti en énergie cinétique de l'électron éjecté.

À savoir : La limite de série marque la frontière entre le spectre de raies (discret) et le continuum d'ionisation (continu).

4. Absorption d'un photon de 12,09 eV :

(a) **Niveau atteint :** L'électron part de $n = 1$ avec $E_1 = -13,6 \text{ eV}$. Après absorption, son énergie est :

$$E_n = -13,6 + 12,09 = -1,51 \text{ eV}$$

On cherche n tel que $E_n = -13,6/n^2 = -1,51$:

$$n^2 = \frac{13,6}{1,51} = 9 \Rightarrow n = 3$$

Solution : L'électron est excité au niveau $n = 3$.

À savoir : Méthode : $E_n = E_1 + \Delta E$ (absorption). On résout $n = \sqrt{-13,6/E_n}$.

(b) **Raies émises lors du retour :** Depuis $n = 3$, l'électron peut retomber directement à $n = 1$ ou en cascade via $n = 2$. Les transitions possibles sont :

- $3 \rightarrow 1$: série de Lyman (UV)
- $3 \rightarrow 2$: série de Balmer, raie H_α (visible, 656 nm)
- $2 \rightarrow 1$: série de Lyman (UV)

Solution : 3 raies au total.

À savoir : Formule générale : depuis un niveau n , le nombre maximal de raies est $N = \frac{n(n-1)}{2}$. Pour $n = 3$: $N = 3 \times 2/2 = 3$.

Détail des transitions possibles :

- **Retour direct :** $3 \rightarrow 1$ (1 raie, série de Lyman, UV).
- **Retour en cascade (2 étapes) :** $3 \rightarrow 2$ puis $2 \rightarrow 1$ (2 raies supplémentaires).

Solution : Donc au total $1 + 2 = 3$ raies.

Attention : Ne pas confondre le nombre total de raies émises lors de la désexcitation complète d'un niveau n avec le nombre de raies d'une **série spécifique** (ex : série de Balmer).

5. Identification de l'ion inconnu :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R_H Z^2 \times \frac{3}{4}$$

$$\lambda = 30,4 \text{ nm} = 30,4 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (\text{conversion indispensable !})$$

$$Z^2 = \frac{4}{3R_H\lambda} = \frac{4}{3 \times 1,097 \times 10^7 \times 30,4 \times 10^{-9}} = \frac{4}{1,000} = 4 \implies Z = 2$$

Solution : L'ion est He^+ (hélium une fois ionisé).

Attention : Vérifiez toujours les unités : λ doit être en mètres si R_H est en m^{-1} . $30,4 \text{ nm} = 30,4 \times 10^{-9} \text{ m}$.

6. Identification d'une transition à partir de $\lambda = 486 \text{ nm}$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (\text{série de Balmer, } n_f = 2)$$

$$\frac{1}{486 \times 10^{-9}} = 1,097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$2,058 \times 10^6 = 1,097 \times 10^7 \times \left(0,25 - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$0,1876 = 0,25 - \frac{1}{n_i^2} \implies \frac{1}{n_i^2} = 0,0625 = \frac{1}{16}$$

$$n_i^2 = 16 \implies n_i = 4$$

Solution : La raie à 486 nm correspond à la transition $n = 4 \rightarrow n = 2$, c'est-à-dire la raie H_β de la série de Balmer.

IV. Atomes polyélectroniques — Blindage et règles de Slater — Corrigé

1. Étude de l'atome de sodium ($Z = 11$).

(a) Configuration électronique :

$$\text{Na} (Z = 11) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

L'électron de valence est l'électron $3s^1$.

(b) Calcul de σ et Z^* pour l'électron $3s$: Regroupement : $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^1)$

— Même groupe ($3s$) : 0 autre électron $\rightarrow 0$

— Couche $n - 1 = 2$ ($2s, 2p$) : 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$

— Couche $n - 2 = 1$ ($1s$) : 2 électrons $\rightarrow 2 \times 1,00 = 2,00$

$$\sigma = 8,80 \implies Z^* = 11 - 8,80 = 2,20$$

(c) Énergie de l'orbitale $3s$: Avec $Z^* = 2,20$, $n^* = 3$:

$$E_{3s} = -13,6 \times \left(\frac{2,20}{3} \right)^2 = -13,6 \times (0,733)^2 = -13,6 \times 0,537 = -7,30 \text{ eV}$$

Comparaison avec l'expérience : L'énergie d'ionisation expérimentale du sodium est $E_i = 5,14 \text{ eV}$, donc $E_{3s}^{\text{exp}} = -5,14 \text{ eV}$.

	Modèle de Slater	Expérience
E_{3s}	$-7,30 \text{ eV}$	$-5,14 \text{ eV}$

Analyse de l'écart : Le modèle de Slater surestime la liaison de l'électron $3s$. Cela provient :

- Des règles de Slater qui sont semi-empiriques et simplifiées.
- De l'approximation $n^* = n$ pour $n \leq 3$, qui est grossière pour le sodium.
- De la non-prise en compte de la pénétration des orbitales de cœur.

À savoir : Le modèle de Slater donne des tendances et des ordres de grandeur corrects, mais les valeurs numériques exactes sont à prendre avec précaution.

2. Évolution le long de la 3^e période : $\text{Na} (Z = 11) \rightarrow \text{Mg} (Z = 12) \rightarrow \text{Al} (Z = 13)$.

(a) Magnésium ($Z = 12$), électron $3s$: Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

— Même groupe ($3s$) : 1 autre électron $\rightarrow 1 \times 0,35 = 0,35$

— Couche $n - 1 = 2$ ($2s, 2p$) : 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$

— Couche $n - 2 = 1$ ($1s$) : 2 électrons $\rightarrow 2 \times 1,00 = 2,00$

$$\sigma = 9,15 \Rightarrow Z^* = 12 - 9,15 = 2,85$$

Solution : $Z^*(\text{Mg}) = 2,85 > Z^*(\text{Na}) = 2,20$. L'électron $3s$ du Mg est donc plus fortement attiré par le noyau, ce qui explique $E_i(\text{Mg}) = 7,65 \text{ eV} > E_i(\text{Na}) = 5,14 \text{ eV}$.

(b) **Aluminium** ($Z = 13$), **électron** $3p$: Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

— Même groupe ($3s, 3p$) : 2 autres électrons (les deux $3s$) $\rightarrow 2 \times 0,35 = 0,70$

— Couche $n - 1 = 2$: 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$

— Couche $n - 2 = 1$: 2 électrons $\rightarrow 2 \times 1,00 = 2,00$

$$\sigma = 9,50 \Rightarrow Z^* = 13 - 9,50 = 3,50$$

Attention : Le modèle de Slater donne $Z^*(\text{Al}, 3p) = 3,50 > Z^*(\text{Mg}, 3s) = 2,85$, ce qui laisserait naïvement penser que l'électron $3p$ de l'aluminium est plus fortement lié. Pourtant, expérimentalement, $E_i(\text{Al}) = 5,99 \text{ eV}$ est **inférieure** à $E_i(\text{Mg}) = 7,65 \text{ eV}$.

Pourquoi ? L'orbitale $3p$ est **moins pénétrante** que l'orbitale $3s$: sa densité électronique est plus étalée et moins concentrée près du noyau. Par conséquent, l'électron $3p$ subit un écrantage **plus efficace** de la part des couches internes que ne le prédit le modèle de Slater, qui attribue la même constante d'écran à tous les électrons d'un même groupe ($3s$ et $3p$ confondus). Cette non-distinction des sous-couches au sein d'une même couche n est une limite connue du modèle simple de Slater.

3. Évolution le long de la 1^{ère} colonne : Na ($Z = 11$) $\rightarrow$ K ($Z = 19$).

(a) **Potassium** ($Z = 19$), **électron** $4s$: Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

— Même groupe ($4s$) : 0 autre électron $\rightarrow 0$

— Couche $n - 1 = 3$ ($3s, 3p$) : 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$

— Couches $\leq n - 2$ ($1s, 2s, 2p$) : 10 électrons $\rightarrow 10 \times 1,00 = 10,00$

$$\sigma = 16,80 \Rightarrow Z^* = 19 - 16,80 = 2,20$$

(b) **Comparaison Na/K** : $Z^*(\text{Na}) = Z^*(\text{K}) = 2,20$: identique ! C'est n^* qui gouverne la différence (3,7 contre 3). Comme $E \propto (Z^*/n^*)^2$ et $r \propto n^{*2}/Z^*$, un n^* plus grand à Z^* égal donne un rayon plus grand et une énergie de liaison plus faible : $r(\text{K}) > r(\text{Na})$, $E_i(\text{K}) = 4,34 \text{ eV} < E_i(\text{Na}) = 5,14 \text{ eV}$.

4. Blindage d'un électron de cœur $1s$ du sodium ($Z = 11$) :

— Même groupe ($1s$) : 1 autre électron, coefficient spécial $0,30 \rightarrow 1 \times 0,30 = 0,30$

— Tous les autres électrons ($2s, 2p, 3s$) appartiennent à des **groupes supérieurs** $\rightarrow$ contribution nulle

$$\sigma = 0,30 \Rightarrow Z^* = 11 - 0,30 = 10,70$$

Solution : Résultat : $Z^*(1s) = 11 - 0,30 = 10,70$, soit $Z^*(1s) \approx Z$. L'électron de cœur $1s$ du sodium ressent donc une charge nucléaire quasiment égale à la charge réelle du noyau ($Z = 11$) : il ne subit presque aucun effet d'écran.

Mécanisme : Ce résultat traduit un principe géométrique simple. Pour qu'un électron fasse écran à un autre, il doit se trouver **entre** ce dernier et le noyau. Or l'électron $1s$ est, par définition, la couche la plus proche du noyau : aucun autre électron ne peut s'interposer entre lui et le noyau. Les électrons des couches externes ($2s, 2p, 3s$) sont tous **plus loin** que lui — ils ne jouent donc aucun rôle d'écran à son égard, ce que traduit exactement la règle de Slater : contribution nulle des groupes plus externes.

Image à retenir : un électron de cœur est comme un spectateur assis au premier rang d'un stade : peu importe le nombre de personnes derrière lui, aucune ne lui bouche la vue de la scène (le noyau).

Portée du résultat : cette conclusion est générale, pas propre au sodium. Pour **tout** atome polyélectronique, les électrons de la couche $n = 1$ ressentent une charge effective très proche de Z — c'est pourquoi leur énergie de liaison est toujours très négative (de l'ordre de plusieurs centaines à milliers d'eV pour les atomes lourds), bien au-delà des énergies de liaison typiques des électrons de valence (quelques dizaines d'eV au plus).

5. Rayon atomique par Slater

(a) **Sodium** ($Z = 11$) : $Z^*(3s) = 2,20$, $n^* = 3$.

$$r(\text{Na}) \approx \frac{3^2}{2,20} \times 53 = \frac{9}{2,20} \times 53 = 4,09 \times 53 \approx 217 \text{ pm}$$

Potassium ($Z = 19$) : $Z^*(4s) = 2,20$, $n^* = 3,7$.

$$r(\text{K}) \approx \frac{3,7^2}{2,20} \times 53 = \frac{13,69}{2,20} \times 53 = 6,22 \times 53 \approx 330 \text{ pm}$$

(b) **Comparaison :**

Atome	$r_{\text{calculé}}$	$r_{\text{expérimental}}$
Na	217 pm	186 pm
K	330 pm	227 pm

- (c) **Analyse :** Le modèle surestime les rayons absolus (facteur $\sim 1,2$ pour Na, $\sim 1,45$ pour K), ce qui est attendu car la formule $r \propto n^{*2}/Z^*$ est une approximation semi-classique. Cependant, la **tendance qualitative est parfaitement respectée** : $r(\text{K}) > r(\text{Na})$ car n^* augmente ($3 \rightarrow 3, 7$) alors que Z^* reste identique (2, 20). L'électron de valence du potassium est sur une couche plus externe, donc plus éloigné du noyau.

À savoir : Cette formule approchée $r \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0$ permet de relier directement le modèle de Slater aux propriétés périodiques. Elle montre que le rayon augmente quand on descend dans une colonne ($n^* \uparrow$) et diminue quand on avance dans une période ($Z^* \uparrow$).

V. Exercices de synthèse — Corrigé

Exercice A : Raies limites et absorption

1. Série de Balmer ($n_f = 2$) :

(a) **Raie limite inférieure** ($n_i = 3$) :

$$\frac{1}{\lambda_i} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R_H \times \frac{5}{36}$$

$$\lambda_i = \frac{36}{5R_H} = \frac{36}{5 \times 1,097 \times 10^7} = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm}$$

Raie limite supérieure ($n_i \rightarrow \infty$) :

$$\lambda_\infty = \frac{4}{R_H} = \frac{4}{1,097 \times 10^7} = 3,646 \times 10^{-7} \text{ m} = 364,6 \text{ nm}$$

À savoir : La raie limite inférieure est la **plus grande** longueur d'onde de la série (656 nm). La raie limite supérieure est la **plus petite** (364,6 nm).

(b) **Schéma du spectre :**

$$\underbrace{364,6 \text{ nm}}_{\text{limite (UV)}} \quad \underbrace{410 \text{ nm}}_{H_\delta} \quad \underbrace{434 \text{ nm}}_{H_\gamma} \quad \underbrace{486 \text{ nm}}_{H_\beta} \quad \underbrace{656 \text{ nm}}_{H_\alpha \text{ (rouge)}}$$

Les raies se resserrent en approchant de la limite à 364,6 nm.

2. Absorption depuis $n = 2$:

(a) Photon $\lambda = 656 \text{ nm}$:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{656} = 1,89 \text{ eV}$$

Or $E_3 - E_2 = (-1,51) - (-3,40) = 1,89 \text{ eV}$.

Solution : L'énergie du photon correspond exactement à la transition $2 \rightarrow 3$. L'absorption est possible.

(b) Photon $\lambda = 365 \text{ nm}$:

$$E = \frac{1240}{365} = 3,40 \text{ eV} = |E_2|$$

Cette énergie est exactement l'énergie d'ionisation depuis $n = 2$.

Solution : Le photon ionise l'atome. L'électron est éjecté avec une énergie cinétique nulle (c'est le seuil). Tout photon de $\lambda < 365 \text{ nm}$ (donc plus énergétique) ioniserait l'atome avec un excédent d'énergie cinétique.

À savoir : Depuis un niveau n , le seuil d'ionisation est $\lambda_{\text{seuil}} = hc/|E_n|$. Pour $n = 2$: $\lambda = 1240/3,40 = 365 \text{ nm}$.

3. Série de Paschen ($n_f = 3$) :

$$\lambda_\infty = \frac{9}{R_H} = 820 \text{ nm}$$

$$\lambda_i = \frac{1}{R_H \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right)} = \frac{144}{7R_H} = 1875 \text{ nm}$$

Solution : La série de Paschen s'étend de 820 nm à 1875 nm, entièrement dans l'infrarouge.

Exercice B : Ions hydrogénoïdes — Approfondissement

1. Li^{2+} ($Z = 3$) :

(a) **Balmer** $3 \rightarrow 2$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \times 3^2 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R_H \times 9 \times \frac{5}{36}$$

$$\lambda = \frac{1}{R_H} \times \frac{36}{9 \times 5} = \frac{656}{9} = 72,9 \text{ nm}$$

À savoir : Astuce : partez de $\lambda(\text{H}) = 656 \text{ nm}$ et divisez par $Z^2 = 9$.

(b) **Comparaison :** La raie est passée de 656 nm (visible, rouge) à 72,9 nm (UV lointain). Le facteur $Z^2 = 9$ rend les transitions 9 fois plus énergétiques, donc les longueurs d'onde 9 fois plus courtes.

(c) **Limite de Lyman pour Li^{2+} :**

$$\lambda_\infty = \frac{1}{R_H \times 9} = \frac{91,2}{9} = 10,1 \text{ nm}$$

C'est le domaine des **rayons X mous** (ou UV extrême).

2. Be^{3+} ($Z = 4$) :

$$E_i = 13,6 \times Z^2 = 13,6 \times 16 = 217,6 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{1240}{217,6} = 5,70 \text{ nm}$$

Solution : Ce photon est dans le domaine des **rayons X**. L'ionisation de Be^{3+} nécessite un rayonnement X.

3. Démonstration de la proportionnalité :

$$\Delta E = 13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Pour une transition donnée (n_f, n_i fixés), tout est constant sauf Z^2 . Donc $\Delta E \propto Z^2$.

Pour les longueurs d'onde :

$$\frac{\lambda(Z)}{\lambda(\text{H})} = \frac{hc/\Delta E(Z)}{hc/\Delta E(\text{H})} = \frac{\Delta E(\text{H})}{\Delta E(Z)} = \frac{1}{Z^2}$$

À savoir : Pour tout hydrogénoïde : $\lambda(Z) = \lambda(\text{H})/Z^2$. Cette formule simple permet des calculs très rapides.

Exercice C : Règles de Slater — Approfondissement

1. Calcium ($Z = 20$), configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

(a) **Électron 4s :**

— Même groupe (4s) : 1 autre électron $\rightarrow 1 \times 0,35 = 0,35$

— Couche $n - 1 = 3$ (3s, 3p) : 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$

— Couches plus profondes (1s, 2s, 2p) : 10 électrons $\rightarrow 10 \times 1,00 = 10,00$

$$\sigma = 0,35 + 6,80 + 10,00 = 17,15$$

$$Z^* = 20 - 17,15 = 2,85$$

Comparaison K ($Z^* = 2,20$) $\rightarrow$ **Ca** ($Z^* = 2,85$) : Le passage de K à Ca ajoute un proton (Z augmente de 1) et un électron 4s. L'électron supplémentaire ne blinde que partiellement (0,35), donc Z^* augmente significativement. Résultat : $E_i(\text{Ca}) = 6,11 \text{ eV} > E_i(\text{K}) = 4,34 \text{ eV}$.

À savoir : Le long d'une période, Z^* augmente car les électrons ajoutés dans la même couche se blindent mal (0,35). L'attraction domine, donc E_i augmente.

(b) **Électron 3p :**

- Même groupe (3s,3p) : 7 autres électrons $\rightarrow 7 \times 0,35 = 2,45$
- Couche $n - 1 = 2$ (2s,2p) : 8 électrons $\rightarrow 8 \times 0,85 = 6,80$
- Couche plus profonde (1s) : 2 électrons $\rightarrow 2 \times 1,00 = 2,00$
- Électrons 4s (groupe supérieur) : contribution nulle.

$$\sigma = 2,45 + 6,80 + 2,00 = 11,25$$

$$Z^* = 20 - 11,25 = 8,75$$

Solution : $Z^*(3p) = 8,75 \gg Z^*(4s) = 2,85$. Les électrons 3p sont beaucoup plus fortement liés. Lors d'ionisations successives, on arrache d'abord les électrons 4s, puis les 3p.

2. **Fer ($Z = 26$), configuration :** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

(a) **Électron 3d :**

- Même groupe (3d) : 5 autres $\rightarrow 5 \times 0,35 = 1,75$
- Tous les électrons plus internes (1s à 3p) : 18 électrons $\rightarrow 18 \times 1,00 = 18,00$
- Électrons 4s (groupe supérieur) : contribution nulle.

$$\sigma = 19,75, \quad Z^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

(b) **Électron 4s :**

- Même groupe (4s) : 1 autre $\rightarrow 1 \times 0,35 = 0,35$
- Couche $n - 1 = 3$ (3s,3p,3d) : 14 électrons $\rightarrow 14 \times 0,85 = 11,90$
- Couches plus profondes (1s,2s,2p) : 10 électrons $\rightarrow 10 \times 1,00 = 10,00$

$$\sigma = 22,25, \quad Z^* = 26 - 22,25 = 3,75$$

- (c) **Cohérence avec l'expérience :** $Z^*(3d) = 6,25 > Z^*(4s) = 3,75$. Les électrons 3d sont donc plus fortement liés au noyau que les 4s. Cela explique pourquoi, lors de l'ionisation du fer, on arrache d'abord les électrons 4s avant les 3d.

À savoir : C'est un résultat important : l'ordre d'ionisation n'est pas toujours l'ordre de remplissage. Pour les métaux de transition, les électrons ns partent avant les $(n - 1)d$.

3. **Énergies des orbitales du fer :**

$$E_{3d} = -13,6 \times \left(\frac{6,25}{3}\right)^2 = -13,6 \times 4,34 = -59,0 \text{ eV}$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \left(\frac{3,75}{3,7}\right)^2 = -13,6 \times 1,027 = -14,0 \text{ eV}$$

Interprétation :

- **Ordre d'ionisation :** Dans l'atome de fer déjà construit, le modèle de Slater donne $|E_{3d}| = 59,0 \text{ eV} > |E_{4s}| = 14,0 \text{ eV}$. L'électron 4s est donc **moins lié** que l'électron 3d. Par conséquent, lors de l'ionisation, on arrache d'abord les électrons 4s avant les électrons 3d. Ce résultat est en accord avec l'expérience.
- **Ordre de remplissage :** L'ordre de remplissage (4s avant 3d) obéit à la règle de Klechkowski ($n+l$ croissant : 4s a $n+l = 4+0 = 4$, 3d a $n+l = 3+2 = 5$) et n'est pas directement prédit par ce calcul de Slater sur l'atome complet. Le modèle de Slater appliqué à l'atome final explique l'ordre d'**ionisation**, pas l'ordre de **remplissage**.
- **Cohérence des deux ordres :** Bien que les raisons soient différentes, l'ordre est le même dans les deux cas (4s avant 3d), ce qui est une source fréquente de confusion chez les étudiants.

Synthèse : Remplissage et Ionisation dans les métaux de transition

Propriété	Ordre observé	Explication par le modèle de Slater
Remplissage (Atome en construction)	$4s \rightarrow 3d$	L'orbitale 4s vide est d'énergie plus basse que 3d vide. (Règle de Klechkowski : $n+l$ croissant : 4s : $4+0 = 4$; 3d : $3+2 = 5$)
Ionisation (Atome déjà construit)	$4s \rightarrow 3d$	Dans l'atome complet, l'électron 4s ressent un $Z^* = 3,75$, bien plus faible que le $Z^* = 6,25$ d'un électron 3d. L'électron 4s est donc moins lié : il part en premier.

À retenir : Dans les deux cas, l'ordre est 4s avant 3d, mais pour des **raisons différentes** !

Exercice D : Problème de synthèse

1. Énergies d'ionisation :

(a) H et He⁺ par le modèle de Bohr :

- H ($Z = 1$) : $E_i = |E_1| = 13,6$ eV.
- He⁺ ($Z = 2$) : $E_i = 13,6 \times 2^2 = 54,4$ eV.

Ces valeurs sont parfaitement prédites par le modèle de Bohr. L'écart avec He neutre (24,6 eV) est dû au fait que He n'est pas un hydrogénoïde : il a deux électrons qui se repoussent.

(b) Tendance Li, Na, K par le modèle de Slater :

- Li ($Z = 3$) : $1s^2 2s^1$, $Z^*(2s) \approx 1,3$, $n^* = 2$
- Na ($Z = 11$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, $Z^*(3s) = 2,20$, $n^* = 3$
- K ($Z = 19$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, $Z^*(4s) = 2,20$, $n^* = 3,7$

De Na à K, Z^* est pratiquement identique (2,20), mais n^* augmente ($3 \rightarrow 3,7$). Comme $E \propto (Z^*/n^*)^2$, l'énergie de liaison diminue, donc E_i diminue. Le long d'une colonne, c'est l'augmentation de n (et n^*) qui gouverne la tendance, pas la variation de Z^* .

À savoir : Le long d'une colonne : E_i **diminue** quand on descend, car l'électron de valence est sur une couche de plus en plus externe.

(c) He et He⁺ :

- He⁺ est un hydrogénoïde : un seul électron autour d'un noyau $+2e$. Modèle de Bohr exact : $E_i = 54,4$ eV.
 - He neutre a deux électrons $1s$. Chaque électron subit :
 - L'attraction du noyau $+2e$.
 - La répulsion de l'autre électron.
 - Un blindage partiel : $\sigma = 0,30$ pour l'autre $1s$.
- D'où $Z^* = 2 - 0,30 = 1,70$. L'énergie d'ionisation calculée est :

$$E_i \approx 13,6 \times \left(\frac{1,70}{1} \right)^2 = 39,3 \text{ eV}$$

La valeur expérimentale (24,6 eV) est plus faible car le modèle de Slater ne capture pas parfaitement la corrélation électronique. Mais qualitativement, on comprend pourquoi $E_i(\text{He}) < E_i(\text{He}^+)$: le blindage et la répulsion réduisent l'attraction effective.

2. Rayons atomiques :

Le rayon atomique suit approximativement : $r \propto \frac{n^{*2}}{Z^*}$.

- Na : $n^* = 3$, donc $Z^* = 2,20 \Rightarrow r \propto 9/2,20 \approx 4,09$
- K : $n^* = 3,7$, ça donne $Z^* = 2,20 \Rightarrow r \propto 13,69/2,20 \approx 6,22$

Le rapport $r(\text{K})/r(\text{Na}) \approx 6,22/4,09 \approx 1,52$ est cohérent avec le rapport expérimental $227/186 \approx 1,22$. L'augmentation du rayon de Na à K s'explique par l'augmentation de n^* (la couche de valence est plus externe), alors que Z^* reste inchangé.

Estimation pour Li : $n^* = 2$, $Z^* \approx 1,3$.

$$r \propto \frac{4}{1,3} \approx 3,08$$

Le rayon du lithium devrait être plus petit que celui du sodium (4,09). Expérimentalement : $r(\text{Li}) \approx 152$ pm, contre 186 pm pour Na. La tendance est correctement prédite.

À savoir : Le rayon atomique augmente quand on descend dans une colonne (Na $\rightarrow$ K) car l'électron de valence occupe une couche plus externe (n plus grand).

Récapitulatif des séries spectrales :

Série	Niveau final n_1	Domaine spectral	Limite de série
Lyman	1	Ultraviolet	91,2 nm
Balmer	2	Visible / UV proche	364,6 nm
Paschen	3	Infrarouge proche	820,4 nm
Brackett	4	Infrarouge	1458 nm
Pfund	5	Infrarouge lointain	2278 nm
Humphreys	6	Infrarouge très lointain	3280 nm

