La **physique classique** qui permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallut avoir recours à la mécanique ondulatoire pour remédier à ces problèmes.

III-1 Comportement ondulatoire de la matière et postulat de De Broglie

Planck et **Einstein** ont été conduits à attribuer à la lumière une nature à la fois ondulatoire et corpusculaire. Un rayonnement de longueur d'onde pourrait être décrit sous son aspect corpusculaire par des photon d'énergie **E = hν** et de quantité de mouvement **p=h/λ** où h est la constante de Planck.

En 1924, **Louis De Broglie** pensa étendre cette dualité onde-corpuscule à la matière : l'e- et plus généralement **toute particule matérielle possédait à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires**. Il associa donc à une particule en mouvement caractérisée par une masse **m** et une vitesse **v**, une onde monochromatique de longueur d'one λ t. q :

$$\lambda = h/mv \text{ ; h : Cte de Planck } (h = 6{,}625.10^{-34} \text{ J.s})$$

Ex :

Soit un ballon, de masse 400g, projeté à une vitesse de 30 $m.s^{-1}$ (108 $km.h^{-1}$). Calculons la longueur d'onde associée au ballon :

$$\lambda_{ballon} = h/mv = \frac{6{,}625.10^{-34}}{400.10^{-3} \times 30} = 5{,}5.10^{-35} m = 5{,}5.10^{-25} \text{ Å}$$

λ_{ballon} est **impossible à mesurer** ⇒ n'a donc pas de signification physique.

Par contre un e- de masse $9{,}1.10^{-31}$ kg animé de la même vitesse (30 $m.s^{-1}$) aura une longueur d'onde :

$$\lambda_{e-} = h/mv = \frac{6{,}625.10^{-34}}{9{,}1.10^{-31} \times 30} = 2{,}4.10^{-5} \ m = 2{,}4.10^{5} \text{ Å}$$

λ_{e-} est parfaitement observable (Infra-rouge lointain).

En comparant ces deux valeurs λ_{ballon} et λ_{e-} on peut conclure qu'**à l'échelle macroscopique**, **c'est l'aspect corpusculaire qui domine** et qu'**à l'échelle microscopique c à d l'échelle atomique c'est l'aspect ondulatoire qui domine**.

III-2 Principe d'incertitude d'Heisenberg

L'une des conséquences de la dualité onde-corpuscule de la matière est le principe d'incertitude formulé en 1927 par **Heisenberg.** Selon ce principe, fondamental, **il est impossible, à l'échelle microscopique, de connaître avec une bonne précision à la fois la position et la vitesse d'une particule.** Les incertitudes ΔX sur la position et ΔV sur la vitesse sont liées par la relation :

$$\boxed{\Delta X \cdot \Delta p \geqslant \frac{h}{2\Pi} \quad \text{ou} \quad \Delta X \cdot \Delta V \geqslant \frac{h}{2\Pi m}}$$

Ex : Supposons que le rayon de la 1ère orbite de Bohr soit déterminé avec une précision relative de 1%. Quelle sera l'incertitude ΔV_1 sur la vitesse de l'e-.

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = 0{,}01 \quad \Longrightarrow \Delta r_1 = 0{,}01 \times 0{,}529.10^{-10}\ m$$

$$\Delta p_1 = m\,\Delta V_1 \quad \Longrightarrow \quad \Delta V_1 = \frac{h}{2\Pi m\,\Delta r_1}$$

$$\Longrightarrow \Delta V_1 = \frac{6{,}625\ 10^{-34}}{2\Pi\ 9{,}1.10^{-31} \times 0{,}529.10^{-12}} = 2{,}19.10^{8}\ m.s^{-1}$$

On constate que $\Delta V_1 \approx C$ (vitesse de la lumière), or $V_1 = 2{,}19.10^6\ m.s^{-1} \Rightarrow \Delta V_1 = 100\ V_1$ **!!**

$\Rightarrow$ **la vitesse de l'e- est totalement inconnue**

Conclusion : si on ne peut pas connaître avec précision à la fois position et vitesse de l'e-, on ne peut pas prévoir sa trajectoire, c à d impossible à localiser dans l'espace. Ce fait conduit à **abandonner la notion classique de trajectoire en faveur d'une notion de probabilité de présence de l'e- dans une région de l'espace entourant le noyau**.

III-3 Fonction d'onde et équation de Schrodinger

A cause de son comportement ondulatoire, l'e- va obéir à des lois semblables à celles appliquées en optique. Le mouvement de l'e- ne peut donc être décrit qu'en résolvant l'équation de propagation de l'onde qui lui est associée. Cette équation a été **formulée la 1ère fois par Schrodinger** sous forme d'une équation différentielle qui porte son nom et qui s'écrit :

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi}$$

Ψ : **la fonction d'onde associée à l'e-**

E : l'énergie totale de l'e-

$\hat{H}$: **l'opérateur Hamiltonien**

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V = -\frac{h^2}{8m\Pi^2}\Delta + V$$

$\hbar = \frac{h}{2\Pi}$: **Cte de planck réduite**

V : l'énergie potentielle du système

Δ : **l'opérateur Laplacien**

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

● La résolution de cette équation donne une fonction mathématique du temps et des coordonnées du point M (x, y, z) où se trouve l'e-.
● Cette fonction est appelée fonction d'onde et se note : **ψ(x, y, z, t)**. Elle traduit tout ce que l'on sait du comportement de l'e- .
● La fonction **ψ** n'a pas de signification physique.
● Par contre, le produit **ψ.ψ*= |ψ|²** ; **ψ*** : conjugué de **ψ** représente **la probabilité de présence** de l'e-, à l'instant t, dans un volume **dV** unitaire entourant le point M (x, y, z) : **dP = |ψ|² dV**
● **dP/dV = |ψ|²** représente la **densité de probabilité ou densité électronique**
● L'intégrale $P_v = \int_v |\psi|^2 dv$ représente la **probabilité de trouver l'e- dans le volume V à l'instant t**.
● Quand $V \to \infty \Rightarrow \int_v |\psi|^2 dv = \int_{espace} |\psi|^2 dv = 1$ Car l'e- est certainement quelque part dans l'espace infini (**condition de normalisation**).

<u>A souligner</u> : l'équation de Schrodinger n'admet de solution simple que dans le cas de l'atome H et des ions hydrogénoïdes.

<u>Remarque</u> :

- Etat stationnaire : l'état stationnaire c'est l'état où **ψ(x, y, z, t)** ne dépend plus du temps, elle **dépend uniquement des coordonnées spatiales (x, y, z)** ⇒ On a dans ces conditions une fonction d'onde d'espace **ψ(x, y, z)**.

- Cet état stationnaire sera toujours supposé pour simplifier le problème d'étude en mécanique quantique.

III-4 Nombres quantiques

La résolution mathématique de l'équation de Schrodinger introduit 3 nombres entiers, définissant l'état de l'électron, qu'on appelle les nombres quantiques.

1. Nombre quantique principal n

Ce nb coincide avec celui introduit par Bohr, il définit l'énergie $\mathbf{E_n}$ de l'atome **et détermine la taille des orbites**. On retrouve pour $\mathbf{E_n}$ le même résultat qu'avec la théorie de Bohr :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13{,}64}{n^2}\ \text{eV}$$

n est un entier positif (n = 1, 2, 3….) qui caractérise les niveaux ou couches :

n = 1	**correspond au niveau K**	**ou couche K**
n = 2	**correspond au niveau L**	**ou couche L**
n = 3	**correspond au niveau M**	**ou couche M**
n = 4	**correspond au niveau N**	**ou couche N**
n = 5	**correspond au niveau O**	**ou couche O**
n = 6	**correspond au niveau P**	**ou couche P**
n = 7	**correspond au niveau Q**	**ou couche Q**

2. Nombre quantique secondaire l

Ce nombre coïncide avec celui introduit par Sommerfeld, il définit le **moment cinétique orbital** de l'e- et **détermine la forme des « orbites »**. **l** est un entier t. q : $\mathbf{0 \leq l \leq n-1}$

Selon la valeur de **l** on peut dire que :

- l'électron est dans un état s si l = 0

- l'électron est dans un état p si l = 1

- l'électron est dans un état d si l = 2

- l'électron est dans un état f si l = 3

s, p, d et **f** seront appelées par la suite « **orbitales** »

Ex :

n	$0 \leq l \leq n-1$	Type d'orbite (ou orbitale)
3	0	s
	1	p
	2	d

Dans la couche M caractérisée par **n = 3 on a trois formes d'orbites (ou orbitales) possibles** qui constituent **des sous-couches** où seront disposés les électrons.

3. Nombre quantique magnétique m_l

Ce nb coïncide également avec celui introduit par Sommerfeld, il définit le **nombre d'orientations** prises par le moment cinétique de l'e- en présence d'un champ magnétique extérieur : m_l est un entier t. q : $-l \leq m_l \leq +l$

Ex :

$$n=3 \begin{cases} l=0 \longrightarrow m_l = 0 \longrightarrow \text{l'orbitale 3s} \\ l=1 \longrightarrow m_l = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases} \longrightarrow \text{l'orbitale 3p} \\ l=2 \longrightarrow m_l = \begin{cases} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{cases} \longrightarrow \text{l'orbitale 3d} \end{cases}$$

4. Nombre quantique de spin m_s (ou s)

Ce nombre **définit le moment cinétique propre de l'e- dû à la rotation de l'e- sur lui-même**. Puisqu'il n'y a que de façons de tourner autour de soi-même, soit dans le sens trigonométrique, soit dans le sens inverse, m_s ne peut prendre que deux valeurs : $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$ et ceci quelle que soient les valeurs de **n**, **l** et m_l.

III-5 Orbitales atomiques

1. Définition et notation

On appelle **orbitale atomique (OA)**, pour un e- donné, une **surface limite qui entoure une région de l'espace à l'intérieur de la quelle on a 95% de chance et plus de trouver l'e-** (probabilité = 0,95).

- Le nom donné à chaque (OA) est lié à ses éléments de symétrie.

- Les (**OA**) sont représentées par un chiffre suivi d'une lettre : le chiffre indique la valeur de **n**, la lettre correspond à la valeur de **l.**

Ex : 2s correspond à n=2 et l=0
2p correspond à n=2 et l=1
4d correspond à n=4 et l=2
5f correspond à n=5 et l=3

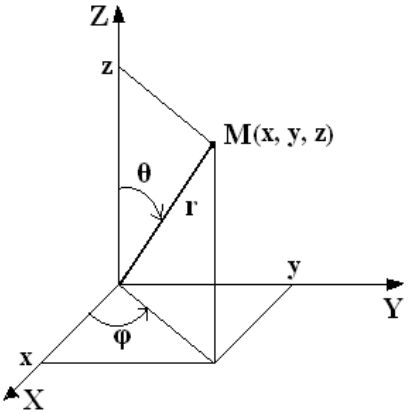
2. Quelques orbitales de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

Les **orbitales atomiques** sont **obtenues** mathématiquement **sous forme de fonction d'onde $\psi_{n,l,m}$ (x, y, z)**. Puisque l'énergie potentielle présente une symétrie sphérique autour du noyau :

$$E_p(r) = -\frac{Ze^2}{4\Pi\varepsilon_0 r}$$

ε_0 : permitivité du vide $=8{,}85.10^{-12}$ (SI)
r : distance séparant noyau-électron
Z : numéro atomique
Z(H)=1 ; Z(Hydrogénoïde) >1

il est très commode d'utiliser les **coordonnées sphériques (r, θ, φ)**. Les fonctions **ψ (x, y, z)** changent alors de variables et deviennent **ψ (r, θ, φ)** :



$x = r \sin\theta \cos\varphi$	$0 \leqslant r \leqslant \infty$
$y = r \sin\theta \sin\varphi$	$0 \leqslant \theta \leqslant \Pi$
$z = r \cos\theta$	$0 \leqslant \varphi \leqslant 2\Pi$

Avec ce changement de variable, l'élément **dv** aura pour expression :

$dv = dx\,dy\,dz = r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr$

Les fonctions d'onde **ψ (r, θ, φ)** solutions dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes ont alors les expressions suivantes :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r).\ A(\theta,\varphi)$$

R(r) : fonction Radiale ; A (θ, φ) : fonction Angulaire ; R(r) et A (θ, φ) sont indépendantes l'une de l'autre.

Le tableau suivant donne les fonctions d'onde $\psi_{n,l,m}$ pour l'atome d'hydrogène (Z=1) et des ions hydrogénoïdes (Z >1) :

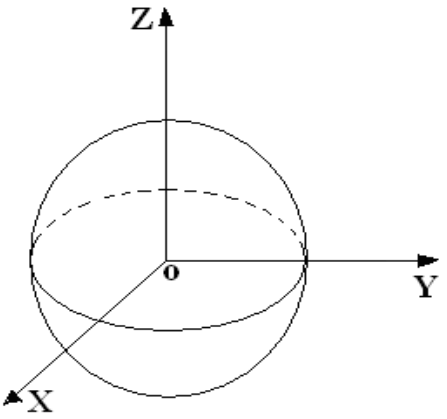
Couche	Nombres quantiques			OA	Fonction d'onde $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
	n	l	m_l		
K	1	0	0	1s	$\Psi_{1,0,0}= (1/\sqrt{\Pi})(Z/r_1)^{3/2}\, e^{-Zr/r_1}$
L	2	0	0	2s	$\Psi_{2,0,0}=(1/4\sqrt{2\Pi})(Z/r_1)^{3/2}\,(2-Zr/r_1)\, e^{-Zr/2r_1}$
	2	1	0	$2p_z$	$\Psi_{2,1,0}=(1/4\sqrt{2\Pi})(Z/r_1)^{5/2}\, e^{-Zr/2r_1}\, r\cos\theta$
	2	1	1	$2p_x$	$\Psi_{2,1,1}=(1/4\sqrt{2\Pi})(Z/r_1)^{5/2}\, e^{-Zr/2r_1}\, r\sin\theta\cos\varphi$
	2	1	-1	$2p_y$	$\Psi_{2,1,-1}=(1/4\sqrt{2\Pi})(Z/r_1)^{5/2}\, e^{-Zr/2r_1}\, r\sin\theta\sin\varphi$

r_1 = 0,529 Å = rayon de la 1ère orbite de Bohr

3. Forme des orbitales atomiques

a. Orbitales type ns (1s, 2s, 3s …)

Les orbitales atomique (OA) des électrons **s** ($\Psi_{1,0,0}$) ne dépendent ni **θ** de ni de **φ**. Elles présentent



OA type ns

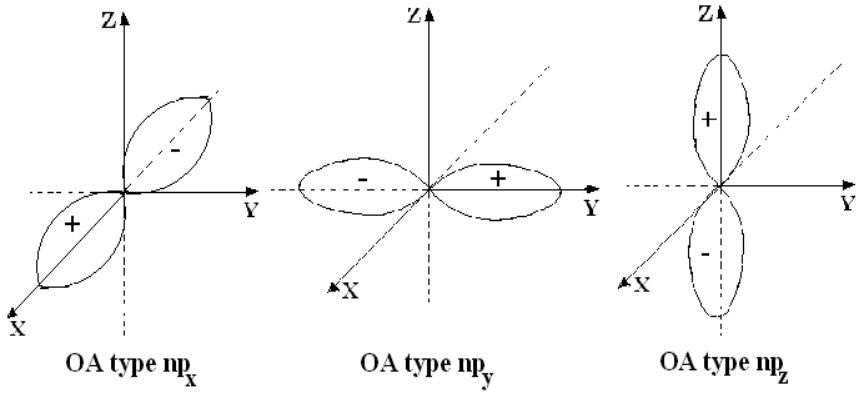
donc une **symétrie sphérique par rapport au noyau**.

Les OA **ns** seront schématisées par une case appelée case quantique :

ns

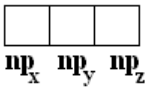
b. Orbitales type np (2p, 3p …)

Chacun des états **np** a **3 orbitales de même énergie** correspondant à $\mathbf{m_l = -1, 0, 1}$. Ces orbitales sont dirigées suivant les 3 axes **ox**, **oy** et **oz** du repère (o, x, y, z). Chaque orbitales a la forme de **deux sphéroïdes** géométriquement **symétriques** par rapport au noyau et d'axes de symétrie : ox pour np_x, oy pour np_y et oz pour np_z.



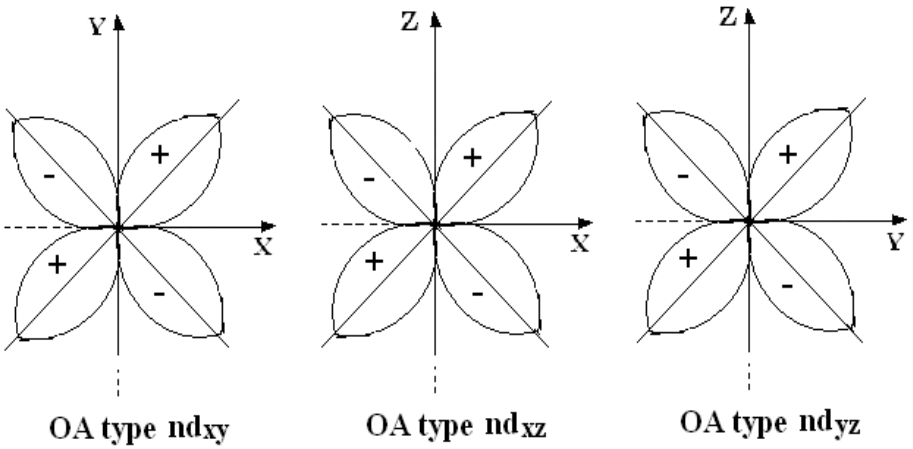
Le signe des lobes résulte de la fonction angulaire **A (θ, φ)** : si **A (θ, φ)> 0 ⇒ lobe (+) ; si A (θ, φ) < 0 ⇒ lobe (-)**

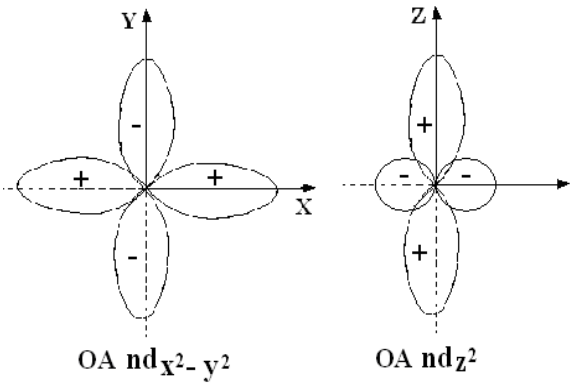
Les OA **np** seront schématisées par **3 cases quantiques accolées** :



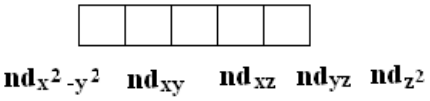
c. Orbitales type nd (3d, 4d, 5d …)

Chacun des états **nd** a **5 orbitales de même énergie** correspondant à $\mathbf{m_l = -2, -1, 0, 1, 2}$. Ces orbitales ont la forme de **sphéroïdes**. Leur centre de symétrie géométrique étant le noyau.





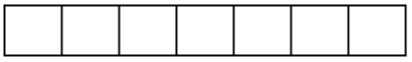
Les OA **nd** seront schématisées par **5 cases quantiques accolées** :



<u>d. Orbitales type</u> nf (4f, 5f …)

Il existe d'autres types d'orbitales : **nf, ng, nh**…dont les représentations correspondantes dépendent des propriétés de leurs fonctions **Ψ**.

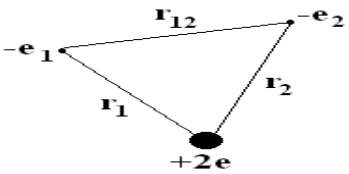
On cite en particulier les orbitales **nf** qui sont schématisées par **7 cases quantiques accolées** :



<u>III-6 Atomes polyélectroniques</u>

Dans un atome à plusieurs électrons, on doit **tenir compte** des **attractions électrons-noyau** et des **répulsions électron-électron**. L'équation de Schrodinger ne peut être résolue de façon rigoureuse et l'on doit faire appel à des **méthodes d'approximation**.

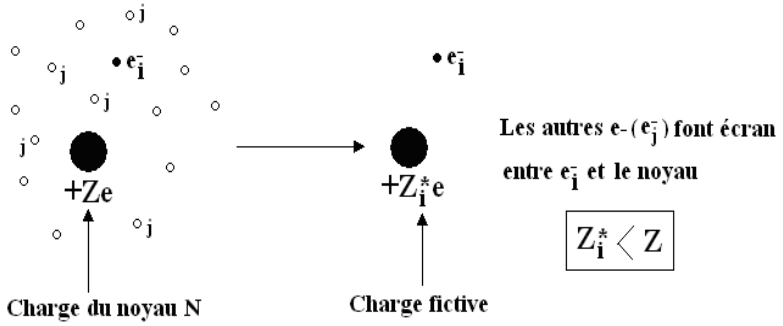
<u>Ex</u> : L'atome d'Hélium (Z=2) :



L'équation de Schrodinger est complexe et on ne peut la résoudre qu'en procédant à une approximation dite **« approximation de Slater »**.

<u>1. Approximation hydrogénoïde – Règle de Slater</u>

Dans un atome à plusieurs électrons, un e- (i) ne se déplace plus dans le champ du noyau N de charge **(+Ze)**, mais dans le champ d'une force centrale crée par une charge fictive **(+Z*$_i$e)** situé au noyau t. q : **Z*$_i$ < Z**



Z^*_i a pour expression : $\boxed{Z^*_i = Z - \sum_j \sigma_j}$

Z*$_i$: numéro atomique effectif

Z : numéro atomique

σ_j : Cte d'écran que fait l'électron j à l'électron i ($\sigma_{j/i}$ ou $\sigma_{j,i}$)

Des règles empiriques (règles de Slater) permettent de calculer les Ctes d'écran **σ_j** (voir tableau) et avec cette approximation, on peut résoudre, pour chaque e-, une équation de Schrodinger analogue à celle d'un ion hydrogénoïde :

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Ψ_i : la fonction d'onde associée à l'e-

E_i : l'énergie de l'e- e_i

$\hat{H}_i$: l'Hamiltonien correspondant à e_i

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i + V_i\Psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i - \frac{1}{4\Pi\varepsilon_0}\frac{Z_i^* e^2}{r_i}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

- L'équation de Schrodinger du système (de l'atome) est : **$H\,\Psi = E_T\Psi$**
- La fonction d'onde approchée du système (de l'atome) est obtenue par le produit :

  $\Psi = \Psi_1 . \Psi_2 . \Psi_3 ..... = \Pi\,\Psi_i$
- L'énergie totale de l'atome est alors égale à la somme des énergies **E_i** de chacun des électrons i : **$E_T = E_1 + E_2 + E_3 + ... = \sum E_i$**
- L'énergie **E_i** d'un électron **e_i** ne dépend pas seulement du nombre quantique n mais dépend également du nombre l et son l'expression est donnée par la relation :

$$E_{i(n,l)} = -13{,}64 \frac{(Z_i^*)^2}{n^2} \text{ (eV)} = f(n, l)$$

		Groupes de Slater												
	e_i \ e_j	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	6s 6p	6d	6f	7s
Groupes de Slater	1s	0,30												
	2s 2p	0,85	0,35											
	3s 3p	1	0,85	0,35										
	3d	1	1	1	0,35									
	4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35								
	4d	1	1	1	1	1	0,35							
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35						
	5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35					
	5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35				
	6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
	6d	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		
	6f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
	7s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

2. Structure électronique des atomes

La répartition des Z électrons de tout atome de numéro atomique Z, pris à l'état fondamental, obéit à **3 règles fondamentales**.

A noter que dans l'état fondamental, les e- doivent occuper les niveaux de plus basse énergie de manière à assurer à l'atome le maximum de stabilité (Principe de stabilité).

Ces 3 règles sont :

- Règle ou principe de Pauli - Règle de Klechkowsky - Règle de Hund

a. Principe de Pauli

Pour pouvoir discerner chaque e- du cortège électronique, Pauli énonça le principe :

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux ».

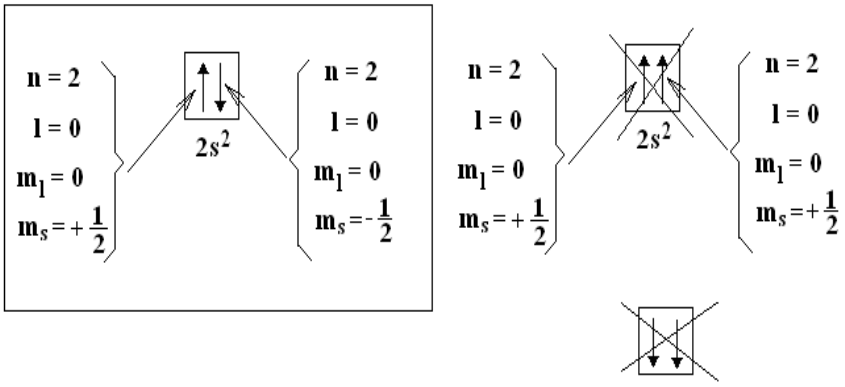
Si **n**, **l** et $\mathbf{m_l}$ sont identiques pour deux e-, on a obligatoirement :

$\mathbf{m_s = +1/2}$ **pour l'un et on le note** ↑ et $\mathbf{m_s = -1/2}$ **pour l'autre et on le note** ↓

On dit que ces 2 e- sont **« antiparallèles »** ou **« appariés ».**

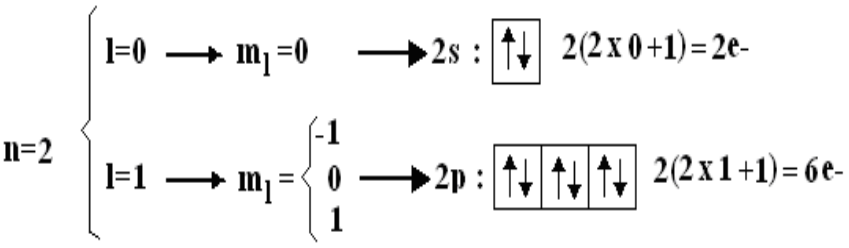
Donc une case quantique définie par une combinaison des valeurs (n, l et m_l) contient au maximum 2 électrons. On représente cette case ainsi saturée par :

Ex :



- Il y a autant de cases quantiques accolées que de valeurs différentes de $\mathbf{m_l}$ pour une valeur de **l** donnée. Une sous–couche définie par **l** est donc saturées par : **2(2l + 1) électrons**
- Alors qu'une couche définie par **n** est saturée à $\mathbf{2n^2}$ **électrons**

Ex :



La couche n=2 est donc saturée à : $2x2^2$=8 e-

On a bien : 2 + 6 =8 e-

b. Règle de Klechkowsky

L'état de plus basse énergie étant celui de stabilité maximale, les e- occupent d'abord les orbitales de plus basse énergie au cours de l'édification de l'atome.

Règle : « Le remplissage des couches électroniques se fait par ordre de (n+l) croissant et lorsque (n+l) est le même, dans l'ordre de n croissant »

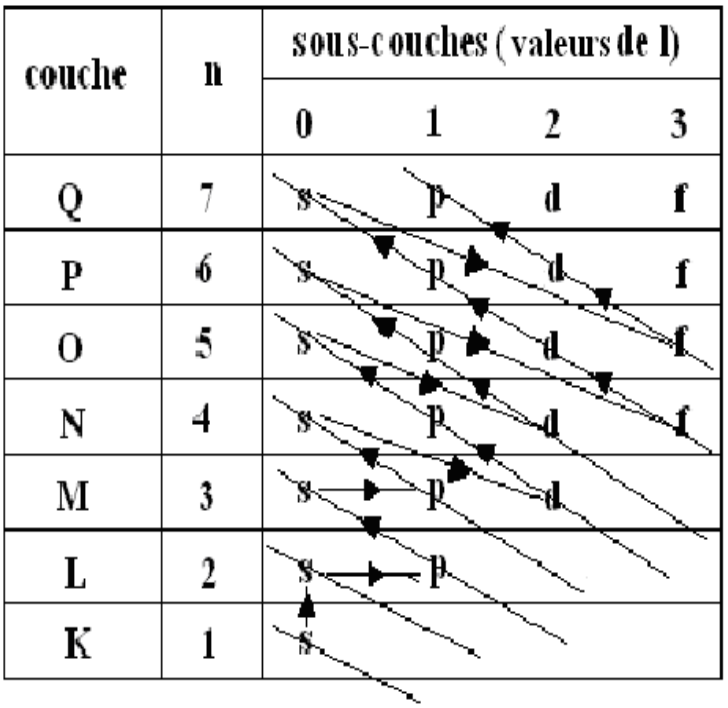
$\mathbf{E_{n,l}}$ augmente avec (n+l), si deux sous-couches ont la même valeur de (n+l).

Ex :

Pour la sous-couche **3s** on a **: n+l =3+0 = 3** et pour la sous-couche **2p** on a **: n+l = 2+1 = 3**

Donc $\mathbf{E_{2p} < E_{3s}}$

Cette règle peut alors être schématisée comme suit :



Il en résulte l'ordre suivant de remplissage des couches et des sous-couches :

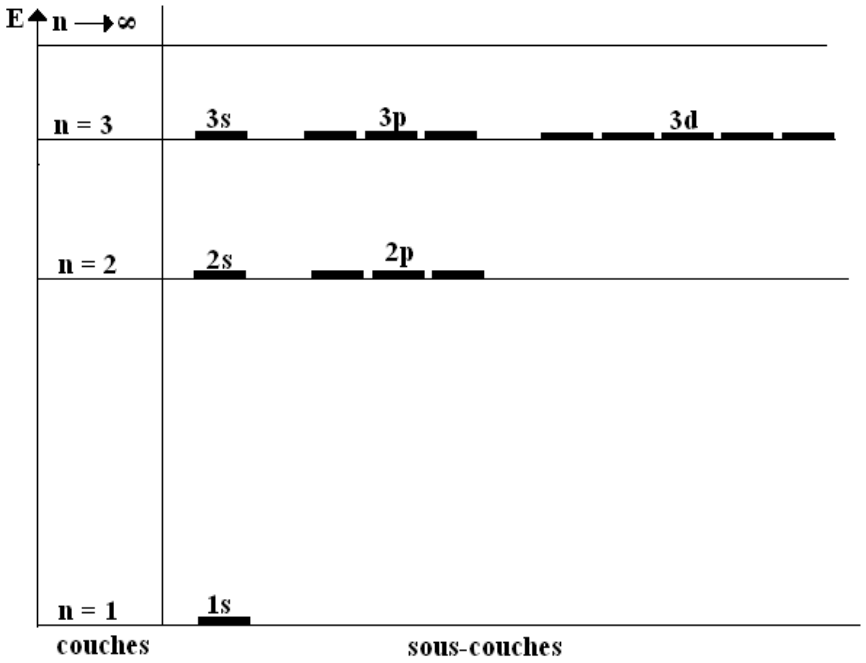
1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d <5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p

<u>Ex</u> : Ecrire la structure électronique du Titane : **Ti (Z=22) :** $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2}$

<u>Remarque</u> : <u>Degré de dégénérescence</u>

- Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, les niveaux d'énergie des orbitales décrivant l'e- sont fonction de **n** seul : $\mathbf{E_n = -\ 13{,}64\ Z^2/n^2\ (eV) = f(n)}$

La représentation de ces niveaux énergétiques donne le diagramme suivant :

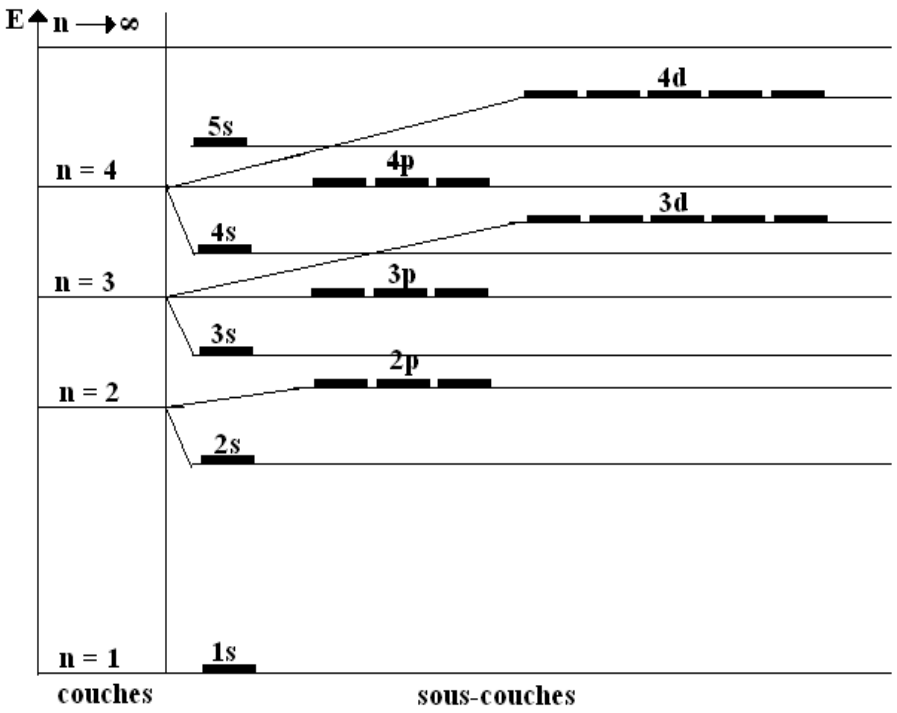


A la valeur E_n de l'énergie du niveau **n** correspond n^2 orbitales équivalentes ⇒ **le degré de dégénérescence est égal à n^2**

- Dans le cas des atomes polyélectroniques, les niveaux d'énergie dépendent de **n** et de **l :**

$$E_{n,l} = -13{,}64\ (Z^*)^2/n^2\ (eV) = f(n,l)$$

- Au niveau d'énergie caractérisé par une valeur de **n** correspond plusieurs sous-niveaux d'énergie suivant les valeurs de **l** ⇒ **levée de dégénérescence et séparation des niveaux d'énergie** ⇒ un autre diagramme énergétique :

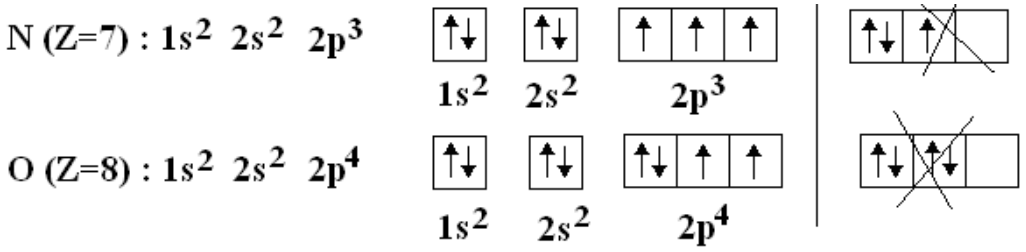


c. Règle de Hund

Lorsque les e- remplissent les orbitales d'une sous-couche donnée d'un atome à l'état fondamental, ils occupent successivement avec des **spins parallèles** ↑↑ les différentes orbitales de la **sous-couche** jusqu'à ce que cette dernière soit **à moitié remplie**.

Autrement dit, le **remplissage des cases quantiques** d'une sous-couche en formation s'effectue de telle sorte qu'on ait le **maximum de spins parallèles** dans cette sous-couche.

Ex : Configuration électronique (ou structure électronique) de l'azote **N** et de l'oxygène **O** :



- **Remarque : Multiplicité d'un atome**

L'état fondamental d'un atome correspond à l'état de plus **grande multiplicité M** telle que : **M = 2S + 1** où **S** est le spin total de l'atome (somme des spins $\mathbf{m_s}$ des e-).

Ex : Pour l'atome d'azote, on a **6 possibilités** de placer les e- dans les cases quantiques :

N (Z = 7) : $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$

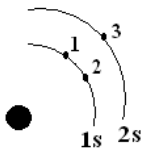
↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	S = + 3/2	M = 2 . 3/2 + 1 = 4
↑↓	↑↓	↑↓ ↑	S = +1/2	M = 2 . 1/2 + 1 = 2
↑↓	↑↓	↑↓ ↓	S = - 1/2	M = 2 . (- 1/2) + 1 = 0
↑↓	↑↓	↑ ↑ ↓	S = + 1/2	M = 2 . 1/2 + 1 = 2
↑↓	↑↓	↑ ↓ ↓	S = -1/2	M = 2 . (- 1/2) + 1 = 0
↑↓	↑↓	↓ ↓ ↓	S = - 3/2	M = 2 . (- 3/2) + 1 = -2

La 1ère possibilité où **(M = 4) correspond** donc **à l'état fondamental de l'atome d'azote** ; on retrouve ainsi la règle de Hund.

2. Exemple de calcul de l'énergie totale d'un atome polyélectronique

Ex : Li (Z=3) : sa structure électronique d'après la règle de Klechkowsky s'écrit **$1s^2$ $2s^1$**

Soit E_T l'énergie totale de l'atome de lithium et E_1, E_2 et E_3 les énergies correspondant à chaque électron du lithium ; ψ étant la fonction d'onde totale du système (Li) et ψ_1, ψ_2 et ψ_3 les fonctions d'onde propres à chaque électron. La règle de Slater permet de calculer E_T et ψ comme suit :



$$\hat{H}\,\psi = E_T\psi \qquad E_1 = -13{,}64\,\frac{(Z_1^*)^2}{n^2}\ (eV)$$

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \qquad E_2 = -13{,}64\,\frac{(Z_2^*)^2}{n^2}\ (eV)$$

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3 \qquad E_3 = -13{,}64\,\frac{(Z_3^*)^2}{n^2}\ (eV)$$

$$Z_1^* = Z - (\sigma_{2/1} + \sigma_{3/1}) = 3 - (0{,}30 + 0) = 2{,}7$$

$$Z_2^* = Z_1^* = 2{,}7$$

$$\text{d'où } E_1 = E_2 = -13{,}64\,\frac{2{,}7^2}{1^2} = -99{,}44\ eV$$

$$Z_3^* = Z - (\sigma_{1/3} + \sigma_{2/3}) = 3 - (0{,}85 + 0{,}85) = 1{,}3$$

$$\text{d'où } E_3 = -13{,}64\,\frac{1{,}3^2}{2^2} = -5{,}76\ eV$$

$$\Longrightarrow \boxed{E_T = -204{,}64\ eV}$$