

Chapitre III: Modèle quantique de l'atome

I. Notion sur la mécanique quantique

1. Dualité onde-corpuscule:

La lumière est caractérisée par une onde (électromagnétique) et par une particule (photon).

D'après la théorie des quanta (développée par Planck en 1900). Dans cette théorie l'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée. Chaque «grain» de rayonnement possède le quantum d'énergie $E = h\nu$.

En 1924, Louis de Broglie émet l'hypothèse d'une dualité onde-corpuscule. Autrement dit, il affirme que toute matière possède une onde associée. Cette dualité est exprimée par l'équation suivante sous le nom d'«onde de De Broglie»

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

La masse m et la vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ

2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/2\pi$$

Δx : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m\Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement

Exemple : une bille de 1g se déplaçant sur une droite. On donne $\Delta x = 1 \mu\text{m}$.
Calculer V en tenant compte de l'incertitude Heisenberg.

Réponse : $\Delta p_x \Delta x = h/2\pi \rightarrow \Delta p_x = h/(2\pi \Delta x)$ $\Delta p_x = 10^{-25} \text{m/s}$

Donc : Plus la précision sur la position est grande (Δx est minimale), plus l'incertitude sur la quantité de mouvement sera grande ($\Delta p_x \uparrow$).

3. Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée fonction d'onde Ψ .

La probabilité de présence est : $dP = |\Psi(x, y, z)|^2 dV$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = dP = \int_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1 \quad \psi : \text{fonction d'onde}$$

On dit que la fonction d'onde est normée.

II. Equation de schrödinger

Les fonctions d'onde ne sont pas déterminées expérimentalement. Elles ne peuvent qu'être calculées.

En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \right) \cdot \Delta + V \right] \Psi = E\Psi$$

m : masse de l'électron

V : énergie potentielle de l'électron

E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

$\Delta = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$: est Laplacien

Cette équation peut se mettre sous la forme : $H\Psi = E\Psi$

E : L'énergie de l'électron

$$\left[\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \right) \cdot \Delta + V \right] = H: \text{Opérateur Hamiltonien}$$

1. Résolution de l'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour les systèmes à un seul électron. Lorsqu'il y a plusieurs électrons, on doit alors faire appel à des approximations.

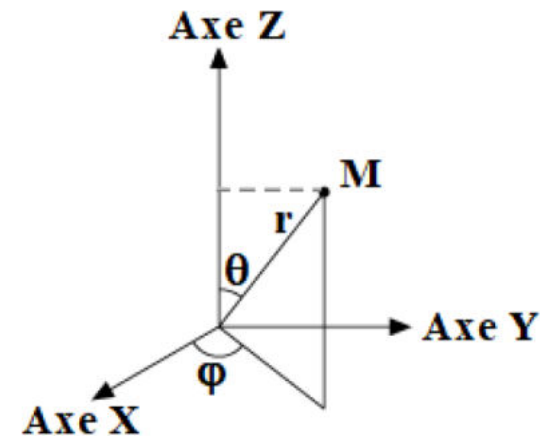
Dans l'équation de Schrödinger, Ψ est une fonction de coordonnées cartésiennes (x, y, z), mais on représente habituellement les solutions en coordonnées sphériques (r, θ, φ).

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Dans ces conditions, l'expression d'une fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ peut être mise sous la forme de produits de deux termes indépendants.

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)} = R(r)\Phi_{(\theta,\varphi)}$$

Fonction radiale Fonction angulaire



L'expression mathématique de la fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ solution de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E est paramétrée par 3 nombres quantiques: n , l et m .

la fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ s'écrit sous la forme de :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ fonction radiale dépend des nombres n et l
 $\Theta_{l,m}(\theta)$ fonction de site dépend des nombres l et m
 $\Phi_m(\varphi)$ fonction azimutale dépend du nombre m

Partie radiale
(indique le rayon)

Partie angulaire
(indique la forme)

On note cette fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ qu'on appelle aussi **Orbitale atomique OA** (est défini comme étant une région de l'espace où l'électron a la plus grande probabilité d'existence).

2. Les nombres quantiques:

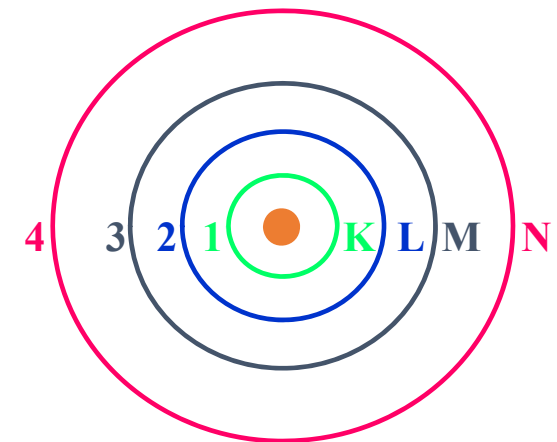
L'état d'un électron dans un atome est défini par les valeurs de 4 nombres quantiques: n , l , m et s . C à d les valeurs de ces quatre nombres "identifient" un électron dans un atome.

a. Le nombre quantique principale n , avec $n=1, 2, 3, \dots$

C'est le nombre quantique principal, noté n , qui détermine le niveau principal d'énergie E_n de l'atome et définit les couches énergétiques. C'est un entier strictement positif (donc non nul).

Les électrons se déplacent sur des couches électroniques, caractérisées par leur nombre quantique principal n ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).

Valeur de n	1	2	3	4
Couches	K	L	M	N



Un niveau n peut contenir jusqu'à $2n^2$ électrons :

- Pour le niveau $n=1$, le nombre maximum d'électrons est de 2
- Pour le niveau $n=2$, le nombre maximum d'électrons est de 8
- Pour le niveau $n=3$, le nombre maximum d'électrons est de 18

Et ainsi de suite, toujours en suivant la même règle...

Note: n intervient uniquement dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais il ne donne pas sa forme.

b. Le nombre quantique secondaire (azimutal) l , avec $l = 0, 1, \dots, n-1$

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le nombre quantique secondaire l .

$l =$ entier positif, strictement plus petit que n , tel que : $0 < l < n - 1$

- $l = 0$: sous-couche de type s
- $l = 1$: sous-couche de type p
- $l = 2$: sous-couche de type d

Valeur de l	0	1	2	3
Sous-couches	s	p	d	f

Le nombre maximum d'électron qui peut contenir une sous couche est $2(2l+1)$

Note: Comme l intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

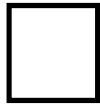
c. Le nombre quantique magnétique m , avec $m \in [-l, +l]$

Le nombre quantique magnétique (ou tertiaire), note m , est un entier relatif compris entre $-l$ et $+l$. Ce nombre décrit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique des autres charges.

Autrement dit, une sous-couche est formée de une ou plusieurs orbitales, caractérisées chacune par le nombre quantique magnétique m .

$$-l < m < +l$$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique :



Type s
 $m = 0$

Une case quantique



Type p

$m = -1; 0 \text{ ou } 1$

Trois cases quantiques

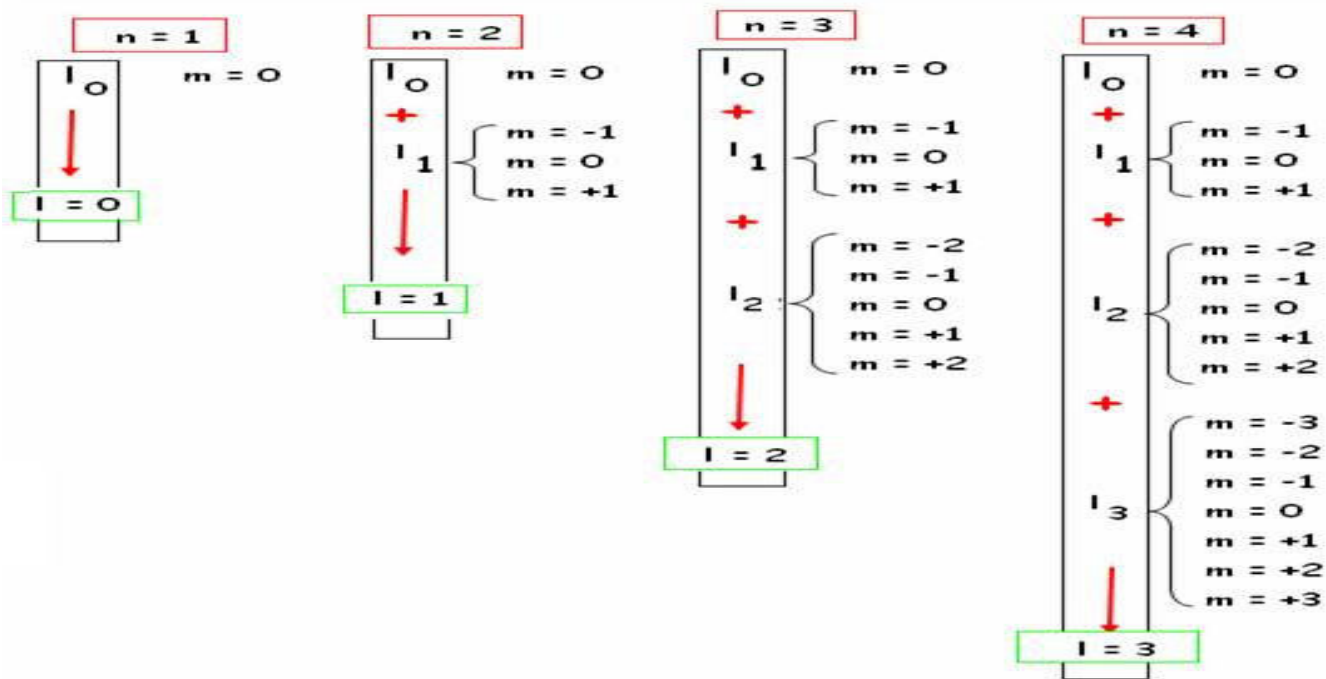


Type d

$m = -2; -1; 0; 1 \text{ ou } 2$

Cinq cases quantiques

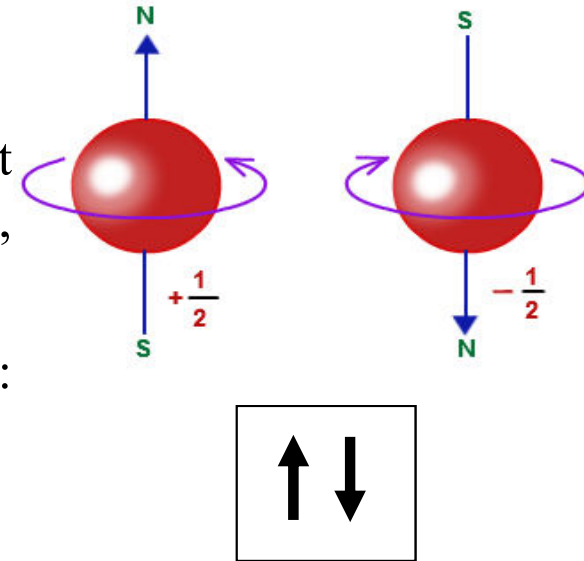
Résumé:



d. Le 4^{ème} nombre quantique: le spin s

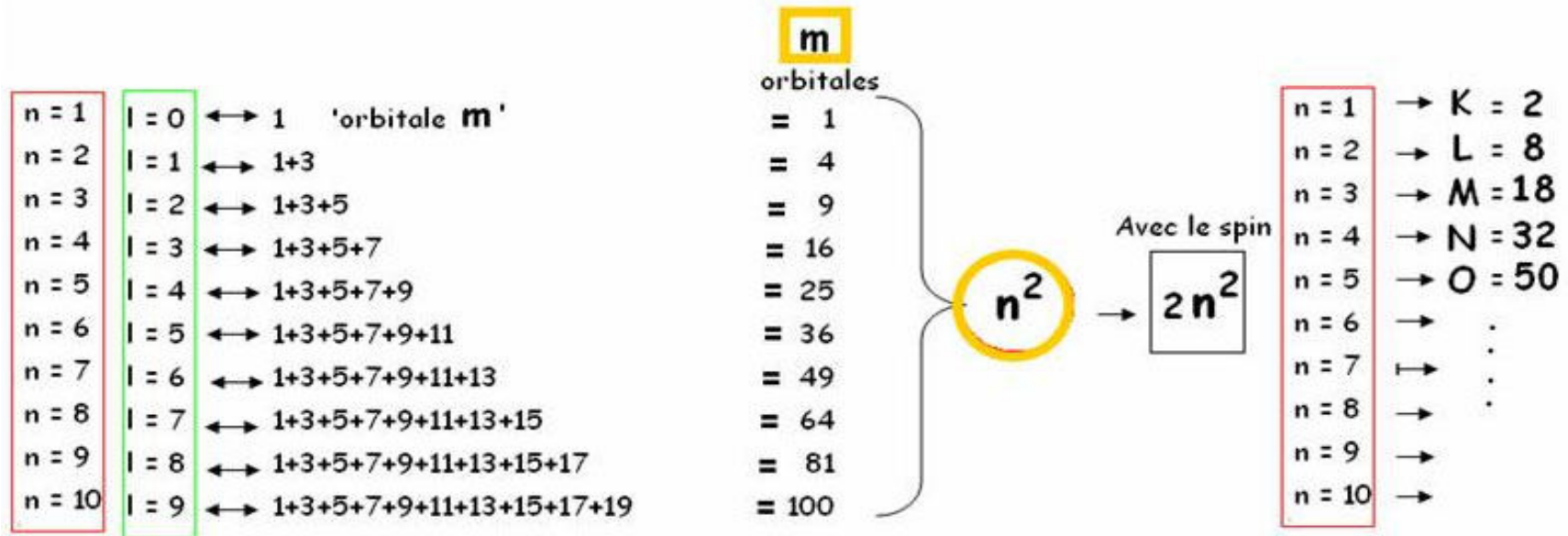
L'électron est toujours en rotation autour de lui-même, ce mouvement est dit de spin, cette rotation peut avoir lieu dans deux sens opposés, l'énergie associée à ce mouvement est quantifiée.

A ces deux rotations sont associées respectivement les deux valeurs : $s=+1/2$ flèche en haut : (\uparrow) et $s=-1/2$ flèche en bas (\downarrow).



3. Etat de l'électron :

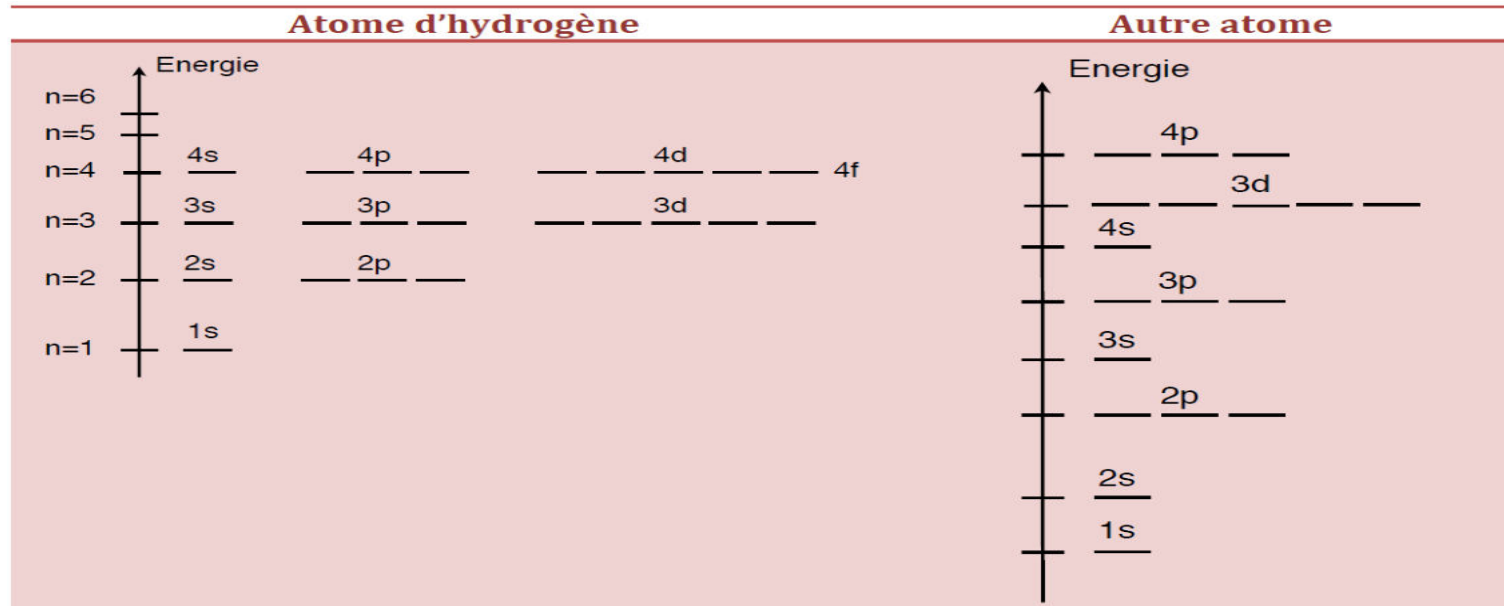
L'état d'électron est défini par les quatre nombres quantiques (n, l, m et s).



4. Le diagramme des niveaux d'énergie d'un atome:

L'énergie de l'atome d'hydrogène ne dépend que de n et est inversement proportionnelle à n^2 .

L'état du système est déterminé par la donnée du triplet n, l, m . A un niveau donné n , correspondent n valeurs de l , et à chaque valeur de l , correspondent $2l + 1$ valeurs de m . Le nombre de triplets n, l, m est égal à n^2 . A ce niveau n sont associés n^2 états du système, de même énergie.



Application

En utilisant les relations entre les trois nombres quantiques n, l et m , déterminer le nombre d'orbitales dans les trois premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

5. Les orbitales atomiques

a. L'orbitale atomique s ($l=0$)

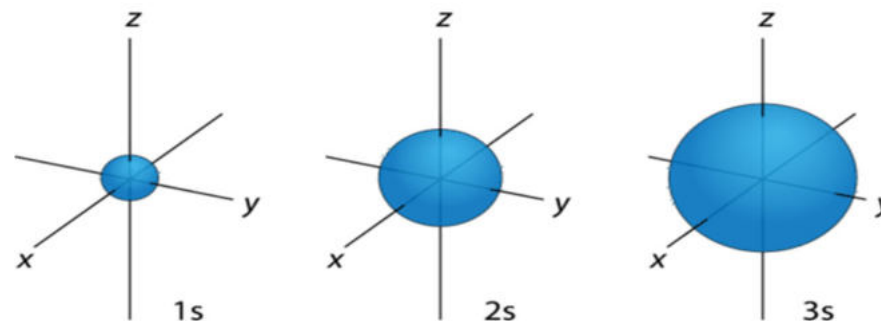
Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0 \Rightarrow$ orbitale s

Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varie de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.

$$n=1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0 \Rightarrow \Psi_{1,0,0} : \Psi_{1s}$$

$$n=2 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0 \Rightarrow \Psi_{2,0,0} : \Psi_{2s}$$

$$n=3 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0 \Rightarrow \Psi_{3,0,0} : \Psi_{3s}$$



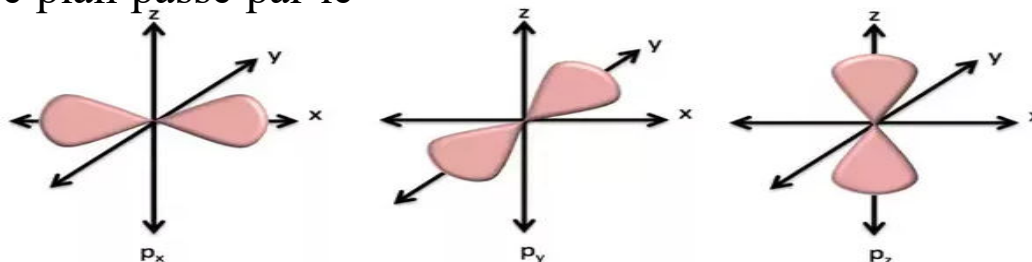
b. L'orbitale atomique p ($l=1$)

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$ ou $1 \Rightarrow 3$ orbitales p

On parle des orbitales p_x , p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.

Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

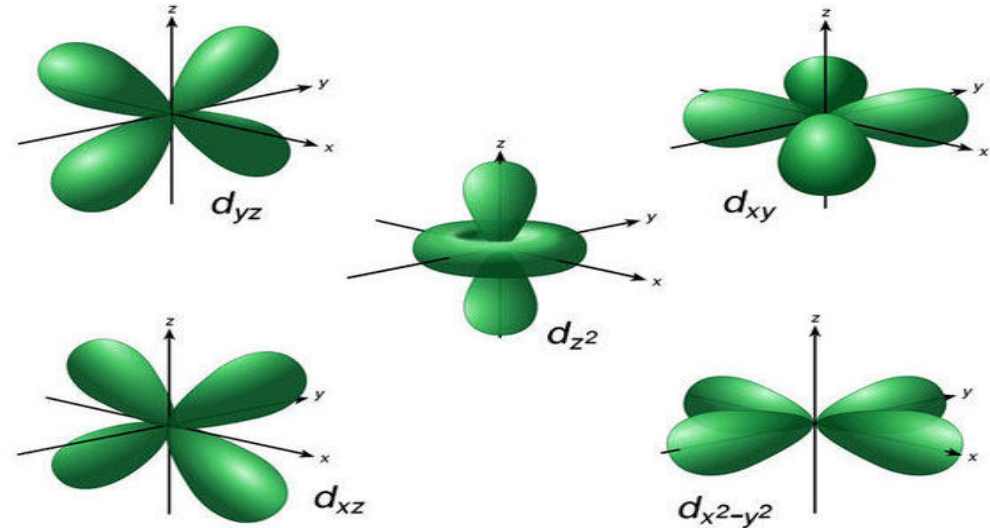
$$n=2 \quad l=1 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m=1 \Rightarrow \Psi_{2,1,1} : \Psi_{2p_x} \\ m=-1 \Rightarrow \Psi_{2,1,-1} : \Psi_{2p_y} \\ m=0 \Rightarrow \Psi_{2,1,0} : \Psi_{2p_z} \end{array} \right.$$



c. L'orbitale atomique d ($l=2$)

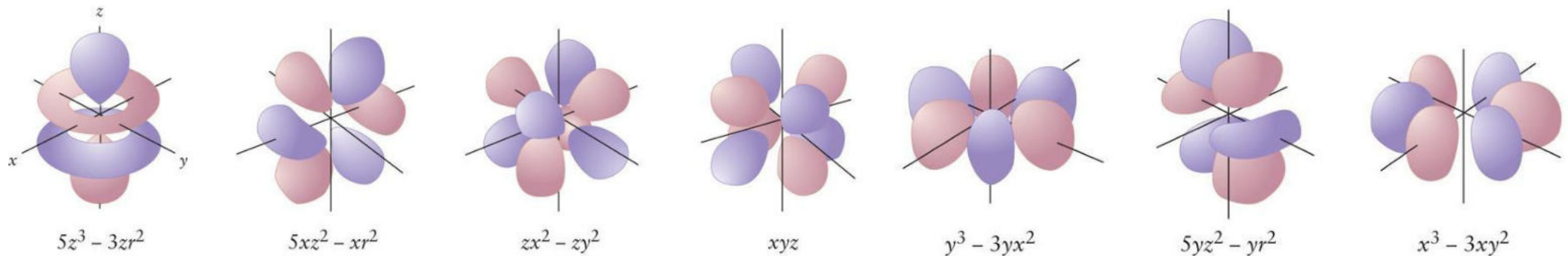
Si $l = 2 \Rightarrow m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 \Rightarrow 5$ orbitales d (d_{yz} ; d_{xy} ; d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$)

$$n=3 \quad l=2 \Rightarrow \begin{cases} m=-2 \Rightarrow \Psi_{3,2,-2} \\ m=-1 \Rightarrow \Psi_{3,2,-1} \\ m=0 \Rightarrow \Psi_{3,2,0} \\ m=1 \Rightarrow \Psi_{3,2,1} \\ m=2 \Rightarrow \Psi_{3,2,2} \end{cases}$$



d. L'orbitale atomique f ($l=3$)

Si $l = 3 \Rightarrow m = -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3 \Rightarrow 7$ orbitales f



III. Configuration électronique:

Les niveaux d'énergie sont notés nl avec la valeur de l correspondante au niveaux :

ns, np, nd, nf.

Doublet (n, l)	(1,0)	(2,0)	(2,1)	(3,0)	(3,1)	(3,2)	...
Niveau	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...

La configuration électronique d'un atome (ou d'un système) polyélectronique, dans un état donné, est la description de la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques (ou niveaux d'énergie) 1s, 2s, 2p, etc.

Le nombre d'électrons présents dans chaque sous-niveau est noté sous forme d'exposant.

Le remplissage des orbitales atomiques doit impérativement respecter les règles suivantes:

- Le principe d'exclusion de Pauli
- La règle de Hund
- La règle de KLECHKOWSKI

1. Le principe d'exclusion de Pauli (1925)

«Dans un atome polyélectronique, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques, ils diffèrent au moins par leur nombre quantique de spin».

$$S = +1/2 (\uparrow) \text{ ou } S = -1/2 (\downarrow)$$

Conséquences de ce principe :

- ❖ Une orbitale atomique ne peut contenir au plus que deux électrons, qui diffèrent alors par leur nombre de spin.
- ❖ Si deux électrons ont le même nombre de spin, ils ne peuvent pas occuper une même orbitale atomique.
- ❖ La couche n est remplie avec $2n^2$ au total.

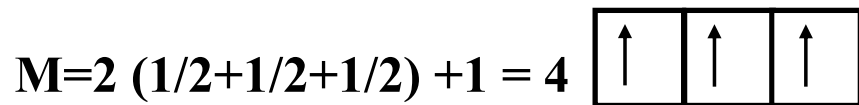
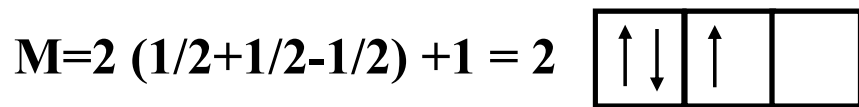
Sous-couches	s	p	d	f
Le nombre maximal d'électron que peut contenir	2	6	10	14

2. La règle de Hund

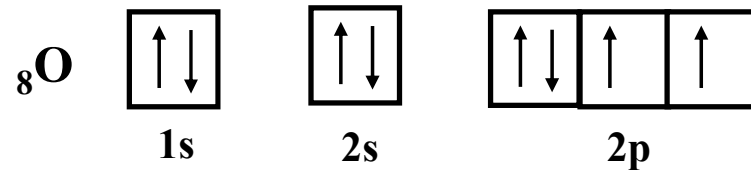
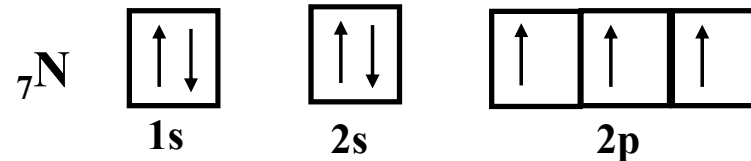
« Lorsque les électrons peuplent les orbitales atomiques d'un niveau d'énergie dégénéré, la stabilité maximale est atteinte en plaçant le maximum d'électrons seuls dans chaque orbitale et dans le même état de spin »

La stabilité augmente quand la multiplicité de spin est maximale : $M=2S+1$; $S=\sum s$; $s=\pm 1/2$

« Les électrons tendent à rester célibataires , càd, même état de spin (même valeur de s) ».



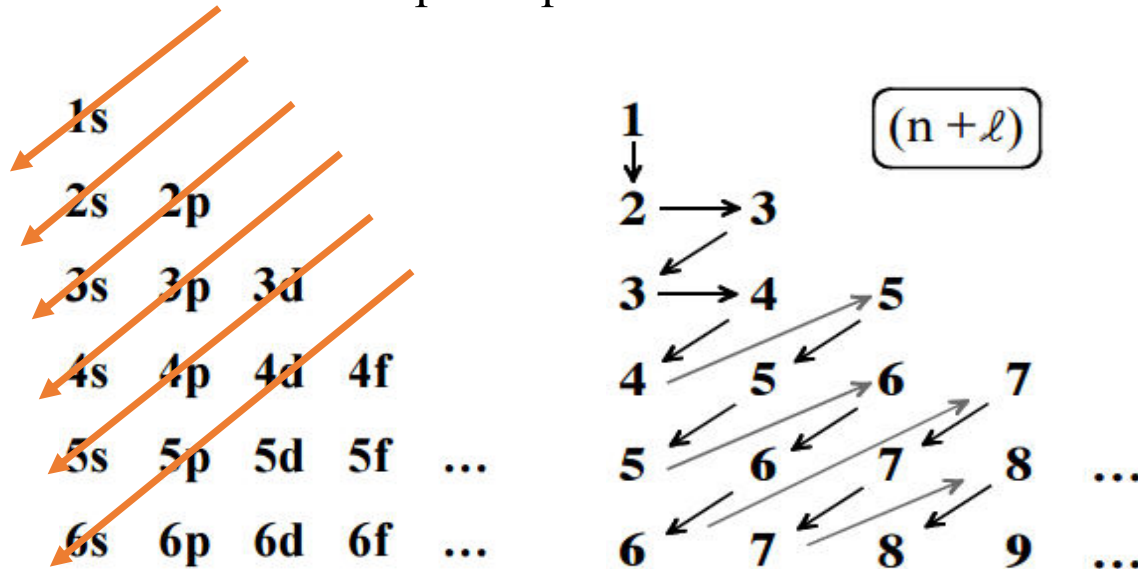
Exemples :



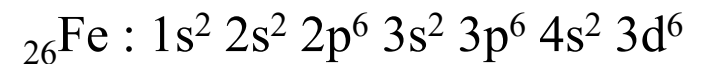
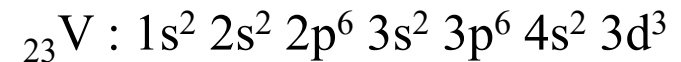
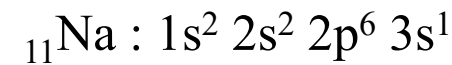
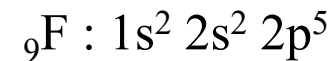
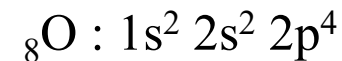
3. La règle de KLECHKOWSKI

L'occupation des orbitales atomiques se fait suivant l'ordre croissant de la somme des deux nombres quantiques n et l .

Si pour deux orbitales atomiques la valeur de $n + l$ est la même, l'orbitale qui a la plus petite valeur de n se remplit la première



Exemple



L'ordre de remplissage des sous couches ou l'écriture simplifiée de la configuration électronique est le suivant :



Exceptions à la règle de KLECHKOWSKI :

On note deux exceptions, à la règle de Klechkowski, le chrome ($_{24}\text{Cr}$) et le cuivre ($_{29}\text{Cu}$).
Nous rajouterons le cas particulier de l'or ($_{79}\text{Au}$), de l'argent ($_{47}\text{Ag}$) et du molybdène ($_{42}\text{Mo}$).

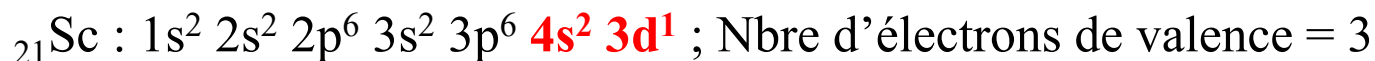
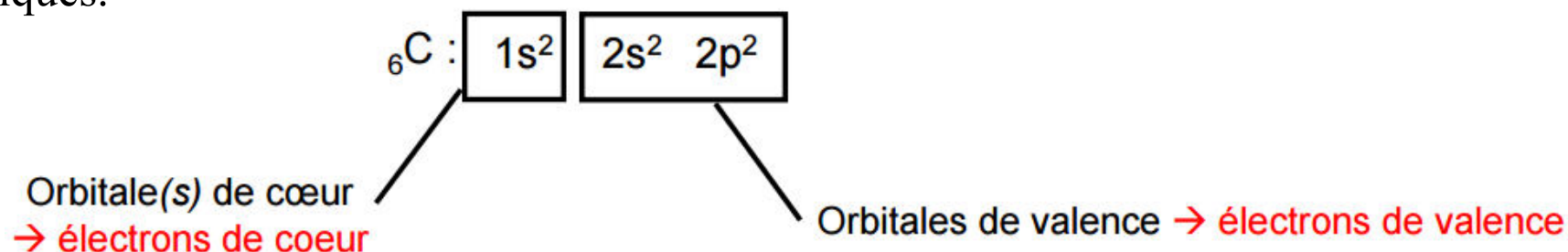
Atome	Configuration électronique	Ecriture abrégée
$_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
$_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$
$_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$
$_{79}\text{Au}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 6s^1 5d^{10}$	$[\text{Xe}] 6s^1 5d^{10}$

On devrait avoir $4s^2 3d^4$ pour le Chrome mais les niveaux 3d et 4s a moitié remplis sont plus stables que la configuration $4s^2 3d^4$. De même, pour le Cuivre, on devrait avoir $4s^2 3d^9$ mais l'atome est plus stable avec 3d rempli entièrement qu'avec 4s rempli entièrement.

4. Couche de valence (ou externe) d'un atome

On appelle couche de valence ou couche externe la dernière couche remplie, les autres électrons étant sur des couches internes (les électrons de cœur).

Ce sont ces seuls électrons de valence qui sont responsables de propriétés chimiques de l'élément et ce sont eux qui sont donc mis en jeu dans l'établissement des liaisons chimiques.

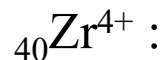
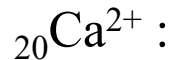
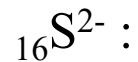
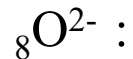


Cas des ions

Soit X l'élément de numéro atomique Z.

Cation X^{p+} : on remplit les OA en respectant les mêmes règles pour y placer $(Z-p)$ électrons.

Anion X^{q-} : on remplit les OA en respectant les mêmes règles pour y placer $(Z+q)$ électrons.



Remarque pour la couche de valence «ns (n-1)d ou ns (n-2)f» : l'ionisation s'accompagne du départ des électrons **ns** et non pas les électrons de la sous-couche **(n-1)d** ou **(n-2)f** parce que les électrons de l'OA **ns** se trouve en périphérie (à l'extérieur).