

# CHAPITRE II

## MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

### I-NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

#### 1) Dualité onde - corpuscule :

##### Postulat de De Broglie

A toute particule (corpuscule) de masse  $m$  et de vitesse  $v$  est associée une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde* et de *particule*.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = h/mv$$

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de Planck

$mv$  : quantité de mouvement

#### 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 :

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

$\Delta x$  : incertitude sur la position

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

### **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*  $\Psi$ .

La probabilité de présence est :

$$dP = |\Psi(x,y,z,t)|^2 dV$$

La fonction d'onde  $\Psi$  doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1$$

On dit que la fonction d'onde est *normée*.

## II - EQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'ATOME D'HYDROGENE

On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques.

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 :

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

$m$  : masse de l' $e^-$

$V$  : Opérateur énergie potentiel

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

$\Psi$  : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$\mathbf{H} = (-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + \mathbf{V}$  ; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène

$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  ; est le Laplacien

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et  $\Psi$  :

$$\mathbf{E}_n = -me^4 / 8\varepsilon_0^2\hbar^2n^2$$

C'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

Pour la fonction d'onde  $\Psi$  (orbitale atomique), elle fait intervenir trois nombres appelés "*nombres quantiques*" qui caractérisent l'état d'un électron. Ces trois nombres sont : n ; l et m :

\* n : nombre quantique principal (n = 1,2,3,...∞) qui définit la couche quantique (énergie de l'électron).

On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de  $n$ .

\*  $l$  est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et  $n-1$  :

$$0 \leq l \leq n-1$$

$l$  définit la notion de sous-couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

\*  $m$  est le nombre quantique magnétique, il définit la case quantique.  $m$  peut prendre toutes les valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$  :

$$-l \leq m \leq +l$$

\* Il y a  $2l+1$  valeurs de  $m$  ( $2l+1$  orbitales).

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ .

Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de  $l$ , on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

- \* Si  $l = 0$  , on dit qu'on a l'orbitale s
- \* Si  $l = 1 \rightarrow$  orbitale p
- \* Si  $l = 2 \rightarrow$  orbitale d
- \* Si  $l = 3 \rightarrow$  orbitale f

## \* Introduction du nombre quantique de spin

Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique (noté  $s$  ou  $m_s$ ) lié à la rotation autour de lui-même.

Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :

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

D'une façon générale, pour une couche  $n$  donnée, on aura  $n$  sous-couches ,  $n^2$  orbitales et  $2 n^2$  électrons au maximum.

## Représentation des orbitales.

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde  $\Psi$  et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

### **1) Orbitale s :**

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

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

### **2) Orbitales p :**

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.

## Orbitales d :

Si  $l = 2 \Rightarrow m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 \Rightarrow 5$   
orbitales d

### 1- Orbitales f :

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

## **IV - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES POLYELECTRONIQUE (CONFIGURATION ELECTRONIQUE )**

La configuration électronique d'un atome est la répartition de  $Z$  électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des quatre règles générales.

### **a) Principe d'exclusion de PAULI**

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la

même orbitale (même valeurs de  $n, l, m$ ), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin ( l'un de spin  $+1/2$  et l'autre de spin  $-1/2$ ).

### Remarque :

Une orbitale est définie par les trois nombres  $n, l$  et  $m$ . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

ns

np

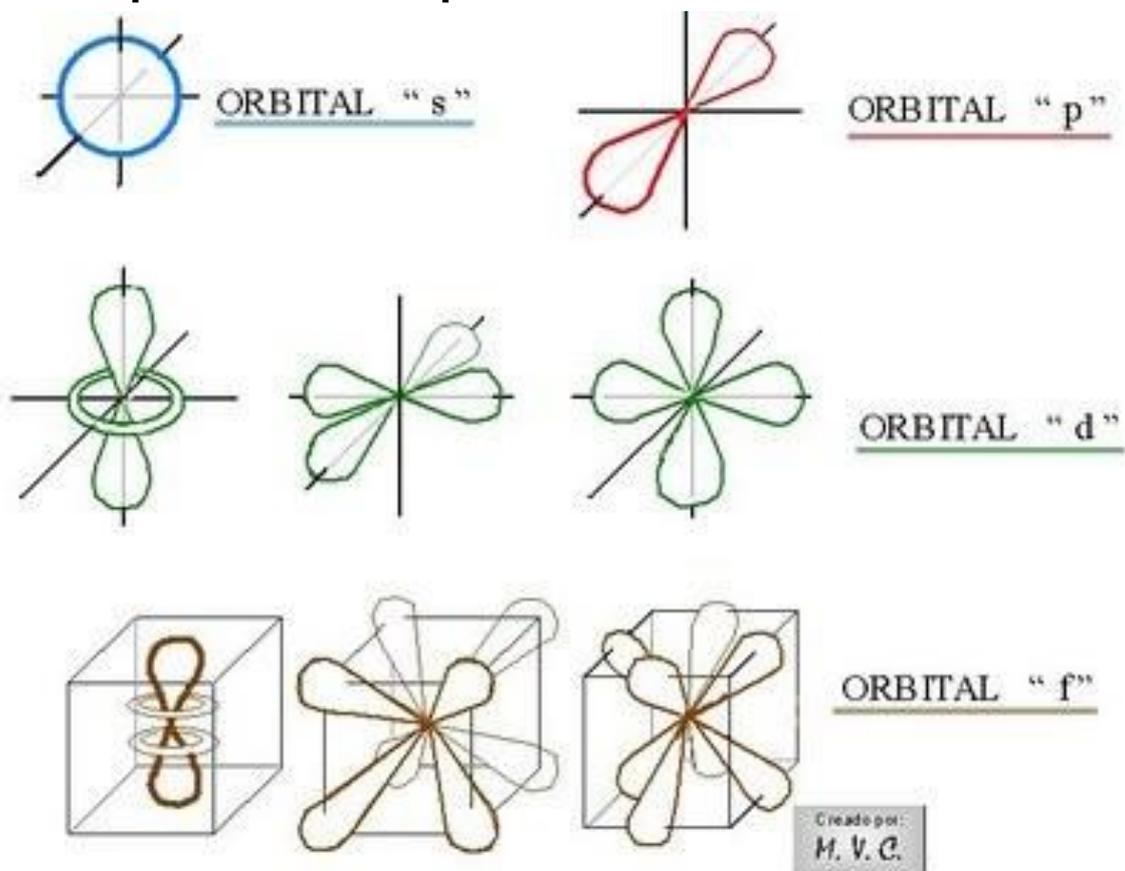
nd

nf

Pour une couche  $n$ , le nombre de cases est  $n^2$  et le nombre d'électrons est  $2n^2$ .

Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.



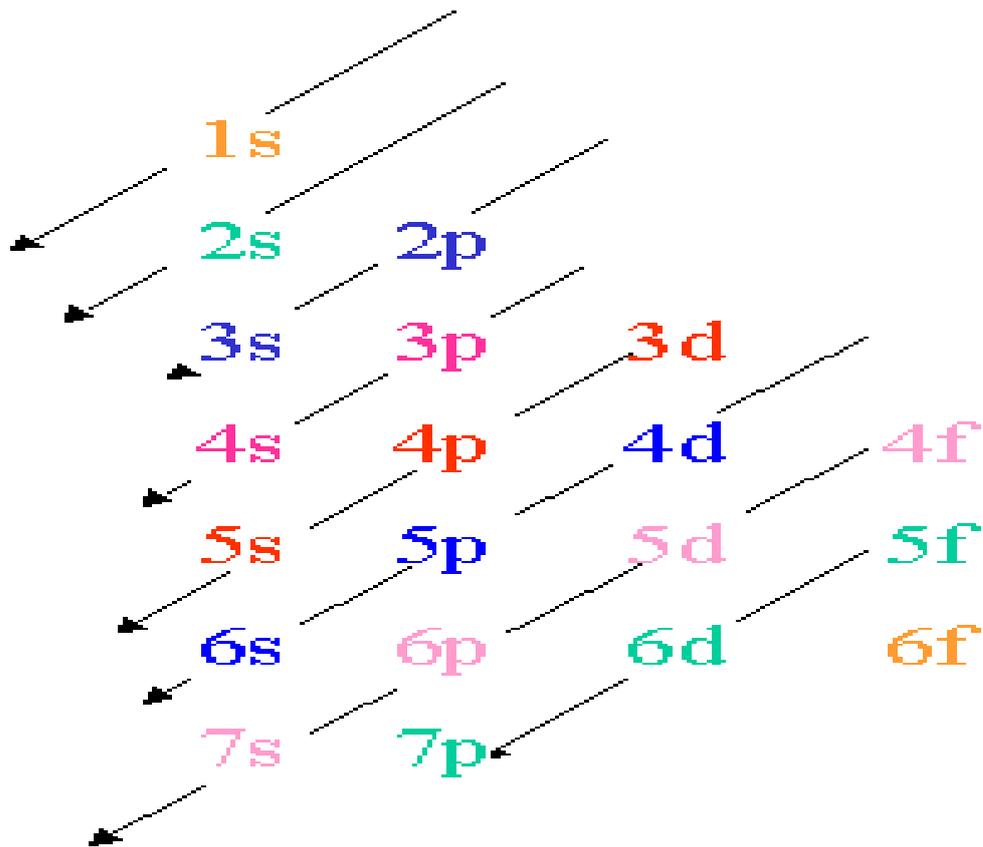
## B) Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils

occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de  $s$ ).

### **C) Règle de KLECHKOVSKI**

- + L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme  $(n + l)$ .
- + Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de  $(n + l)$ , la sous-couche, avec la plus petite valeur de  $n$ , a -l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.



### **Exceptions :**

- Groupe du Chrome ( $Z = 24$ )
- Groupe du Cuivre ( $Z = 29$ )

Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche 3d. Elles s'expliquent par le faible écart énergétique entre les orbitales 4s et 3d.