

Le modèle de Bohr (le modèle terre lune appliqué à l'atome d'hydrogène) connut un grand succès car à partir d'un modèle simple on pouvait interpréter le spectre de l'atome d'hydrogène. Mais, malgré de nombreuses retouches, ce modèle ne permit pas d'interpréter les spectres des autres atomes.

La révolution quantique est apparue au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Elle est basée sur la constatation suivante: on ne peut pas appliquer la mécanique classique à l'infiniment petit.

→ On ne peut pas décrire une particule, telle que l'électron, sous son aspect corpusculaire à l'aide de la mécanique classique (mécanique Newtonienne).

→ Il faut donc introduire un nouveau formalisme : la **mécanique quantique** (permettant l'unification quantique des deux aspects de la lumière).

Questions : \* Quelle est l'origine de la quantification de l'énergie de l'atome ?

\* Comment se situe l'électron autour du noyau ?

## I. Notions de fonction d'onde associée à l'électron.

• La mécanique classique ne nous permet pas de décrire le comportement de l'électron sous son aspect corpusculaire ou ondulatoire. Au concept classique de trajectoire (position et vitesse de la particule) on substitue, en mécanique quantique celui d'état quantique dépendant du temps.

• L'idée de base de la mécanique quantique consiste à garder la notion de particule, mais en lui associant une fonction d'onde qui la caractérise pour décrire son comportement.

La fonction d'onde est une fonction mathématique notée  $\Phi(x,y,z,t)$  caractérisant le comportement de l'électron en un point  $M(x,y,z)$  à l'instant  $t$ . Elle peut être réelle ou complexe.

Elle permet en particulier de calculer l'**énergie** de l'électron et **sa probabilité de présence** dans une région donnée de l'espace. La mécanique quantique s'appuie donc sur le fait que l'électron n'est pas sur une orbite circulaire autour du noyau comme le suggérait Bohr, mais il peut occuper tout l'espace.

• Probabilité de présence de l'électron.

Soit  $d\tau = dx.dy.dz$  un élément de volume entourant un point  $M(x, y, z)$  de l'espace à l'instant  $t$ . La probabilité de trouver l'électron à cet instant dans  $d\tau$  est donnée par  $dP$  tel que :

$$dP = D(x, y, z, t) d\tau$$

Avec  $D(x, y, z, t)$  la densité de probabilité de présence de l'électron en  $M(x, y, z)$  à l'instant  $t$ . Elle se calcule à partir de  $\Phi(x,y,z,t)$ , on montre que si la fonction d'onde est réelle alors

$$D(x, y, z, t) = \Phi^2(x,y,z,t)$$

La probabilité de trouver l'électron dans un volume  $V$  se calcule en intégrant  $dP$  sur le volume :

$$P(V) = \int_V dP = \int_V |\Phi|^2 d\tau$$

Si on étend l'étude à tout l'espace on est alors sûr de trouver l'électron on a alors :  $\int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} |\Phi|^2 d\tau = 1$

## II. Les nombres quantiques

### II.1. Définition

La mécanique quantique établit que l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres quantiques notés  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ .

➤ **Nombre quantique principal** :  $n$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ )

Il définit entièrement l'énergie  $E_n$  de l'atome d'hydrogène :  $E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$ .

On appelle niveau d'énergie l'ensemble des états atomiques correspondant à une même énergie donc dans le cas de l'hydrogène à une même valeur de  $n$ .

|                  |   |   |   |   |     |
|------------------|---|---|---|---|-----|
| n                | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| niveau ou couche | K | L | M | N | ... |

➤ **Nombre quantique secondaire ou orbital** :  $l : l \in \mathbb{N}$  et  $0 \leq l \leq n-1$

Pour  $n$  fixé,  $l$  ne peut prendre que  $n$  valeurs entières. Il est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital de l'électron :

$$\|\vec{\sigma}_o\| = \|\vec{OM} \wedge m \vec{v}\| = \sqrt{l(l+1)} \hbar.$$

Chaque niveau d'énergie de l'atome (caractérisé par  $n$ ) comporte  $n$  sous-niveaux caractérisés par  $l$ .

|             |   |   |   |   |   |     |
|-------------|---|---|---|---|---|-----|
| $l$         | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| sous-niveau | s | p | d | f | g | ... |

➤ **Nombre quantique tertiaire ou magnétique** :  $m_l : m_l \in \mathbb{Z}$  et  $-l \leq m_l \leq l$

$m_l$  peut prendre toutes les valeurs possibles entre  $-l$  et  $l$  par saut d'une unité: soit  $2l+1$  valeurs.

Exemples : Si  $l = 0$ ,  $m = 0$ ;

Si  $l = 1$ ,  $m = 0, \pm 1$ ;

Si  $l = 2$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ;...

Il quantifie la projection du vecteur moment cinétique de l'électron sur un axe privilégié (par exemple la direction d'un champ magnétique extérieur).

➤ **Nombre quantique magnétique de spin**  $m_s$

$m_s$  peut prendre deux valeurs seulement  $m_s = +\frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$

Il quantifie la projection du moment cinétique intrinsèque sur un axe.

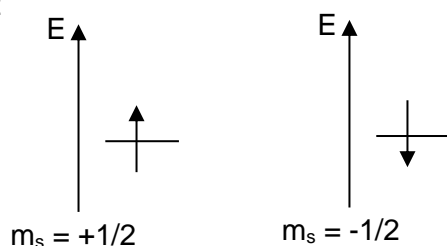
## II.2. L'état de l'atome.

- Grâce aux nombres quantiques nous pouvons définir une orbitale atomique (O.A.) à l'aide d'un triplet  $(n, l, m_l)$  en adoptant les notations suivantes :

| n   | l   | $m_l$ | O.A              |
|-----|-----|-------|------------------|
| 1   | 0   | 0     | 1s               |
| 2   | 0   | 0     | 2s               |
|     | 1   | -1    | 2p <sub>-1</sub> |
|     |     | 0     | 2p               |
|     |     | +1    | 2p <sub>+1</sub> |
| 3   | 0   | 0     | 3s               |
|     | 1   | -1    | 3p <sub>-1</sub> |
|     |     | 0     | 3p <sub>0</sub>  |
|     |     | +1    | 3p <sub>+1</sub> |
|     | 2   | -2    | 3d <sub>-2</sub> |
|     |     | -1    | 3d <sub>-1</sub> |
|     |     | 0     | 3d               |
|     |     | +1    | 3d <sub>+1</sub> |
|     |     | +2    | 3d <sub>+2</sub> |
| ... | ... | ...   | ...              |

- Pour finir de décrire complètement l'état de l'électron il faut indiquer la valeur prise par le spin  $m_s$  soit

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } m_s = -\frac{1}{2}$$



### III. Diagramme énergétique

Le diagramme énergétique permet de représenter les différents niveaux d'énergie des électrons à l'intérieur de l'atome.

L'énergie d'un électron d'un atome ne peut prendre que des valeurs discrètes : **l'énergie est quantifiée**.

L'état de plus basse énergie est appelé **état fondamental**.

Les états d'énergie supérieure sont appelés **états excités**.

S'il existe plusieurs O.A. ayant le même niveau d'énergie on dit que **le niveau d'énergie est dégénéré**.

#### III.1. Cas de l'atome d'hydrogène

C'est un cas particulier puisqu'il n'y a d'un électron et un proton.

A l'aide des O.A. et en remarquant que pour ce type d'atome l'énergie ne dépend que de  $n$  on retrouve les résultats établis par Bohr.

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

Or pour un  $n$  donné  $l$  varie de 0 à  $n-1$

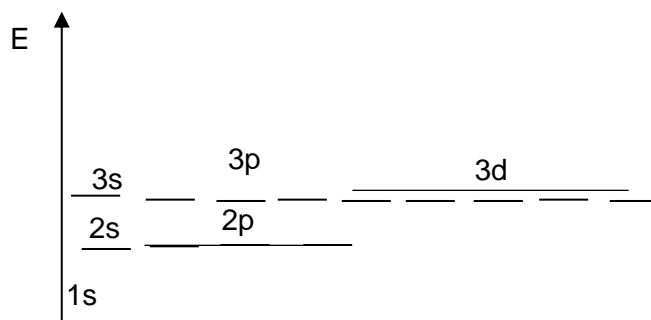
or à  $l=0 \Rightarrow 1$  valeur de  $m$

$l=1 \Rightarrow 3$  valeurs de  $m$

....

$l=n-1 \Rightarrow 2n-1$  valeurs de  $m$

$E_n$  donnée  $\Rightarrow N$  (états)  $= n^2$



Pour l'atome d'hydrogène le niveau d'énergie caractérisé par  $n$  est  $n^2$  fois dégénéré.

#### III.2. Cas des autres atomes

Pour un atome polyélectronique, c'est à dire possédant plus d'un électron, l'interaction entre les différents électrons lève partiellement la dégénérescence. Les valeurs prises par l'énergie pour un électron donné (en absence de champ électrique ou magnétique) ne dépendent que des nombres quantiques  $n$  et  $l$ .

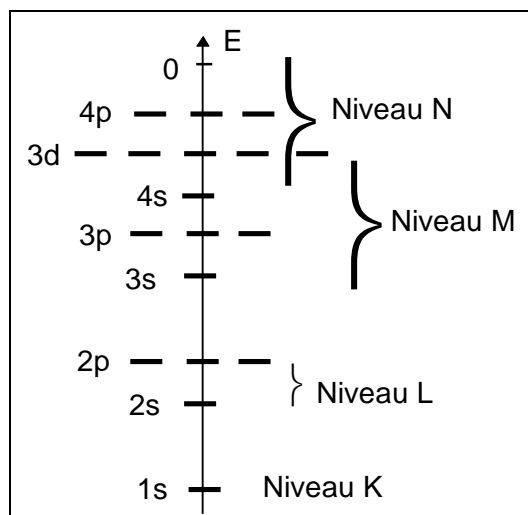
La règle de Klechkowski est une règle empirique qui permet d'établir le diagramme énergétique pour un atome polyélectronique.

- **$E$  est une fonction croissante de  $n+l$ .**
- **Pour une valeur donnée de  $l+n$ ,  $E$  est une fonction croissante de  $n$ .**

Règle graphique :

| $n \setminus l$ | 0  | 1       | 2       | 3       | ...     |
|-----------------|----|---------|---------|---------|---------|
| ...             | ←  |         |         |         |         |
| 7               | 7s | 7p      | ...     |         |         |
| 6               | 6s | 6p      | 6d      | ...     |         |
| 5               | 5s | 5p      | 5d      | 5f      | ...     |
| 4               | 4s | 4p      | 4d      | 4f      | $n+l=8$ |
| 3               | 3s | 3p      | 3d      | $n+l=6$ | $n+l=7$ |
| 2               | 2s | 2p      | $n+l=4$ | $n+l=5$ |         |
| 1               | 1s | $n+l=2$ | $n+l=3$ |         |         |

$n+l=1$



#### IV. Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion consiste à indiquer la répartition des électrons dans les différentes sous-couches ou O.A.

##### IV.1. Edification du cortège électronique: trois règles

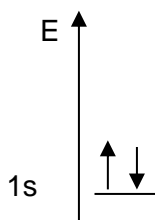
1°) **Principe de stabilité** : à l'état fondamental, tous les électrons occupent dans la limite des places disponibles, les niveaux énergétiques les plus bas.

2°) **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons différents d'au moins un nombre quantique.

3°) **Règle de Hund** : pour  $(n, l)$  donné ( c'est à dire pour un niveau énergétique donné) la plus grande stabilité correspond au maximum d'électrons non appariés ( le maximum de cases occupées avec des électrons ayant même spin).

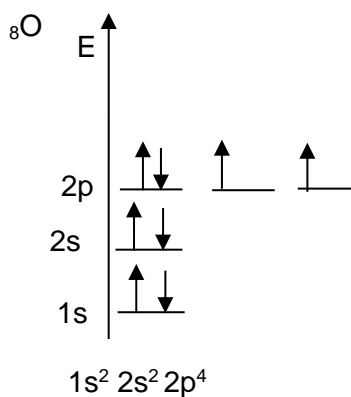
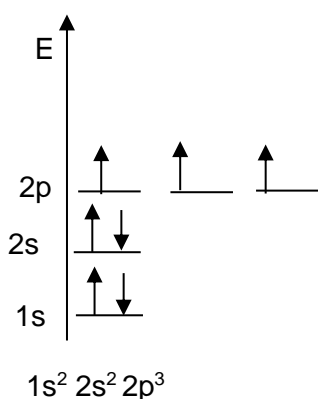
- Principe de Pauli : l'état d'un électron est complètement donné par la valeur des 4 nombres quantiques. Si on veut respecter la règle de Pauli deux électrons occupant une même O.A. doivent obligatoirement avoir des nombres de spin opposés. On dit que leurs spins sont **antiparallèles** on a alors deux électrons **appariés**.

Exemple :  ${}_2\text{He}$



- Règle de Hund : elle traduit la tendance naturelle des spins à être, pour un même niveau d'énergie, parallèles. Il est possible de vérifier expérimentalement la règle de Hund car la présence **d'électrons célibataires** (c'est à dire non appariés ) dans un atome lui confère des propriétés magnétiques particulières : il est paramagnétique, alors qu'en absence d'électrons célibataire il est diamagnétique.

Exemple :  ${}_7\text{N}$



### IV.2. Irrégularités à ces règles.

- Si Z augmente, le voisinage des niveaux énergétiques 4s, 3d et 4p, 5s entraîne certaines irrégularités.

Ex : Cu Z = 29

On devrait avoir :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

On a " " " " "  $3d^{10} 4s^1$ .

**Il y a gain en stabilité pour des couches pleines ou demies - pleines. (Attention cette règle ne s'applique qu'aux couches ns;(n-1)d ).**

Ainsi lorsqu'on écrit la configuration électronique d'un atome qui a rempli des couches (n-1)d et ns on réorganise l'écriture avec n croissant.

- Configuration électronique d'un ion.

Elle se traduit de celle de l'atome correspondant à l'état fondamental.

Exemple : Le sodium Na : Z = 11 :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

L'ion sodium:  $Na^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$

Mais lorsque dans un atome, la dernière sous couche occupée est la sous couche (n-1)d ou (n-2)f, ce sont les électrons occupant la couche ns qui sont arrachés en premier pour la formation de l'ion.

Exemple : Le fer Fe Z = 26 :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

L'ion fer (II) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Cette ionisation permet de justifier la réécriture des configurations par ordre croissant.

Pour le fer :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

### IV. 3. Electrons de cœur, électrons de valence

Les propriétés chimiques des atomes sont liées aux électrons externes, qui sont les plus sensibles aux perturbations extérieures.

Les **électrons de cœur** occupent les O.A. d'énergies les plus basses et les **électrons** externes ou électrons **de valence** occupant les O.A. d'énergie les plus hautes.

Plus précisément les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal le plus élevé ou qui appartiennent à des sous-niveaux en cours de remplissage.

Pour alléger l'écriture des configurations électroniques, on remplace lorsque cela est possible l'ensemble des électrons de cœur par le symbole chimique du gaz noble ayant ce même nombre d'électrons.

Exemple : Al (Z = 13):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , soit de façon simplifiée  $[Ne]^{10} 3s^2 3p^1$ .

$3s^2 3p^1$  est la configuration de valence de l'aluminium.

|  |          |
|--|----------|
| <u>I. Notions de fonction d'onde associée à l'électron</u> .....                 | <u>1</u> |
| <u>II. Les nombres quantiques</u> .....  | <u>1</u> |
| <u>II.1. Définition</u> .....  | <u>1</u> |
| <u>II.2. L'état de l'atome</u> .....   | <u>2</u> |
| <u>III. Diagramme énergétique</u> .....  | <u>3</u> |
| <u>III.1. Cas de l'atome d'hydrogène</u> .....                                   | <u>3</u> |
| <u>III.2. Cas des autres atomes</u> .....  | <u>3</u> |
| <u>IV. Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental</u> ..... | <u>4</u> |
| <u>IV.1. Edification du cortège électronique: trois règles</u> .....             | <u>4</u> |
| <u>IV.2. Irrégularités à ces règles</u> .....                                    | <u>5</u> |
| <u>IV. 3. Electrons de cœur, électrons de valence</u> .....                      | <u>5</u> |