

Chapitre III

L'atome en mécanique ondulatoire

Le modèle de Bohr est basé sur deux idées essentielles :

1-L'énergie des électrons est quantifiée

2-Le mouvement des électrons s'effectue selon des trajectoires, ou **orbites** circulaires, stables et géométriquement bien définies. Cette représentation est abandonnée, pour être remplacée par la notion de **probabilité de présence**. L'électron est une particule élémentaire et très rapide d'où la nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

Le début de ce siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée à des objets minuscules. Cette nouvelle mécanique a reçu le nom de mécanique ondulatoire ou de mécanique quantique.

III.1. Dualité onde-corpuscule : Postulat de Louis de Broglie

Le principe de dualité onde-corpuscule, valable pour la lumière, a été généralisé à toute particule par Louis de Broglie en 1924 qui supposa qu'une particule matérielle de masse m qui se déplace à une vitesse v se comporte comme une onde dont la longueur d'onde est donnée par l'équation : (fig.III.1)

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

Aspect ondulatoire de la matière Aspect corpusculaire de la matière

Entre la fréquence ν de l'onde associée et l'énergie E de la particule, existe la relation : $E = h\nu$

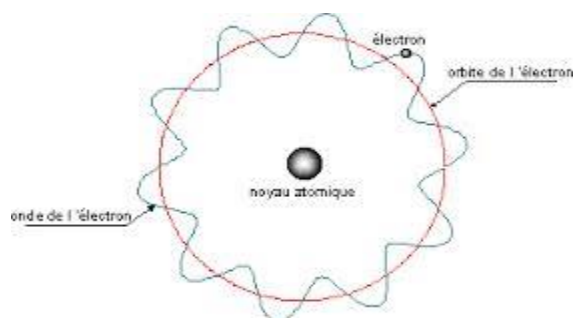


Figure III.1 : Onde associée de Louis de Broglie

III.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer en **même temps** et avec **précision** la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule. Ainsi, plus la position de l'électron est déterminée de manière précise, moins sa quantité de mouvement est connue, et vice versa.

Les erreurs moyennes sur la position (Δx) et sur la quantité de mouvement (Δp), vérifient la relation d'inégalité suivante :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

p : quantité de mouvement ($p = mv$) et h : constante de Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s

Δx : incertitude absolue sur la position et $\Delta p_x = m \Delta v_x$: incertitude absolue sur la vitesse.

Ceci implique que l'on ne peut pas dire exactement où l'électron se trouve mais seulement sa **probabilité de présence** en un point de l'espace autour du noyau.

III.3. Fonction d'onde

En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnées (x, y, z) à l'instant t, est décrit par une fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$ qui n'a aucune signification physique et qui est fonction des coordonnées de l'électron. Si l'électron se trouve dans un état stationnaire d'énergie, alors l'onde qui lui est associée est stationnaire (t constant).

III.3.1. Probabilité de présence

Le principe d'incertitude d'Heisenberg ne permettait pas de connaître la position exacte de l'électron et sa vitesse. Il a donc fallu remplacer la notion classique de position exacte par la notion de probabilité de présence de l'électron autour du noyau (fig. III.2).

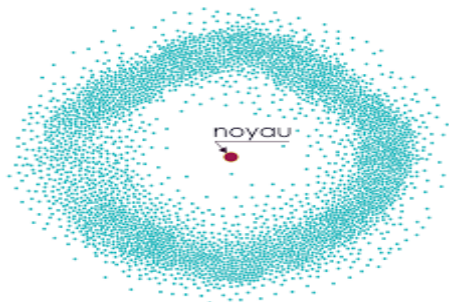


Figure III.2 : Positions possibles de l'électron: nuage électronique

III.3.2. Equation de Schrödinger

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(t, z, y, x)$ est une solution de l'équation suivante :

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

\hat{H} : opérateur hamiltonien

E : énergie totale de l'électron (somme des énergies cinétique et potentielle).

$\Psi(x,y,z)$: fonction d'onde associée à l'électron ou orbitale atomique. Elle est solution de l'équation de Schrödinger. Les solutions de cette équation indiquent que l'électron ne peut prendre qu'un nombre restreint de valeurs de l'énergie qui sont les mêmes que celles prédites par la théorie de Bohr. La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une, ou plusieurs, fonctions d'onde, ou **orbitales**, associées à chacun des niveaux d'énergie autorisés.

III.3.3. Nombres quantiques

Dans le modèle quantique, on ne caractérise pas les électrons par leurs trajectoires mais par leurs énergies. L'état d'un électron est défini par quatre nombres quantiques qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger et qui décrivent de façon complète un électron.

a) Nombre quantique principal n

C'est un entier positif non nul: 1, 2, 3, 4 (couches K, L, M, N.....). Il définit le niveau d'énergie (E_n) ou la couche électronique à laquelle appartient l'électron.

b) Nombre quantique secondaire ou azimutal l

Il caractérise la forme de l'orbitale ; il définit une sous-couche électronique et prend toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1. $0 \leq l \leq n-1$.

Valeur de l	0	1	2	3	4
Sous-couche	s	p	d	f	g

si $l = 0$: **orbitale s**, l'orbitale est de géométrie sphérique centrée sur le noyau elle peut accueillir **2** électrons au maximum. On représente cette orbitale par une case rectangulaire.

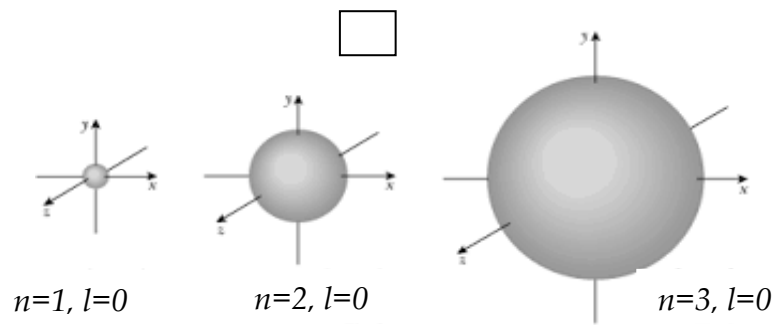


Figure III.3 : géométrie des orbitales s

si $l = 1$: **orbitale p**, constituée par 2 lobes accolés, elle a deux lobes sur l'axe des x (p_x), deux lobes sur l'axe des y (p_y), deux lobes sur l'axe des z (p_z), (les 3 orbitales p peuvent accueillir 6 électrons au maximum).

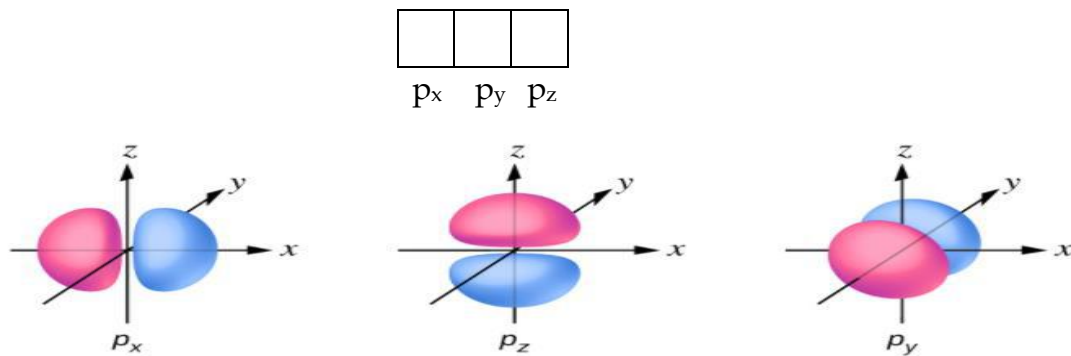


Figure III.4 : géométrie des orbitales p

si $l = 2$: **orbitale d**, elle a 4 lobes sous forme de fleur, il ya 5 géométries possibles (les 5 orbitales d peuvent accueillir 10 électrons au maximum).

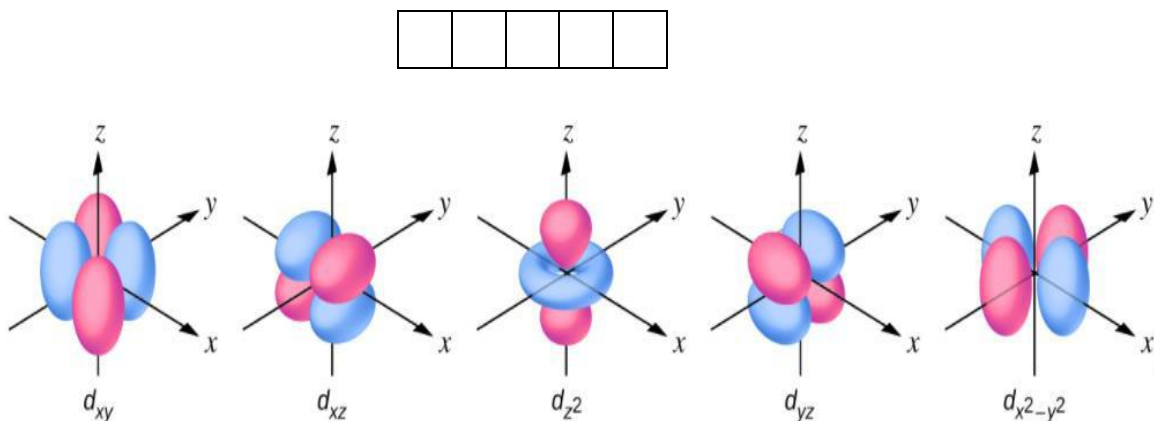

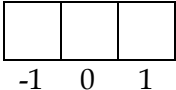
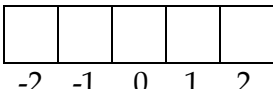


Figure III. 5: géométrie des orbitales d

c) Nombre quantique magnétique (m ou m_l)

Il donne le nombre d'orbitales ou de cases quantiques dans une sous couche. Ses valeurs sont comprises entre $-l$ et $+l$: $-l \leq m_l \leq +l$. \Rightarrow Il y a $2l+1$ valeurs de m , donc $2l+1$ orbitales.

$l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow 1$ orbitale $s \Rightarrow 1$ case quantique 
 $l = 1 \Rightarrow m = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie $\Rightarrow 3$ cases quantiques 
 $l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 5$ orbitales $\Rightarrow 5$ cases quantiques 

d) Nombre quantique de spin (s ou m_s)

Il caractérise les 2 états de rotation possibles de l'électron sur lui-même en présence d'un champ magnétique externe. Deux orientations sont possibles :

$s = +1/2$ symbolisé par \uparrow ou $s = -1/2$ symbolisé par \downarrow .

III.4. Configuration électronique d'un atome polyélectronique

La répartition des électrons dans les différentes orbitales repose sur les règles suivantes :

III.4.1. Règle de Klechkowski

A l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux de plus faible énergie ce qui confère à l'atome une stabilité maximale. L'ordre de remplissage des sous-couches est donc :

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ \dots$

Les sous-couches se remplissent par ordre croissant des valeurs de $(n + l)$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche de plus petit n qui se remplit la première

Exemple : comparaison entre E_{4s} et E_{3d}

$$E_{4s} : n+l = 4+0 = 4$$

$$E_{3d} : n+l = 3+2 = 5$$

$E_{4s} < E_{3d}$ donc la sous couche $4s$ se remplit avant la sous couche $3d$

L'ordre de remplissage des sous-couches est donné par la règle de Klechkowski cet ordre est le suivant :(fig.III.6)

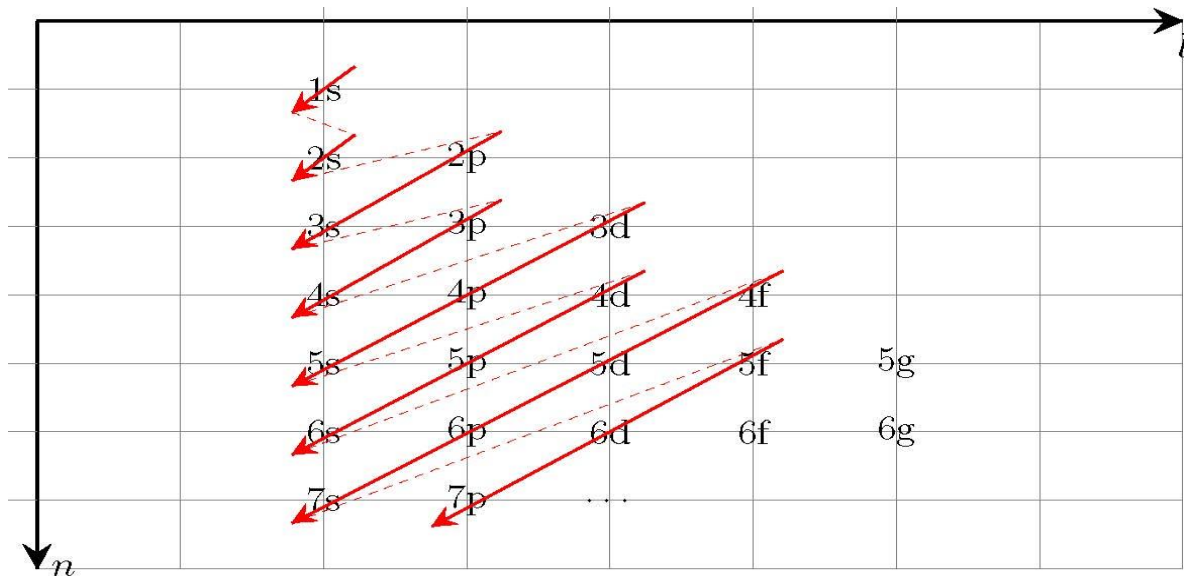


Figure III.6 : Ordre de remplissage des sous-couches.

Le remplissage se fait selon les diagonales, on suit la diagonale jusqu'au bout, avant de passer au sommet de la diagonale suivante.

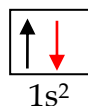
III.4.2. Principe d'exclusion de Pauli

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

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2$ (\uparrow) ou $-1/2$ (\downarrow).
- Une orbitale atomique ne peut "contenir" au maximum que **2 électrons** qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles** ou **appariés** $\uparrow\downarrow$
- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié** ou **célibataire**.

Exemple:

(\uparrow) $n=1, l=0, m_l=0, s=1/2$
 (\downarrow) $n=1, l=0, m_l=0, s=-1/2$



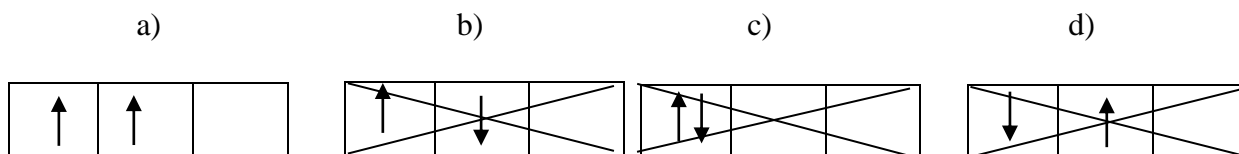
III.4.3. Règle de Hund

Dans une sous-couche ayant plusieurs cases quantiques de même énergie (p, d, f) les électrons occupent le maximum de cases quantiques avant de s'apparier, les spins des électrons non appariés étant parallèles. Cette règle peut être interprétée comme suit : deux électrons portant des charges identiques se repoussent mutuellement et

n'ont donc pas tendance à se retrouver dans une même région de l'espace. Il en résulte que deux électrons se retrouvent dans des orbitales distinctes tant qu'il y a des orbitales correspondant à un même niveau d'énergie.

Exemple:

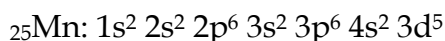
Des trois états suivants possibles pour l'état fondamental d'une configuration électronique $2p^2$, seul a) vérifie la règle de Hund.



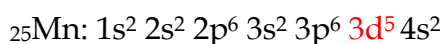
III.5. Configuration électronique d'un élément

La configuration électronique d'un atome indique la répartition de ses électrons dans ses couches (numérotées 1, 2, 3, ..) et sous-couches (s, p, d, ...) selon les règles de Klechkowski, Pauli et Hund.

Exemple:



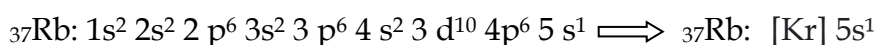
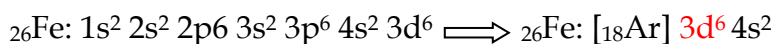
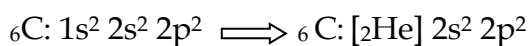
On rectifie sur le cortège électronique la position des différentes sous-couches selon l'ordre croissant de n , la configuration électronique deviendra alors :



Les gaz rares (nobles) possèdent une structure externe $ns^2 np^6$ très stable ce sont :

(${}^2\text{He}$, ${}^{10}\text{Ne}$, ${}^{18}\text{Ar}$, ${}^{36}\text{Kr}$, ${}^{54}\text{Xe}$ et ${}^{86}\text{Rn}$). Pour simplifier l'écriture d'un cortège électronique, on remplace souvent les sous couches internes qui forment le gaz noble par le symbole correspondant.

Exemples:



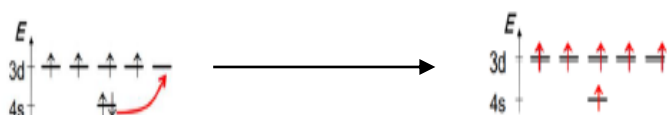
III.5.1. Exceptions aux règles remplissage de Klechkowski

A partir du niveau $n=4$, le remplissage des orbitales atomiques ne respecte pas rigoureusement la règle Klechkowski. De nombreuses irrégularités apparaissent dans le remplissage des sous-couches **d** et **f**.

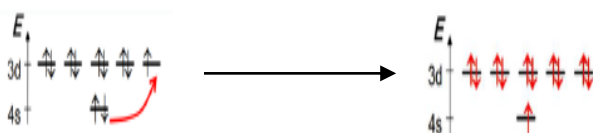
La sous couche d est plus stable lorsqu'elle est totalement pleine (d^{10}) ou à moitié pleine (d^5). On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s "saute" sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type $d^9 s^2$ (Cu, Ag et Au) et $d^4 s^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $(n-1) d^{10} ns^1$ et $(n-1) d^5 ns^1$.

Exemples:

^{24}Cr : $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ Un électron de la sous-couche 4s passe sur la sous-couche 3d et la configuration devient : ^{24}Cr : $_{18}[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$



^{29}Cu : $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$. Un électron de la sous-couche 4s passe sur la sous-couche 3d et la configuration devient : ^{29}Cu : $_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$



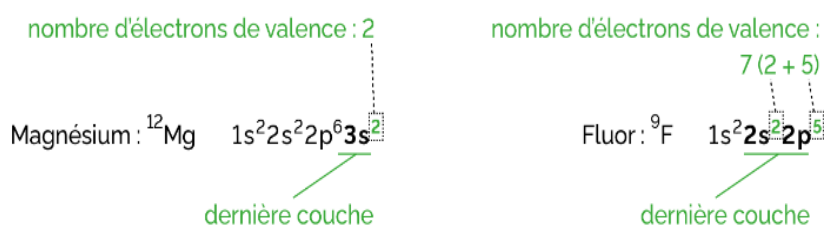
Les exceptions se trouvent lorsque les configurations électroniques sont du type : $(n-1) d^4 ns^2$ remplacé par $(n-1) d^5 ns^1$ et $(n-1) d^9 ns^2$ remplacé par $(n-1) d^{10} ns^1$.

III.6. Electrons de valence et électrons de cœur

III.6.1. Electrons de valence

Les électrons de valence sont les électrons qui se trouvent sur la dernière couche dont le nombre quantique principal n est le plus élevé appelée **couche de valence**. Ils interviennent de ce fait dans l'établissement des liaisons chimiques.

Exemple :



III.6.2. Electrons de cœur

Les électrons des couches inférieures sont appelés électrons **internes** ou électrons de **cœur**. Ils ne participent pas à la formation des liaisons chimiques car les énergies d'interaction électrostatique avec le noyau de l'atome sont trop élevées pour qu'ils puissent quitter l'interaction du noyau.

Exemples :

○ Ca ($Z=20$) : Configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Les deux électrons de la couche **4s** sont des électrons de valence tandis que les 18 électrons restants sont des électrons internes ou des électrons de cœur.

○ C ($Z=6$) : Configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$

- Les 2 électrons de la couche $n=1$ sont des **électrons de cœur**, ils appartiennent à une **couche interne**

- Seuls les 4 électrons de la couche $n=2$ ($2s 2p$) participent aux réactions chimiques : ce sont des électrons de **valence**.

- **Cas particulier des électrons « d »**

Si la sous-couche 3d ou 4d n'est pas totalement remplie avec 10 électrons, ces électrons appartiennent à la couche de valence et participent de ce fait à l'établissement des liaisons chimiques.

Exemple:

Fe ($Z=26$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Les 20 électrons $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ sont des électrons de **cœur** puisqu'ils sont situés sur les couches profondes ou internes, tandis que les 6 électrons $3d^6 4s^2$ sont des électrons de **valence**. Ils participent aux réactions chimiques.

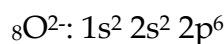
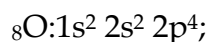
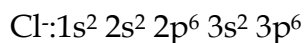
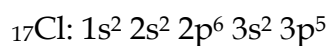
Les 6 électrons 3d font partie de la couche de **valence**, l'atome de fer possède alors 8 électrons de **valence** et 18 électrons de **cœur**.

III.7. Configuration électronique d'un ion

a) Cas des anions (X^{n-})

Ajout d'un ou plusieurs électrons à la structure électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkowski, Pauli et Hund.

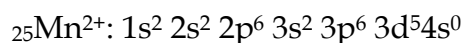
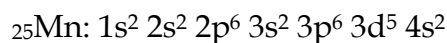
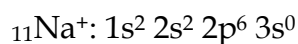
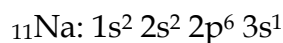
Exemples:



b) Cas des cations (X^{n+})

Elimination d'un ou plusieurs électrons à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkowski, Pauli et Hund.

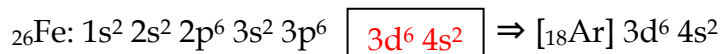
Exemples:



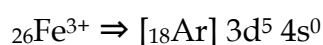
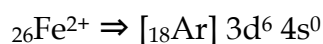
Conséquence des inversions des sous-couches :

Exemples : ions : ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ et ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$

Inversion effectuée



Conséquence : La sous-couche 4s « se vide » avant la sous-couche 3d.



Raisonnement identique pour les composés avec des électrons dans leur sous-couche 4d, 4f ou 5f. On vide d'abord la sous-couche 5s, 6s ou 7s.