

CHAPITRE IV

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

Le modèle de Bohr ne permet pas de bien décrire les atomes. L'apparition de la mécanique quantique va palier aux insuffisances de ce modèle. L'un des fondements de cette nouvelle théorie est la dualité onde-particule ou dualité onde-corpuscule.

I- NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

1) Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie

A toute particule de masse m en mouvement (de vitesse v) est associée une onde. La longueur de cette onde est donnée par la relation de **De Broglie** qui s'écrit :

$$\lambda = h/mv$$

λ : longueur d'onde

h : constante de Planck

mv : quantité de mouvement

Cette hypothèse a été émise en 1924 par Louis de Broglie (prix Nobel 1929)

2) Principe d'incertitude d'Heisenberg

On ne peut définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule (exemple : l'électron).

Cela se traduit par la relation :

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

Δx : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m \Delta v_x$: incertitude sur la quantité de mouvement
donc sur la vitesse

Ce qui veut dire que si je connais la vitesse je ne peux pas connaître la position et inversement. Donc on ne peut pas définir une trajectoire pour une particule.

À partir de là, il ressort que pour l'infiniment petit (électron, ...) il faut appliquer une nouvelle physique : Mécanique Quantique.

Ceci est la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui sera décrite par une fonction mathématique appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger .

Applications

1- Objet macroscopique :

Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de $3,8 \times 10^{-34} \text{ m}$. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

2- Objet microscopique :

Un atome d'hydrogène H a une incertitude sur sa vitesse de 1 cm/s. Sa masse est de 1 u.m.a. L'incertitude sur sa position est de $0,063 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ➡

Imprécision énorme comparée à la taille d'un atome (10^{-10} m).

Un électron a une incertitude sur la vitesse de 100 m /s, donc l'incertitude sur sa position est de $0,115 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Valeur très supérieure au rayon de Bohr.

II.3. Conclusion

Les exemples précédents montrent que si la masse m est grande, le produit des incertitudes peut être très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui font l'objet de la mécanique classique. Mais si m est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et ΔV .

Le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique se fait à l'aide d'opérateur. A chaque grandeur, de la mécanique classique on associe un opérateur qui permet d'écrire cette grandeur en mécanique quantique.

Notion d'opérateur

Un opérateur c'est le symbole d'une opération que l'on effectue sur une fonction pour retrouver une autre fonction ou quelque fois la même fonction.

Exemple : L'opérateur dérivée (d/dx) agissant sur la fonction exponentielle e^{kx} donne la fonction ke^{kx} .

\hat{A} : Opérateur

f : Fonction propre

a : Valeur propre

$$\hat{A}f = af$$

En mécanique quantique, un électron est décrit par une fonction d'onde $\Psi(x,y,z)$. Ψ n'a pas de signification physique. Mais La probabilité de présence dp de trouver la particule dans un volume dv est donnée par le carré du module de la fonction Ψ dépendant des coordonnées de position et du temps.

$$dp = |\Psi(x,y,z,t)|^2 \cdot dv$$

L'état stationnaire correspond à une situation où dp ne dépend pas du temps. La fonction Ψ est obtenue en résolvant l'équation de Shrödinger du système.

$$\frac{dP}{dv} = |\psi|^2 : \text{densité de probabilité de présence}$$

Donc, en MQ la notion de la trajectoire n'existe plus.

Elle est remplacée par la probabilité de présence ou nuage électronique.

Équation de Schrödinger

En mécanique classique l'énergie totale du système $E_T = E_c + E_p$

Soit l'équation de Hamilton $H = T + V$ (T en Cinétique, V En Potentiel)

A l'énergie cinétique $T = E_c = 1/2 m V^2$ on y associe en mécanique

quantique l'opérateur $-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \Delta$

Δ : Laplacien $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

A l'énergie potentiel $V = -e^2/r$ on y associe un opérateur \hat{V}

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 :

$$[(-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + \hat{V}] \Psi = E\Psi$$

m : masse de l'e⁻

\hat{V} : Opérateur énergie potentiel

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

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme :

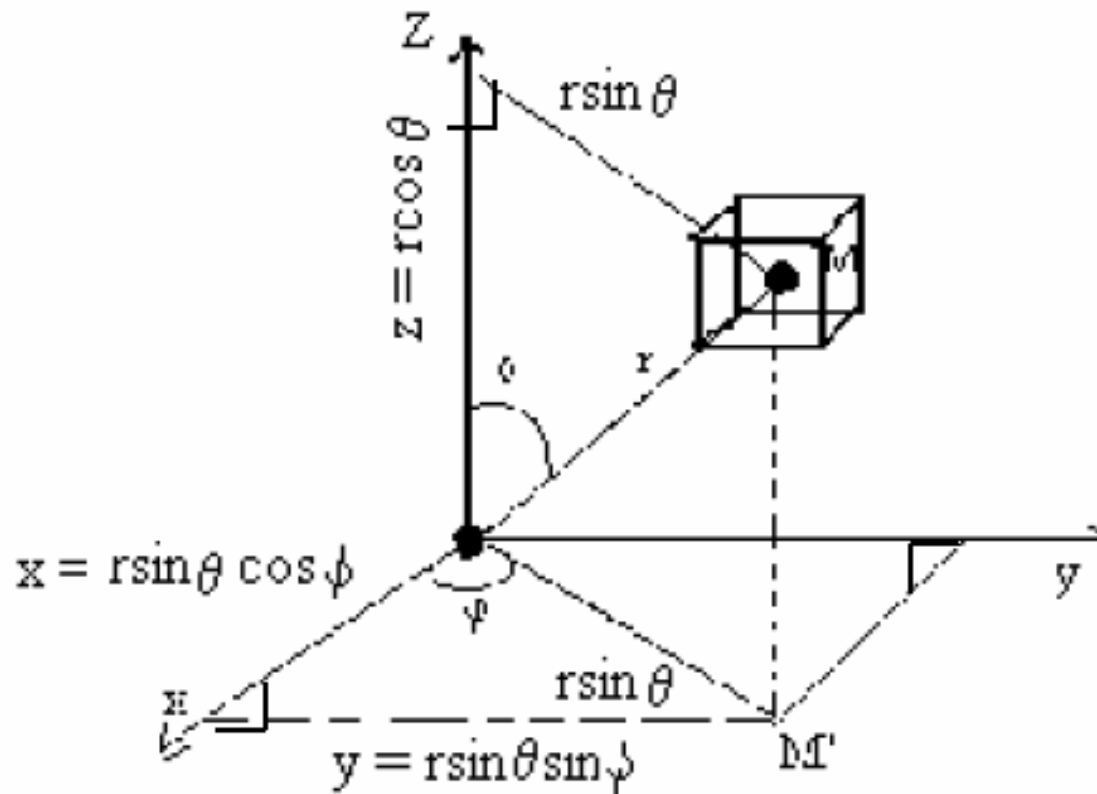
$$H\Psi = E\Psi$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$H = (-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + V$; 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

Pour résoudre cette équation on fait un changement de coordonnées: On ne travaille plus avec les coordonnées cartésiennes mais avec les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)



La résolution de cette équation donne la fonction d'onde Ψ (l'espace où évolue l'électron) et son énergie propre E .

EQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'ATOME D'HYDROGENE

1) L'énergie :

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet de déterminer les valeurs propres E qui correspondent aux différentes valeurs énergétiques possibles de l' e^- puis les fonctions d'onde Ψ dont le carré nous définira les régions de l'espace où pourra se trouver cet électron.

Dans le modèle de Bohr, pour l'Hydrogène :

$$E_n \text{ (eV)} = - (13.6/n^2)$$

Ce même résultat est obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le modèle de Bohr, 'n' est l'état stationnaire ou le niveau d'énergie.

L'énergie est quantifiée par le nombre quantique n que l'on appelle:

Dans le modèle ondulatoire, 'n' est le nombre quantique principal.

2) Fonctions d'onde et nombres quantiques

Les fonctions d'onde Ψ solutions de l'équation de Shrödinger se présentent sous la forme suivante

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \Psi_R + \Psi_A$$

Ψ_R c'est le terme radial il ne dépend que de la coordonnée r

Il fait intervenir le nombre quantique n , il définit ce que l'on appelle

la couche quantique n
 n est un nombre entier positif (1,2,3,4,..... ∞)

Il renseigne en quelque sorte sur la place relative qu'occupe le un e^- dans l'atome. Plus n petit plus l' e^- a des chances de se trouver proche du noyau et inversement.

ψ_A C'est le terme angulaire, il dépend de θ et ϕ il fait intervenir 2 autres nombres quantiques l et m

$$\psi_{(n,l,m)} = \psi_n + \psi_{(l,m)}$$

l est le nombre quantique secondaire ou azimutal.
Il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et $n-1$

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

Il définit la notion de sous couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

m est le nombre quantique magnétique

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

Il définit une case quantique

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



Il détermine l'orientation spatiale d'une orbitale.

Chaque valeur différente de n ou de l ou de m définit ce que l'on appelle **une orbitale atomique**

Exemple: $n=2$

$\Psi_{(n,l,m)}$	n	l	m
$\Psi_{(2,0,0)}$	2	0	0
$\Psi_{(2,1,1)}$	2	1	1
$\Psi_{(2,1,0)}$	2	1	0
$\Psi_{(2,1,-1)}$	2	1	-1

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison de 3 nombres quantiques : n, l, m

Introduction de la variable de spin:

La mécanique quantique relativiste montre que la fonction Ψ solution de l'équation de Shrödinger est une fonction comprenant une fonction d'espace et **une fonction de spin $f(s)$** .

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi) + f(s) \text{ donc}$$

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi, s)$$

Le nombre quantique de spin ne peut prendre que 2 valeurs

$$s = +1/2 \text{ ou } s = -1/2$$

Notation des couches:

l'ensemble des électrons possédant le même nombre quantique principal n constitue une couche électronique.

n	1	2	3	4	5 ...
Couche	K	L	M	N	O ...

Notation des couches: Selon la valeur de l on donne un nom à la sous couche désignée par une lettre minuscule

Valeur de l	0	1	2	3	4	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	

Exemples :

- Couche K	$n=1 ; l=0$	Sous-couche 1s (scharp)
- Couche L	$n=2 ; l=0$ $l=1$	2s 2p (principal)
- Couche M	$n=3 ; l=0$ $l=1$ $l=2$	3s 3p 3d (diffuse)

Etude des fonctions d'ondes

On va examiner ici la forme des orbitales définies par les fonctions précédentes:

Orbitale de type s: (n=x, l=0, m=0)

nous avons l'orbital Ψ_{100} ou Ψ_{1s}

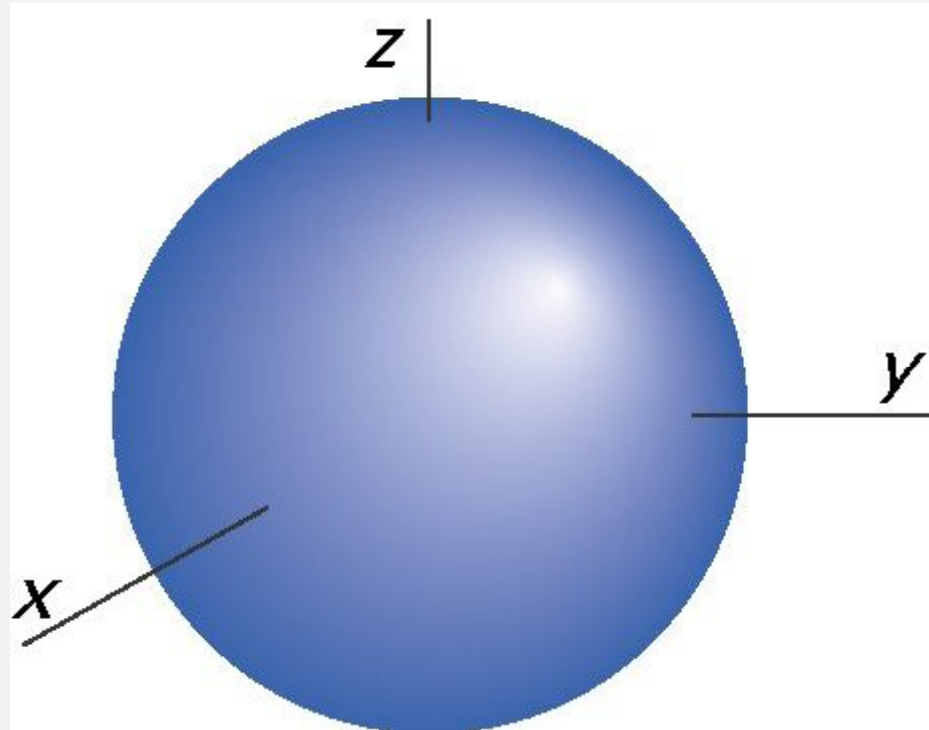
$$\Psi_{1s} = \underbrace{2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2}}_{R(r)} e^{-r/a_0} \cdot \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{\pi}}}_{Y(\theta, \varphi)}$$

Comme $Y(\theta, \varphi)$ est une constante, la valeur de ψ_{1s} est indépendante de θ et φ et ne dépend que de r . Sa valeur est donc la même dans toutes les directions, à une distance r du noyau.

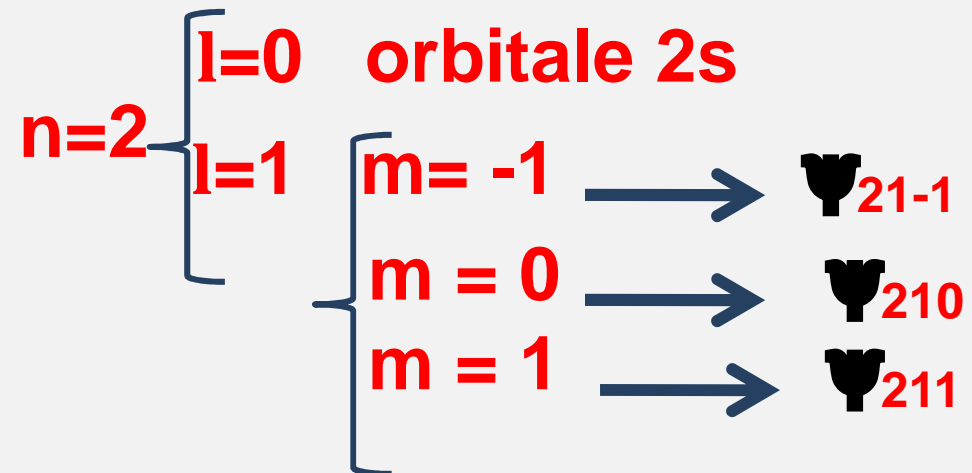
Les orbitales s présentent une symétrie sphérique.

ψ_{1s} décroît exponentiellement avec r et son carré aussi. La densité de probabilité de présence d'un électron est donc maximale autour du noyau et décroît de manière continue à l'infini.

- Orbitales s



Orbitale de type p:



Les 3 orbitales différentes $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sont appelés orbitales p.

$$2p_z = \psi_{210} = \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^{3/2}} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}}_{\text{La partie radiale}} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta}_{\text{La partie angulaire}}$$

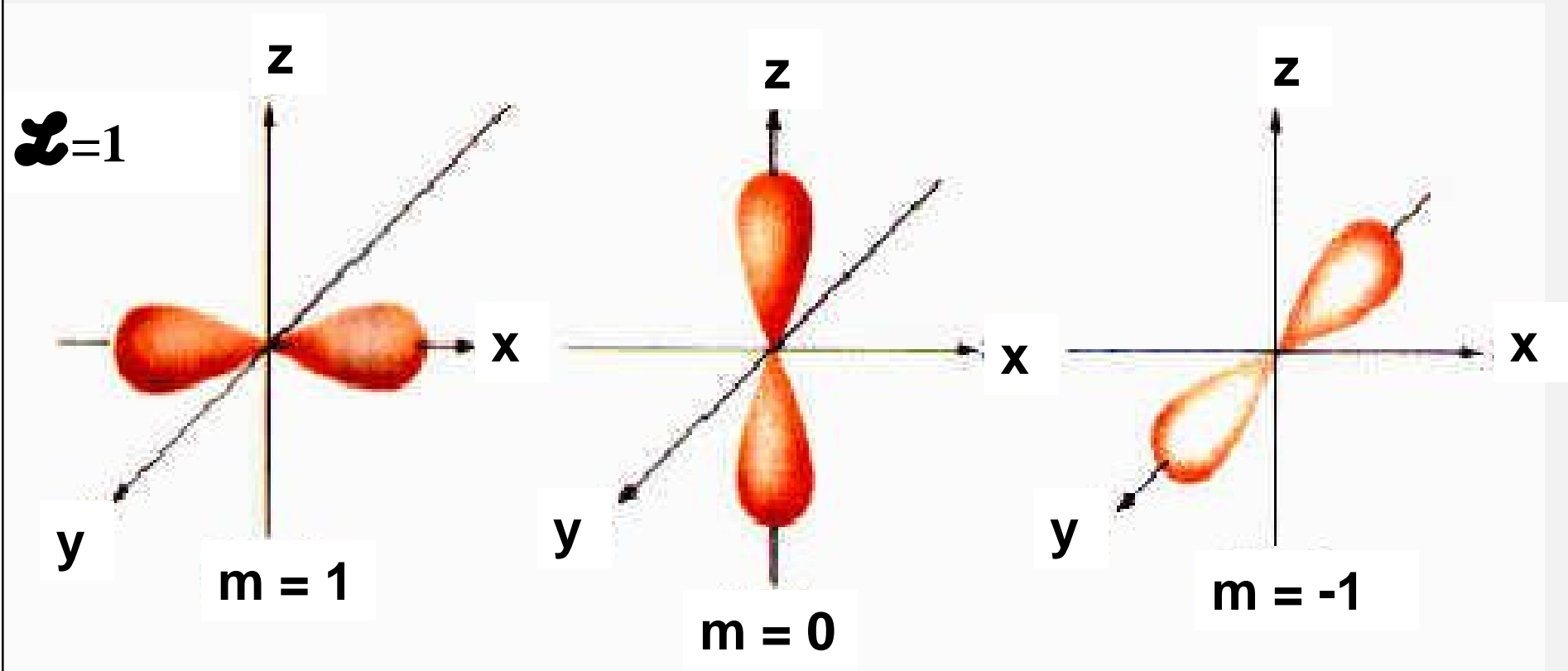
La partie radiale est la même pour les 3 orbitales p, la partie angulaire a la forme suivante:

$$m=0 \quad \Psi_A = \cos\theta$$

$$m=1 \quad \Psi_A = \sin\theta \cos\phi$$

$$m=-1 \quad \Psi_A = \sin\theta \sin\phi$$

Les valeurs différentes de Ψ_A définissent des domaines de probabilité de présence qui présentent des symétries bien particulières

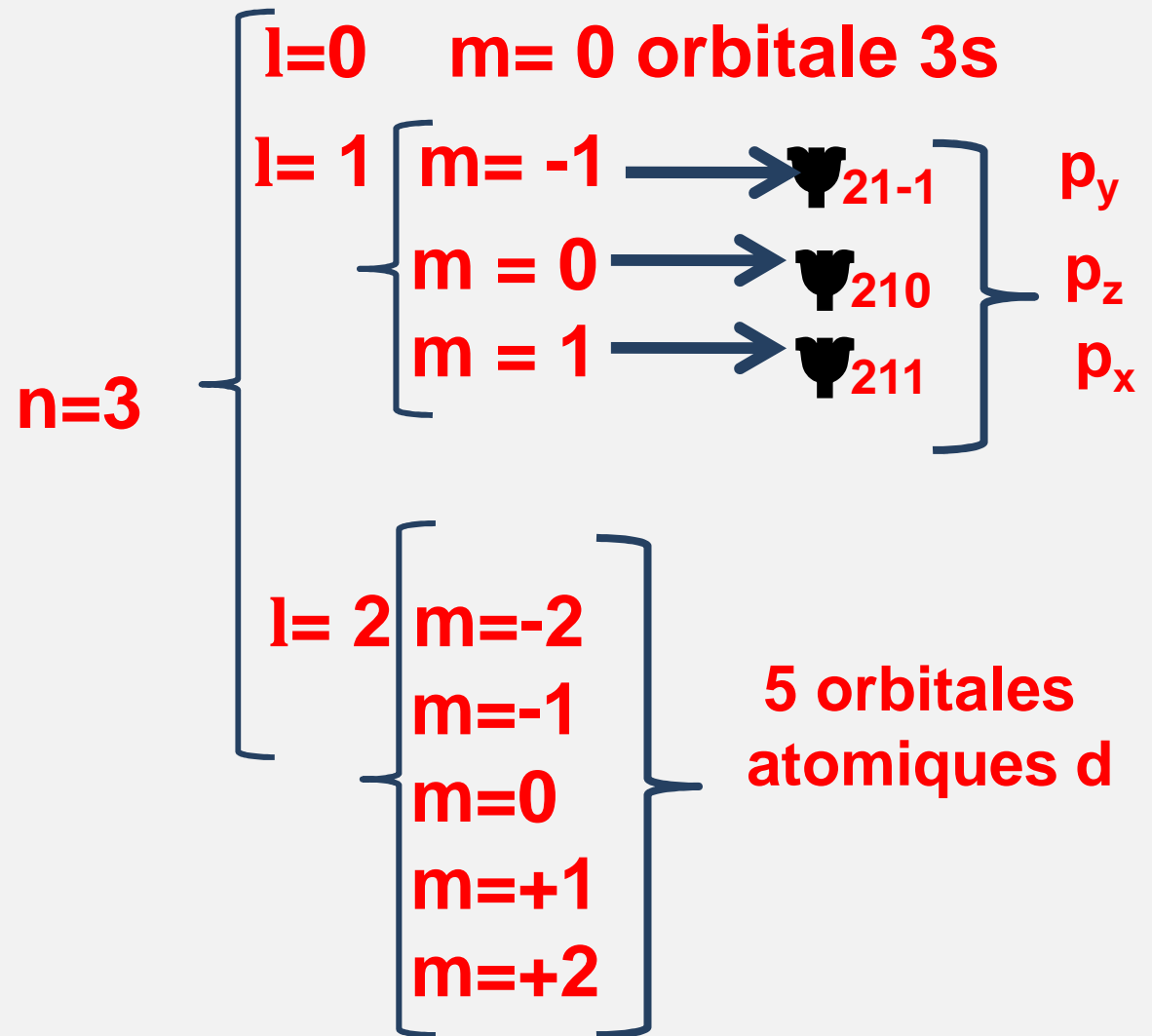


Les orbitales atomiques p_x , p_y , p_z sont désignées par trois cases quantiques

Orbitales p

--	--	--

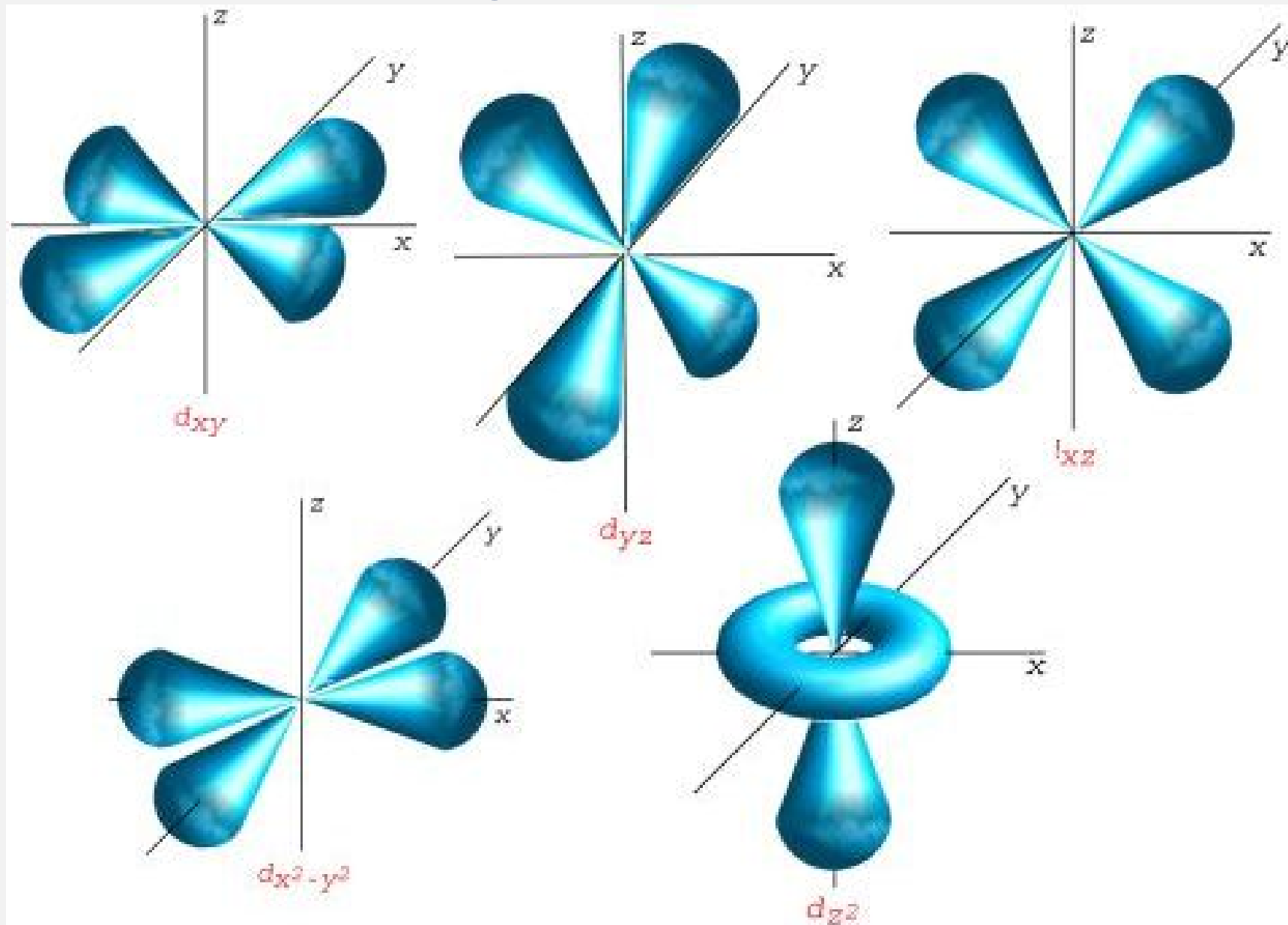
Orbitale de type d:



Les orbitales atomiques d sont schématisées par cinq cases quantiques reliées :



Orbitales d



Orbitale de type f:

$$l = 3 ; m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \quad n = 4, 5, \dots$$

Il y a donc 7 orbitales atomiques f

--	--	--	--	--	--	--

Extension aux atomes polyélectroniques

Dès que l'on considère un système pluri-électronique on ne peut plus résoudre l'équation de Schrödinger du système, on emploie alors des méthodes d'approximations comme par exemple le module de la constante de Slater.

Chaque $e^- (i)$ est étudié indépendamment des autres e^- mais on essaye de tenir compte de la présence de ces autres électrons en disant que ces e^- font écran entre le noyau et l' $e^- (i)$ considéré c'est-à-dire modifie le potentiel central auquel est soumis l' $e^- (i)$

a) Formes des orbitales

La forme des orbitales obtenues pour les atomes poly-électroniques est très légèrement modifiée par rapport à celle de l'atome d'Hydrogène mais les propriétés de symétrie restent les mêmes.

b) Niveaux d'énergie

Pour l'atome d'Hydrogène, l'énergie de l' e^- dépend que du nombre quantique principale (n). Pour les atomes poly-électroniques on montre que l'énergie dépend de n et l

$$E = f(n, l)$$

A l'intérieur d'une même couche, pour n fixée, les e^- appartiennent à 2 sous couches différentes et on des énergies différentes

Configuration électronique d'un atome

C'est la répartition des électrons sur les couches de différents niveaux d'énergie. Elle est définie par les nombres quantiques: n, l, m, s

L'état d'un atome est défini par 4 nombres quantiques : n le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire, m le nombre quantique magnétique et s le nombre quantique de spin. Les cases quantiques (représentées par des carrés) schématisent les orbitales contenant les électrons représentés par des flèches.

n entier positif,

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

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

$$s = \pm 1/2$$

Exemple : $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital $1s$. Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes:

Principe de stabilité:

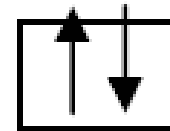
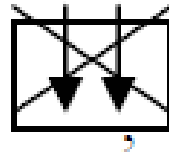
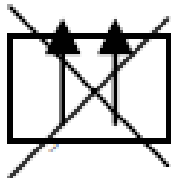
Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

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 $-1/2$).

Conséquence : Dans une même case n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposé

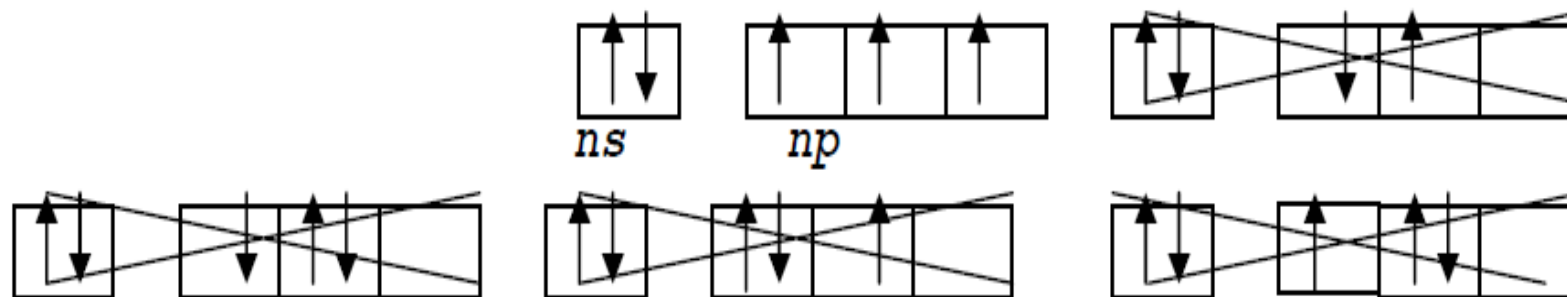


Règle de HUND

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).

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence:

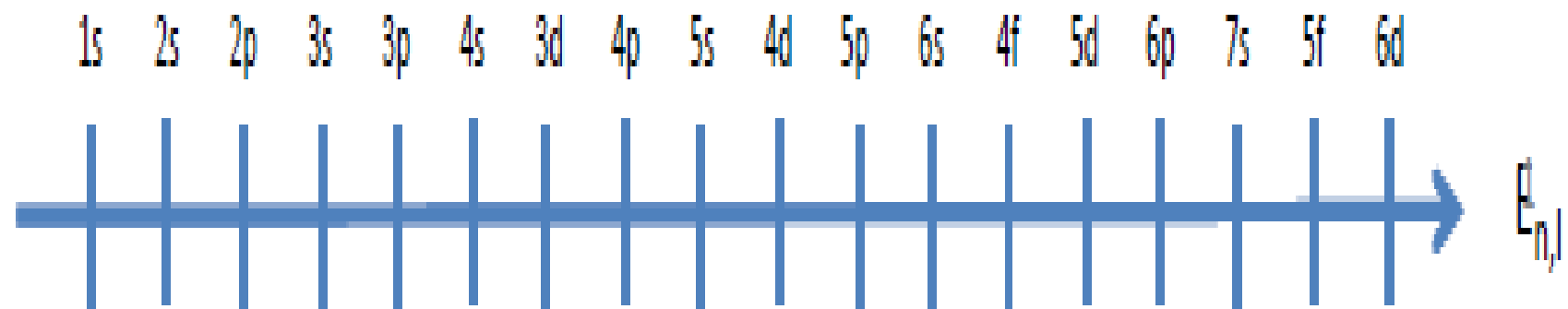


Règle de Klechkowski:

- **Le remplissage des orbitales s'effectue selon les valeurs de $(n+l)$ croissant. Si 2 valeurs de $(n+l)$ sont égales, le remplissage de la case ayant la valeur de n la plus faible est prioritaire.**

<div><div>n</div><div>l</div></div>	s (l=0)	p(l= 1)	d(l=2)	f(l=3)
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f

On retrouve l'ordre énergétique des sous-couches électroniques :



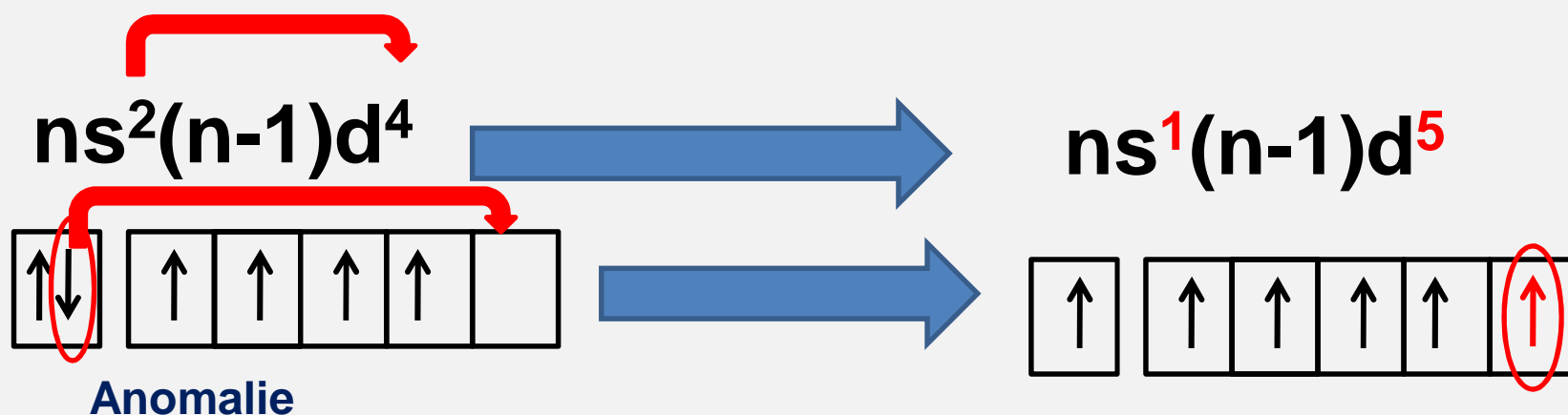
1) Etablir les configurations électroniques complètes des édifices atomiques suivants : Na (Z=11) - O (Z=8) K (Z=19)

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

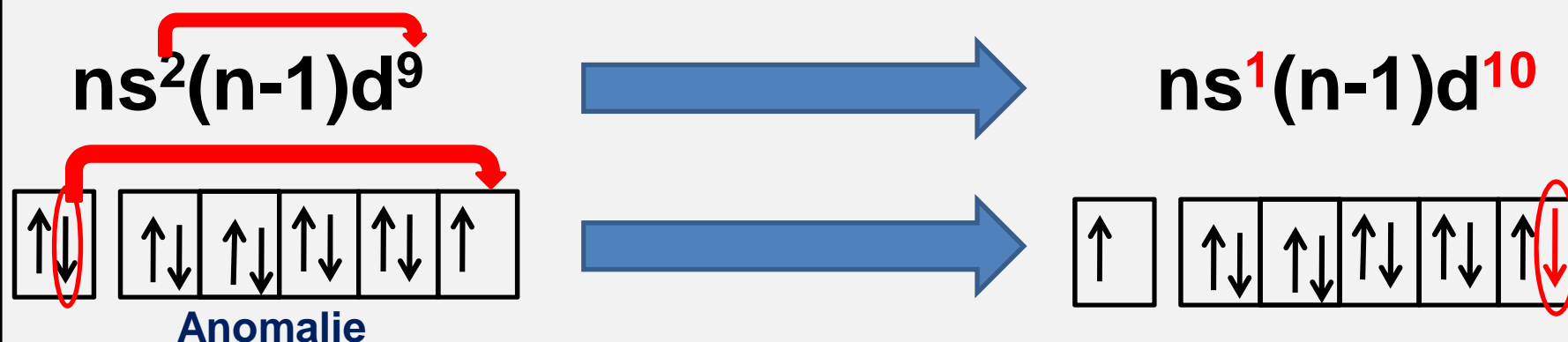
O: $1s^2 2s^2 2p^4$

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

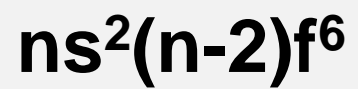
Exceptions à la règle de klechkowsky:



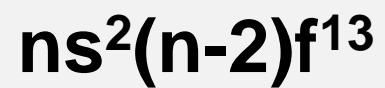
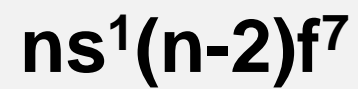
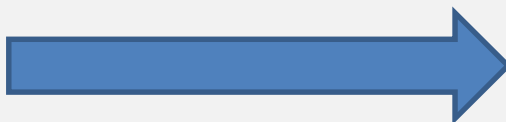
Stabilisation lorsque la sous-couche $(n-1)d$ est à moitié remplie



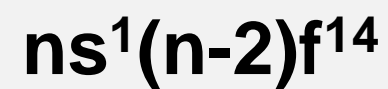
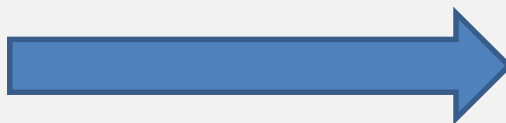
Stabilisation lorsque la sous-couche $(n-1)d$ est remplie



Anomalie



Anomalie



Écrire les configurations électroniques :

- du Chrome, $_{24}\text{Cr}$
- et du Cuivre, $_{29}\text{Cu}$.



Anomalie





Anomalie

