

CHAPITRE III : THEORIE MODERNE DE LA STRUCTURE ATOMIQUE

« LES BASES DE LA MECANIQUE ONDULATOIRE »

Introduction : Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

La théorie de Bohr fournit le premier modèle atomique dans lequel on admet une localisation précise de l'électron, sur une orbite déterminée. Le noyau contenant les protons et les neutrons, autour duquel gravitent les électrons sur différentes orbites.

Les modèles atomiques développés en mécanique classique (Rutherford, Bohr) ou en mécanique ondulatoire (De Broglie, Heisenberg, Schrodinger) permettent de représenter l'atome le plus simple, celui de l'hydrogène et son comportement.

Cependant, dès 1930 la théorie de Bohr a dû céder sa place à une nouvelle théorie fondée sur des idées modernes basées sur les propriétés ondulatoires de la matière. Il est devenu évident que le mouvement des électrons n'était pas limité à des orbites bien définies mais qu'il s'agissait plutôt d'un mouvement complexe mieux décrit en associant les propriétés ondulatoires au calcul de probabilité. La notion de localisation précise de l'électron a été remplacée par une notion statistique, de probabilité de présence de l'électron. Le traitement mathématique est basé sur l'équation de Schrodinger, dont la résolution correspond à la fonction Ψ , appelée fonction d'onde. $|\Psi|^2$ donne la probabilité de présence de l'électron dans un certain volume de l'espace, caractérisé par ses coordonnées x, y, z .

III.1. Dualité onde-corpuscule : Onde associée à l'électron : Relation de Louis De Broglie
Planck et Einstein avaient déjà montré la nature à la fois ondulatoire et corpusculaire de la lumière (aspect dualistique).

Louis De Broglie en 1925 a montré qu'à toute particule matérielle (corpuscule) en mouvement, de masse m , se déplaçant à la vitesse v on peut associer une onde pilote de longueur d'onde λ

$$\text{que : } \lambda = \frac{h}{mv}$$

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

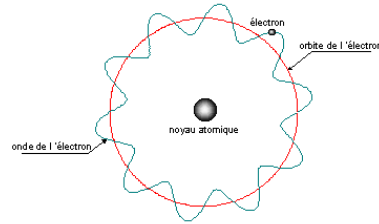


Figure III.1 :Onde associée de De Broglie.

Dans le modèle de De Broglie, l'électron est décrit par une onde stationnaire telle que :

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv}$$

Ce qui revient à dire que : la longueur totale de l'orbite est égale à un nombre entier de longueur d'onde de l'onde de De Broglie.

III.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p d'une particule. Ce qui exclut désormais à l'échelle atomique la notion de trajectoire ou d'orbite de l'électron. Heisenberg a postulé qu'une mesure simultanée de la position et de la vitesse d'une particule ne pouvait être faite que dans la limite où les incertitudes Δx et ΔP vérifient la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

P : quantité de mouvement ($p=mv$). h :

constante de Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s

III.3. Orbitale atomique III.3. 1 : Fonction d'onde

Puisqu'on ne peut pas connaître en même temps la position et la vitesse d'une particule, il est alors difficile de prévoir avec exactitude sa trajectoire.

En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnées (x, y, z) à l'instant t , est décrit par une fonction $\Psi(x, y, z, t)$ dite fonction d'onde 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, par conséquent l'onde qui lui est associée est stationnaire (t constant).

III.3. 2 : Probabilité de présence

La mécanique ondulatoire fournit une représentation de l'atome d'hydrogène moins précise que ne le fait le modèle planétaire de Bohr, avec ses orbites bien définies. On ne parle plus de la position exacte de l'électron, mais de la probabilité que l'électron se trouve dans une région donnée de l'atome.

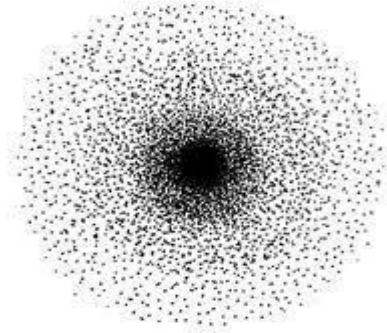


Figure III.2 : Positions possibles de l'électron : nuage électronique La section circulaire sphérique à 99,99% s'appelle :Orbitale atomique.

III.3.3 : Equation de Schrödinger

L'onde de De Broglie n'avait pas d'équation. Schrödinger, partant des ondes de Louis De Broglie, propose une équation d'onde pour décrire une particule et notamment un électron.

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

\hat{H} : opérateur hamiltonien.

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

$\Psi_{(x,y,z)}$ est la fonction d'onde associée à l'électron, représentant l'état de ce dernier.

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 permises.

Les orbitales permises sont caractérisés par les nombres quantiques.

III.3.4 : Nombres quantiques

L'équation de Schrödinger admet pour sa résolution des solutions qui introduisent la notion de nombres quantiques. En fait il en faut quatre pour décrire de façon complète et univoque un électron donné.

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. **a. Nombre quantique principal n**

C'est un nombre entier naturel non nul désigné par le nombre : 1, 2, 3, 4 (couches k, L, M, N.....). Il correspond au numéro de la couche à laquelle appartient l'électron, il définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui est lui associée. **b. Nombre quantique secondaire ou azimutal l**

Il définit la forme générale de l'orbitale atomique et peut prendre des valeurs entières de **0** à **n-1**.

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

l désigne couche à laquelle on attribue une lettre.

l	0	1	2	4
Sous-couches	s	p	d	f

Les électrons d'une couche **n** donnée se répartissent sur des sous-couches d'énergies $E_{n,l}$ fixées par la seule donnée du doublet (**n, l**).

Si **n = 1**; **l = 0** : orbitale **s**.

Si **n = 2**; **l = 0** : orbitale **s**

l = 1 : orbitale **p**

c. Nombre quantique magnétique ml

Il donne le nombre d'orbitales (cases quantiques) dans la sous- couche et il définit l'orientation dans l'espace de l'orbitale ou des zones de probabilité de présence. Les valeurs de m sont entières et limitées par les valeurs de l:

$$-l \leq ml \leq +l$$

Chaque sous-couche (**n, l**) contient (**2l+1**) cases quantiques ou orbitales atomiques définies par les triplets (**n, l, ml**) possibles.

Pour symboliser les différentes formes de l'orbitale, on utilise une case quantique représentée par un rectangle \square **l = 0** : orbitale **s** ; **ml = 0 l = 1** : orbitale **p** ; **ml = -1 , 0, +1**

Un triplet (**n, l, ml**) définit une case quantique. **d.**

Nombre quantique de spin s ou m_s

Il a été introduit par le physicien anglais Dirac afin de traiter le comportement de l'électron en mécanique quantique. Il nous renseigne sur le mouvement propre de l'électron en présence d'un champ magnétique \vec{B} externe.

L'électron tourne sur lui-même comme une toupie ce qui engendre un moment magnétique qui se nomme le spin. Seules deux valeurs sont possibles : $s = +\frac{1}{2}$ et $s = -\frac{1}{2}$

$$s = +\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad s = -\frac{1}{2}$$

Si le spin est dirigé vers le haut : $\uparrow s = +\frac{1}{2}$

Si le spin est dirigé vers le bas : $\downarrow m_s = -\frac{1}{2}$

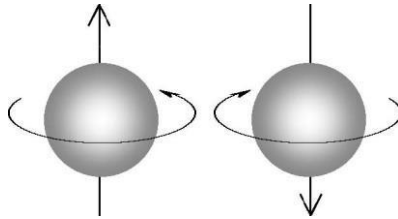


Figure III.3 : Représentation du spin de l'électron

Pour une couche n , le nombre de cases quantiques est n^2 et le nombre maximal d'électrons pouvant se répartir sur toutes les sous couches de la couche est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

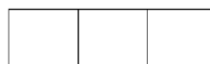
III.3. 5 : Formes des orbitales atomiques

Orbitale s : 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.4 : Géométrie des orbitales atomiques ns

Orbitale p : constituée par 2 lobes accolés : elle a deux lobes sur l'axe des x ($m_l = -1$, P_x), deux lobes sur l'axe des y ($m_l = 0$, P_y), deux lobes sur l'axe des z ($m_l = +1$, P_z). (Les 3 orbitales p (p_x , p_y et p_z) peuvent accueillir 6 électrons au maximum).



P_x P_y P_z

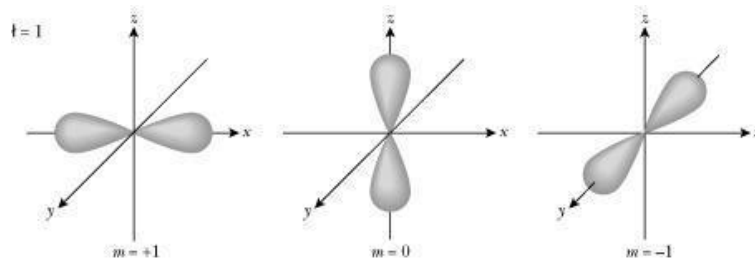


Figure III.5 : Géométrie des orbitales atomiques np

Orbitale d : elle a 4 lobes sous forme de fleur, il y'a cinq formes 5 géométries possibles (les 5 orbitales **d** peuvent accueillir 10 électrons au maximum).

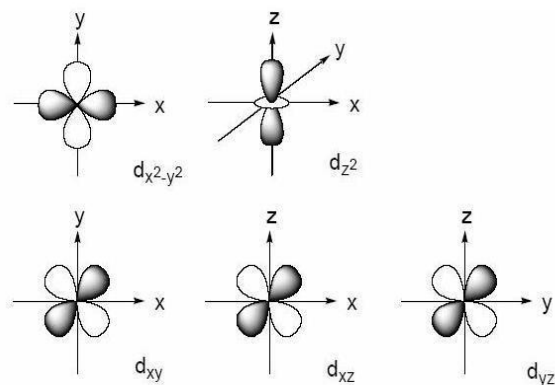


Figure III.6 : Géométrie des orbitales atomiques nd

III.4 Configuration électronique d'un atome polyélectronique :

III.4.1. Règles de remplissage

La configuration électronique d'un atome est la répartition de **Z** électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques. **a. Principe de stabilité : Règle de Klechkowski**

L'état fondamental de l'atome représente le niveau d'énergie minimale, donc l'état le plus stable de l'électron. Les électrons vont commencer par occuper les niveaux d'énergie les plus bas à la limite des places vacantes.

Le remplissage des couches et sous-couches est donné par la règle de Klechkowski. Il se fait par ordre **(n + l)** croissant.

Si **n+l** est identique, la sous-couche dont le **n** est le plus petit sera remplie la première. Exemples : **4p** et **3p**, **(n+l) = 4** pour les deux sous-couches, **n** le plus petit est celui de **3p** donc le remplissage de **3p** vient avant **4s**.

- On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n .
- Le remplissage se fait selon les diagonales.

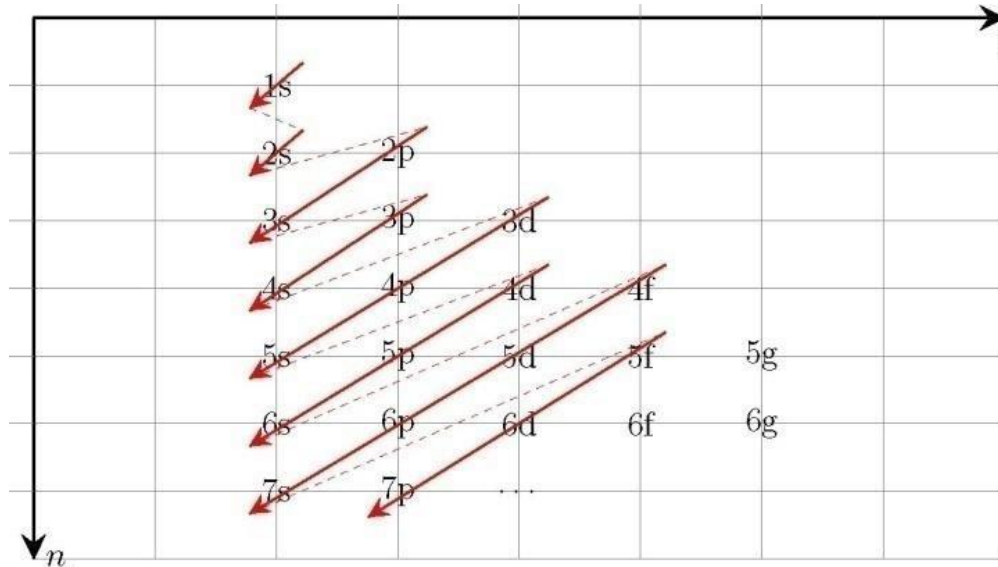


Figure III.7 : Représentation schématique de la règle de Klechkowski

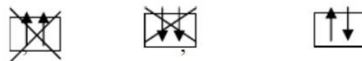
L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

b. Principe d'exclusion de Pauli

Avant de tenter de corréler les structures électroniques, il nous faut apprendre comment distribuer les électrons sur les différentes orbitales.

C'est Pauli qui le premier énonce le principe de base, suivant lequel s'opère cette répartition: deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques n , l , m_l et s . Conséquence:



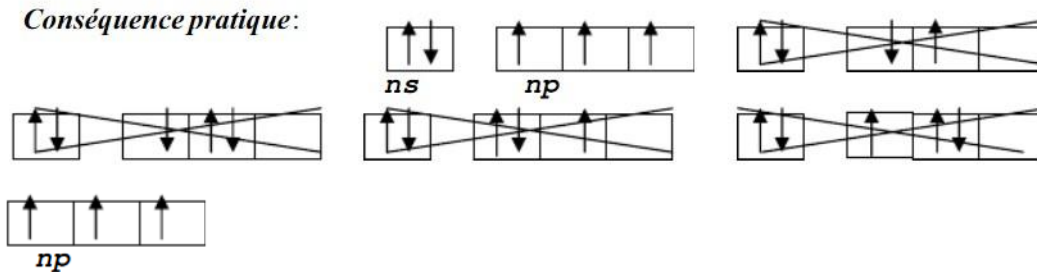
Par exemple : si n , l , et m_l sont les mêmes, on a $s = +\frac{1}{2}$ pour l'un et $s = -\frac{1}{2}$ pour l'autre.

c. Règle de Hund

A l'état fondamental, dans une sous-couche comportant plusieurs cases quantiques de même énergie, 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.

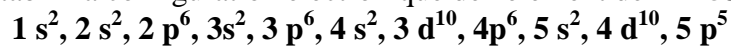
Conséquence pratique :



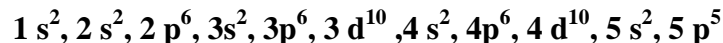
III.5. Etablissement de la configuration électronique d'un élément

La configuration électronique des atomes ou ions s'obtient en appliquant la règle de Klechkowski et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

Exemple : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de $Z = 53$.



Il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans leur ordre naturel par valeur croissantes de n .



Écriture simplifiée :



La configuration électronique de la couche externe ou couche de valence des gaz rares s'écrit : $ns^2(n-1)d^6np^6$ sauf ${}^2\text{He}1s^2$, complètement remplies qui leur donne une grande stabilité.

Exceptions à la règle de Klechkowski

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

Une sous-couche « d » présente un état de stabilité maximale si elle est soit à moitié remplie soit totalement remplie. 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 $(n-1)d^5 ns^1$.

Configurations électroniques simplifiées

On a adopté une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence.

Pour cela on va utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables.

III.6. Electrons de valence et électrons internes (de cœur)

L'écriture de la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental fait apparaître deux types d'électrons.

a. Electrons de valence : sont les électrons les plus externes d'un atome qui sont situés au niveau le plus élevé ceux des orbitales de plus haute énergie, ces électrons appartiennent à la couche de valence. C'est à ces électrons qu'est associée la plus grande valeur du nombre quantique principal. Ils sont les plus éloignés du noyau de l'atome, donc moins liés que les autres. Ils interviennent de ce fait dans l'établissement des liaisons chimiques.

D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

b. Electrons des couches inférieures : sont appelés électrons internes ou électrons de cœur, et leur nombre quantique principal est inférieur à celui de la couche externe. 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 $1s^2 2s^2 2p^2$

Seuls les quatre 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 nd n'est pas totalement remplie avec **10 électrons**, ces électrons appartiennent à la couche de valence et participent de ce fait à la création de liaisons chimiques.

Exemple :

Fe ($Z=26$) : sa configuration électronique s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Les 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 électrons $4s^2 3d^6$ sont des électrons de **valence**. Ils participent aux réactions chimiques.

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

- Cas des ionsa. Anions (X^{n-})

On a ajouté à la structure électronique de l'atome neutre un électron pour chaque charge négative.

Exemples:



b. Cations (X^{n+})
On soustrait de la dernière couche de la structure électronique de l'atome neutre un électron pour chaque charge positive.

Exemples:

