

## Chapitre 2: *Structure électronique des atomes*

Pr. Ouafa TAHIRI ALAOUI

## Atomistique

Chimie générale et précisément la chimie descriptive

### Objectifs:

- Etude de la composition de l'atome ainsi que de leurs propriétés.

2

## Atomistique

Chimie générale et précisément la chimie descriptive

### Objectifs:

- Etude de la composition de l'atome ainsi que de leurs propriétés.
- Etude de la structure interne de l'atome et les échanges d'énergies en son sein.
- Etude de la répartition des électrons autour du noyau et les conséquences de cette répartition sur les propriétés physico-chimiques des éléments.

3

## *Modèles de la structure des atomes*

4

## Modèle classique

5

## Quelle théorie choisir pour étudier un atome ?

Jusqu'au la fin du 19<sup>ème</sup>, on utilisait la mécanique classique, théorie ancienne très solide pouvant prévoir le mouvement des systèmes en fonction des forces qu'on leur fait subir. **Modèle de Rutherford**

Noyau dans lequel est concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons

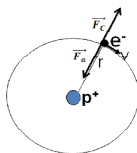
6

## Quelle théorie choisir pour étudier un atome ?

Jusqu'au la fin du 19<sup>ème</sup>, on utilisait la mécanique classique, théorie ancienne très solide pouvant prévoir le mouvement des systèmes en fonction des forces qu'on leur fait subir. **Modèle de Rutherford**

Noyau dans lequel est concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons

La stabilité mécanique du à compensation des  $F_a$  par les  $F_c$  dues à la rotation des électrons autour du noyau



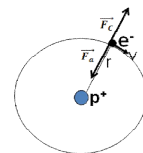
7

## Quelle théorie choisir pour étudier un atome ?

Jusqu'au la fin du 19<sup>ème</sup>, on utilisait la mécanique classique, théorie ancienne très solide pouvant prévoir le mouvement des systèmes en fonction des forces qu'on leur fait subir. **Modèle de Rutherford**

Noyau dans lequel est concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons

La stabilité mécanique du à compensation des  $F_a$  par les  $F_c$  dues à la rotation des électrons autour du noyau



L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique

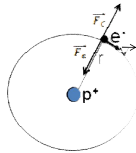
8

## 1) Le système est stable par les deux forces: centrifuge/attraction

$$|\vec{F}_c| = \frac{mv^2}{r} \quad |\vec{F}_a| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2}$$

Le système est en équilibre si :  $|\vec{F}_c| = |\vec{F}_a|$

c.à.d. : 
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (1)$$



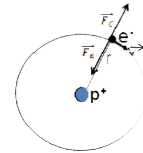
9

## 1) Le système est stable par les deux forces: centrifuge/attraction

$$|\vec{F}_c| = \frac{mv^2}{r} \quad |\vec{F}_a| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2}$$

Le système est en équilibre si :  $|\vec{F}_c| = |\vec{F}_a|$

c.à.d. : 
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (1)$$



## 2) Conservation de l'énergie : E = Ecinétique + Epotentielle

$$E_p = \int F_a \cdot dr = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon r} \quad \text{due à l'attraction du noyau}$$

$$\text{D'autres part : } E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon r}$$

Donc :  $E = E_p + E_c$  On a :

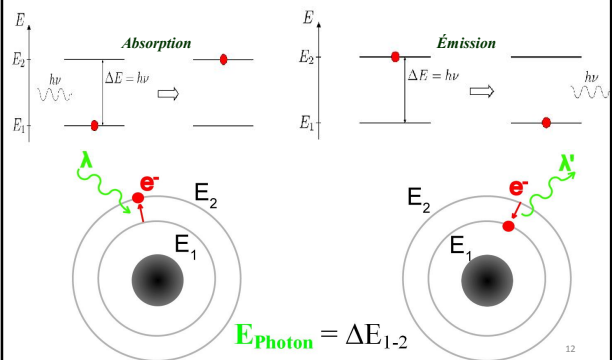
$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon r} \quad (2)$$

E dépend de r  
Ça correspond pas à la réalité expérimentale

## Échec du modèle de Rutherford

11

### Absorption et émission



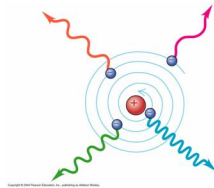
12

### Insuffisance du modèle de Rutherford

Le modèle de Rutherford souffrait de sérieuses faiblesses que la physique classique ne parvenait pas à corriger.

#### Problème 1: Le spectre atomique

La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau

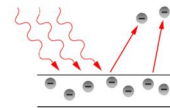


13

### Insuffisance du modèle de Rutherford

#### Problème 2: l'effet Photoélectrique

➤ Des électrons sont éjectés de certains métaux lorsque ceux-ci sont éclairés !



➤ Interprétation classique : résonance entre l'oscillation de l'onde de lumière et une oscillation des électrons.

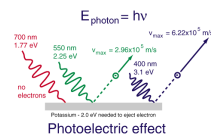
si on augmente l'intensité de l'onde  $\Rightarrow$  les  $e^-$  devraient être éjectés plus facilement.

14

### Explication de l'effet photoélectrique (Einstein 1905)

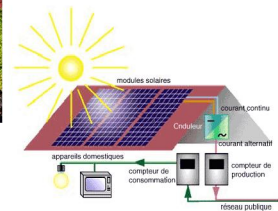
- Si le photon est une particule il entre en collision avec les électrons dans le métal. Si son énergie est suffisamment forte pour surpasser l'énergie de liaison de l'électron, celui-ci sera arraché (effet de seuil).
- Comme l'énergie du photon dépend de sa fréquence d'après la formule de Planck, il est normal que l'énergie cinétique de l'électron arraché augmente avec la fréquence
- On obtient l'équation simple pour l'énergie cinétique de l'électron :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{extraction}}$$



15

### Effet photoélectrique (Einstein 1905)



16

### Insuffisance du modèle de Rutherford

#### Problème 3 : Discontinuité du spectre de l'atome d'hydrogène

Le modèle planétaire de Rutherford (classique) est incapable d'expliquer la présence d'un spectre discontinu, il prévoit que l'énergie lumineuse émise varie de façon continue, mais le spectre de l'hydrogène est discontinu.

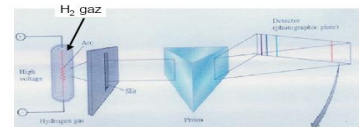
Dans le domaine de la lumière visible, ce spectre est constitué de 4 raies

17

### Preuve de la discontinuité de l'énergie de l'atome d'hydrogène

- Une lampe à hydrogène est un tube cathodique dans lequel le gaz résiduel est de l'hydrogène maintenu à basse pression.
- En envoyant une décharge électrique dans le tube, une partie des atomes d'hydrogène acquièrent de l'énergie (sont *excités*) en entrant en collision avec les rayons cathodiques (électrons).
- Les atomes excités libèrent de l'énergie (*relaxent*) sous forme de lumière.
- Si on fait passer cette lumière dans un prisme, on obtient d'étroites raies de couleur, c'est le spectre de raies.

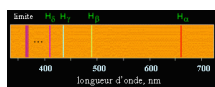
Une expérience bien connue au XIX<sup>ème</sup> siècle:



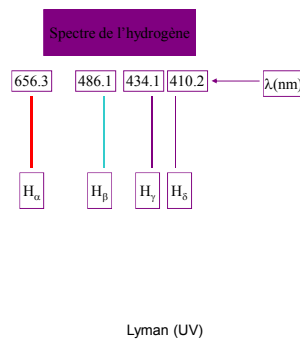
Un prisme disperse la lumière émise par de l'hydrogène soumis à une décharge électrique

18

### Preuve de la discontinuité de l'énergie de l'atome d'hydrogène



Spectre d'émission de l'atome H constitué de 4 raies (410, 434, 486 et 656nm)



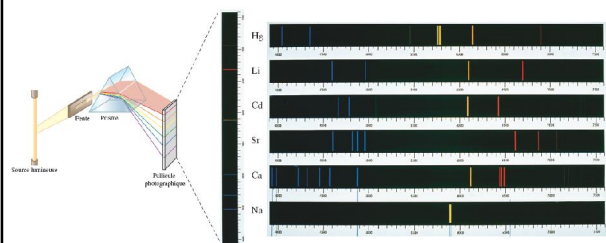
Brackett  
Balmer (visible)  
Paschen (IR)

Lyman (UV)

19

### Le spectre discontinu ou le spectre de raies

Les éléments (atomes) possèdent un spectre caractéristique à chacun, qui se présente comme spectre discontinu, ou un **spectre de raies**.



20

### Formule de Balmer

Balmer parvint à établir une formule empirique qui fournissait la longueur d'onde  $\lambda$  des raies du spectre de l'atome d'hydrogène connues à l'époque.

\* Balmer (1885) établit la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$R_H$  : constante de Rydberg =  $109677,6 \text{ cm}^{-1}$   
 $m$  : entier naturel  $m = 3, 4, 5 \dots$   
 $\sigma$  : nombre d'onde

21

### Formule de Ritz

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m > n$$

$R_H$  : constante de Rydberg =  $109677,6 \text{ cm}^{-1}$   
 $m$  : entier naturel  $m = 3, 4, 5 \dots$   
 $\sigma$  : nombre d'onde

► Série de Lyman :  $n = 1$  et  $p > 1$  ( $p = 2, 3, \dots, \infty$ )  
 ► Série de Balmer :  $n = 2$  et  $p > 2$  ( $p = 3, 4, \dots, \infty$ )  
 ► Série de Paschen :  $n = 3$  et  $p > 3$  ( $p = 4, 5, \dots, \infty$ )  
 ► Série de Brachett :  $n = 4$  et  $p > 4$  ( $p = 5, 6, \dots, \infty$ )  
 ► Série de Pfund :  $n = 5$  et  $p > 5$  ( $p = 6, 7, \dots, \infty$ )

Découverte de la série	Nom de la série	Niveau final $n$	Raie limite
1 906	Lyman	1	$\lambda_{91}$
1 885	Balmer	2	364,3 nm
1 908	Paschen	3	820
1 922	Brackett	4	1 460

22

### Modèle quantique

23

### Max Planck (1858-1947)

*Le photon : une particule de lumière*

De la physique classique à la théorie des quantas



✓ Les atomes et molécules émettent ou absorbent de l'énergie que par multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie appelée quantum.

**1900 : Max Planck montre la quantification des échanges d'énergie dans la matière**

24

## Le quantum

Partant de la théorie de Planck, chaque photon avait une quantité d'énergie

- La plus petite quantité d'énergie qu'un atome peut absorber ou émettre est appelée **quantum**, et elle est donnée par :

$$E = h\nu$$

est la fréquence de la lumière utilisée.

- Il introduit la constante de proportionnalité « h » : constante de Planck

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

- Donc, l'hypothèse quantique suggère que l'énergie d'un rayonnement absorbée ou émise uniquement par quanta ou par **multiples entiers** d'un quantum.

- Donc, dans cette théorie, l'énergie varie de façon **discontinue**.

25

## Niels Bohr (1885-1962)

*Niels Bohr à la rescousse*

- Niels Bohr (1885-1962) est sans doute l'un des savants les plus influents du XXe siècle, surtout en physique quantique. En 1922, il se voyait décerner le prix Nobel de physique pour ses travaux sur la structure de l'atome.



- 1923 : Niels Bohr réunit les concepts de Planck et de Rutherford: les orbites des électrons ont des rayons définis. L'énergie que peut prendre les électrons sont quantifiés.

*Un modèle correct nécessite de nouvelles idées.*

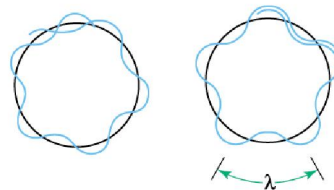
26

## Postulats de Bohr

27

### Le premier postulat de Bohr

- Dans l'atome, le noyau est immobile, l'électron de masse m ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".



28

### Le second postulat de Bohr

Émission d'un rayonnement seulement si l'électron passe d'une orbite permise supérieure à une orbite permise inférieure.

$$h\nu = E_f - E_i$$

où,  $h$  est la constante de Planck et  $E_i$  et  $E_f$  représentent l'énergie initiale ( $i$ ) et l'énergie finale ( $f$ ).

29

### Le troisième postulat de Bohr

#### Quantification du moment cinétique

Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières multiples de  $\hbar$

$$l = mvr = n\hbar = \frac{n\hbar}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

30

### Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Conservation du moment de la quantité de mouvement:

Moment angulaire :  $m.v.r = \text{constant}$

Hypothèse de Bohr :  $m.v.r = \frac{n.h}{2\pi}$  où  $n=1, 2, 3, \dots, \infty$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow (mvr)^2 = \left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2$$

Donc :

$$mv^2 = \frac{n^2}{mr^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad (3)$$

31

### Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Conservation du moment de la quantité de mouvement:

Moment angulaire :  $m.v.r = \text{constant}$

Hypothèse de Bohr :  $m.v.r = \frac{n.h}{2\pi}$  où  $n=1, 2, 3, \dots, \infty$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow (mvr)^2 = \left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2$$

Donc :

$$mv^2 = \frac{n^2}{mr^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad (3) \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (1)$$

En égalant (1) et (3) on aura :

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon}{m \pi e^2} \quad (4) \quad \begin{array}{l} \text{C'est la rayon de l'orbite ou circule l'électron;} \\ \text{Il est quantifié} \end{array}$$

32

### Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Résolution du problème:

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2) \quad r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{m \pi e^2} \quad (4)$$

Si on remplace (4) dans (2), on obtient :

$$E = \frac{-m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (5)$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée

► Pour  $n = 1$  (état fondamental) : l'électron occupe l'orbite de rayon  $r_1$  et d'énergie  $E_1$

$$r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

► Pour  $n = 2$  (Premier état excité)

$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA} \text{ et } E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

► Pour  $n = 3$  (Deuxième état excité)

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA} \text{ et } E_3 = -1,51 \text{ eV}$$

33

### Energie d'ionisation

Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif.

$$\text{► Pour } n = \infty \Rightarrow E_\infty = 0 \text{ eV}$$

$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 1\text{e}^-$  ionisation de l'atome d'hydrogène

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV} \text{ avec } E_\infty = 0$$

34

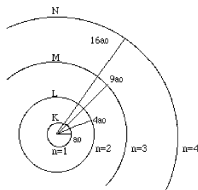
### Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

En conclusion:

$$1) \quad r_n = n^2 \cdot r_1 = n^2 \cdot 0,5297 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$2) \quad E_n = \frac{-E_0}{n^2} = \frac{-21,757}{n^2} 10^{-19} \text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) \\ 2) \end{array} \right\} n=1, 2, 3, \dots \infty$$



35

### Spectre de rayonnement de l'atome d'hydrogène

Le passage de l'électron d'un niveau  $n_1$  à un niveau  $n_2$  s'accompagne d'une variation de l'énergie de l'atome ;

Si  $n_2 > n_1$ , l'atome absorbe de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$

Si  $n_2 < n_1$ , l'atome émet de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$

Et dans les deux cas :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Mais la fréquence de la lumière absorbée ou émise est liée la variation de l'énergie. D'après la relation de Planck et d'Einstein, on a :

$$|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre d'onde  $\sigma = 1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>), on obtient la formule de Ritz :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

On reconnait là la formule donnant les spectres de l'atome d'hydrogène où  $R_H$  est la constante de Rydberg pour l'atome de l'hydrogène :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 c}$$

36

### Généralisation aux ions hydrogénoïdes

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple : He ( $Z=2$ ) -----> He<sup>+</sup> (1e<sup>-</sup> et 2p)  
Li ( $Z=3$ ) -----> Li<sup>2+</sup> (1e<sup>-</sup> et 3p)

He<sup>+</sup> et Li<sup>2+</sup> sont des ions hydrogénoïdes. Leurs énergie totale s'écrit :

$$E_T = \frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon^2 h^2}$$

$$E_T = E_1 \frac{Z^2}{n^2}$$

Avec  $E_1 = -13,6$  eV, l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang  $n$  d'un ion hydrogénoïde est :

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{h^2 \epsilon_0}{m \pi e^2}$$

ou encore

$$r = r_1 \frac{n^2}{Z}$$

avec  $r_1 = 0,529$  Å,

étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{Z^2 m_e e^4}{8 c h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

37

### Exercice

Quelle est la longueur d'onde émise lorsqu'un électron passe du niveau initial  $n_i = 3$  au niveau final  $n_f = 2$  ?

38

### Exercice

Quelle est la longueur d'onde émise lorsqu'un électron passe du niveau initial  $n_i = 3$  au niveau final  $n_f = 2$  ?

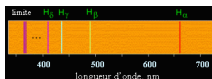
Solution

$$\text{Ici } \Delta E = E_2 - E_3 = -3,40 - (-1,51 \text{ eV}) = -1,89 \text{ eV}$$

Alors:

$$\lambda = \frac{hc}{|\Delta E|} = \frac{1240 \text{ nm}}{1,89 \text{ (eV)}} = 656 \text{ nm}$$

(Soit la raie H<sub>α</sub>)



39

### Exercice

#### Une des raies de Balmer pour l'atome d'hydrogène

► Quelle est l'énergie libérée par un atome d'hydrogène initialement à l'état  $n = 4$ , lorsqu'il se désexcite selon la série de [Balmer](#) ? (à exprimer en eV en en J)

► Quelle est alors la longueur d'onde de la lumière émise ? (à exprimer en m,  $\mu\text{m}$ , Å)

► Est-elle visible ?

40

### Bohr en difficulté

#### Structure fine de l'hydrogène

Depuis 1887 (Michelson et Morley), on connaissait une structure fine de la raie  $H_\alpha$ . Aucune transition du modèle de Bohr ne peut expliquer cette présence !

41

### Insuffisance de la théorie de Bohr

Lorsqu'on place l'atome de l'hydrogène excité dans un champ magnétique, de nouvelles raies non prévues par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre.

Pour interpréter ce phénomène, Sommerfeld introduit un nombre quantique secondaire, appelé  $l$ , lié au nombre quantique principal  $n$  par la relation  $l \leq n-1$ .

Sommerfeld ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la théorie fondamentale de la physique atomique formulée par :

De Broglie,  
Heisenberg  
Schrödinger

c'est la mécanique quantique ( ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

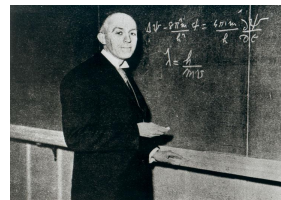
42

### Principes généraux de la mécanique quantique

43

### Louis-Victor de Broglie (1892-1987)

- ✓ L'électron est une particule aux caractéristiques ondulatoires.
- ✓ L'Onde Electromagnétique est une onde aux caractéristiques corpusculaires



Puisque la lumière que l'on prenait pour une onde est aussi une particule, pourquoi les particules connues n'auraient-elles pas des comportements d'onde ?

C'est la **dualité onde / corpuscule**.

44

Le photon doit obéir simultanément à deux lois :

$$E = h \nu$$

(Planck)

$$E = m c^2$$

(Einstein)

$$h \nu = m c^2 \Rightarrow \nu = m c^2 / h$$

$$\nu = c / \lambda = m c^2 / h \Rightarrow \lambda = h / m c = h / p$$

45

### Dualité onde - corpuscule : Postulat de Broglie

1923: 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 longueur d'onde est déterminée par la relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v}$$

Aspect ondulatoire de la matière  $\rightarrow$   $\lambda$   $\leftarrow$  Aspect corpusculaire de la matière

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de Planck

$mv$  : quantité de mouvement

✓ A l'échelle macroscopique ces ondes de De Broglie n'interviennent pas.

✓ En revanche les particules de très petite dimensions électrons - protons - atomes - molécules etc présentent bien un comportement ondulatoire.

46

### Principe d'incertitude d'Heisenberg

Si en mécanique classique, il est possible de déterminer simultanément la vitesse et la position d'une particule en mouvement, ceci n'est pas possible en mécanique ondulatoire.

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule.

Cela se traduit par la relation :

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

$\Delta x$  : incertitude sur la position

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

**Les électrons ne sont pas sur des orbites au sens de Bohr.**

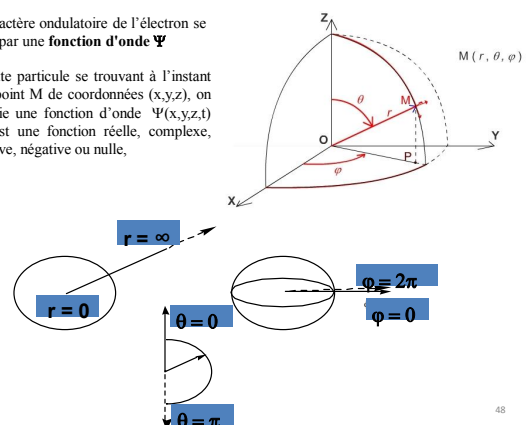
Cette relation établie par Heisenberg est connue sous le nom de principe d'incertitude, elle justifie l'utilisation de fonctions d'onde pour décrire la structure électronique de l'atome.

47

### Fonctions d'onde

Le caractère ondulatoire de l'électron se décrit par une **fonction d'onde  $\Psi$**

A toute particule se trouvant à l'instant  $t$  au point  $M$  de coordonnées  $(x,y,z)$ , on associe une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$  qui est une fonction réelle, complexe, positive, négative ou nulle,



48

**Symétrie sphérique**

$M(r, \theta, \varphi)$   
 $M(x, y, z)$   
 $\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \begin{cases} r \in [0, \infty[ \\ \theta \in [0, \Pi] \text{ (co-latitude)} \\ \varphi \in [0, 2\Pi] \text{ (longitude)} \end{cases}$   
 $\begin{cases} m : \text{projeté orthogonal de } M \text{ dans le plan } [xOy] \text{ (plan équatorial)} \\ Om = r \sin \theta \end{cases}$

On écrit la fonction d'onde sous la forme  $\Psi(r, \theta, \varphi)$

**Notion de la probabilité de présence**

**L'électron ne possède pas de trajectoire**, Seule sa probabilité de présence  $\Psi^2$  est mesurable.

Le carré de son module ( $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ ) représente la probabilité de présence de la particule dans un élément de volume  $dv = dx \cdot dy \cdot dz$  :

$M(r, \theta, \varphi)$   
 $dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$   
 $d\tau = r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$   
 $d\tau = \text{petit élément de volume}$

**Notion de la probabilité de présence**

$$P = \int dP = \iiint_{\text{tout l'espace}} \Psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

On dit que la fonction d'onde est normée.

En mécanique quantique, la notion de la trajectoire n'existe plus pour l'électron. **Elle est remplacée par la notion de probabilité de présence.**

Cela amène à abandonner la notion de trajectoire (orbite) précise de l'électron autour du noyau et de la substituer par la notion d'orbitale atomique (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\Psi$ , où la particule a une probabilité de présence  $dP$ .

**Erwin Schrödinger (1887-1961)**

- 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  $\Psi$ .
- En mécanique quantique, l'électron n'est plus décrit par les vecteurs position et vitesse. Il est décrit par une **fonction d'onde**, notée  $\Psi$

$$H\Psi = E \cdot \Psi$$

Les électrons sont comme des papillons autour d'une lampe. Ils sont confinés dans une zone de l'espace qu'on appelle orbitale.

**1926 : Schrödinger modélise l'électron comme une onde, l'électron dans l'atome n'est donc plus une corpuscule classique mais est décrite par une fonction d'onde.**

### Calcul de $\Psi$ : L'équation de Schrödinger

On dispose de la définition de  $\Psi$ , et de sa propriété d'être normée.  
Il reste à en calculer l'expression mathématique.  
Cela se fait grâce à l'équation de Schrödinger (1926), dont la résolution et le détail n'est pas au programme.

$$H(\Psi) = E \cdot \Psi$$

Les termes en bleu sont les inconnues :

- la fonction d'onde  $\Psi$
- et son énergie  $E$  associée

Ce qui est connu est l'**hamiltonien**  $H$  du système, qui est l'équivalent en mécanique quantique de l'**énergie mécanique** (somme de l'énergie cinétique + énergie potentielle du système:  $V$ ) utilisée en mécanique classique.

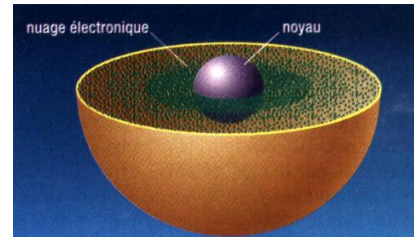
$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + V$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Le laplacien

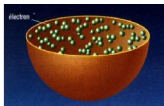
53

### L'atome selon Schrödinger

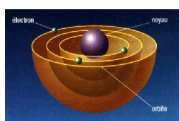


54

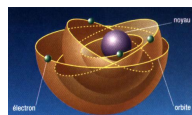
### L'atome selon Thomson



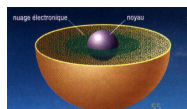
### L'atome selon Rutherford



### Niels Bohr



### L'atome selon Schrödinger



### Modèle quantique (ondulatoire) de l'atome et Orbitales atomiques

- La localisation des électrons d'un atome par rapport au noyau est décrite par des **fonction d'onde** nommées également **orbitales atomiques OA**
- (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\Psi$ , où la particule a une probabilité de présence
- La fonction d'onde  $\Psi(r)$ , solution de l'équation de Schrödinger, est aussi appelée fonction propre.
- C'est une fonction mathématique qui définit la région propre C'est une fonction mathématique qui définit la région de l'espace dans laquelle évolue l'électron autour du noyau (OA). Chaque fonction d'onde est caractérisée par 3 paramètres  $n$ ,  $l$  et  $m$ , appelés **nombre quantiques**

56

## Nombres quantiques

57

### Solution de l'équation

Au cours de la résolution de l'équation apparaissent 3 nombres quantiques entiers, plus un 4<sup>ème</sup>, lié au spin de l'électron.

- ✓ le nombre quantique principal :  $n$  (entier)  $n > 0$
- ✓ le nombre quantique orbital :  $l$  (entier)  $l \in [0, n-1]$
- ✓ le nombre quantique magnétique :  $m$  (entier)  $m \in [-l, +l]$
- ✓ le nombre quantique magnétique de spin :  $m_s = +\frac{1}{2}$  (notation  $\uparrow$ ) ou  $-\frac{1}{2}$  ( $\downarrow$ )

Les solutions  $\Psi$  de l'équation sont appelées **orbitales atomiques** (OA), dépendent des 3 premiers nombres quantiques et sont notées  $\Psi_{n,l,m}$

Une notation couramment utilisée pour nommer les OA se sert du tableau:

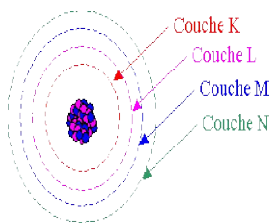
$l$	0	1	2	3	4...
Notation	<b>s</b>	<b>p</b>	<b>d</b>	<b>f</b>	<b>g...</b>
origine spectroscopique	sharp	principal	diffus	fondamental	

58

### Combinaisons permises des quatre nombres quantiques

Chaque électron d'un atome doit être caractérisé par une combinaison des quatre nombres quantiques **n, l, ml, ms**

**n**: nombre quantique principal (entier positif et différent de 0). Il définit le niveau d'énergie ou la couche électronique. Il est d'usage de désigner ces couches par les lettres K,L,M,N lorsque **n** prend respectivement les valeurs 1,2,3,4,.....



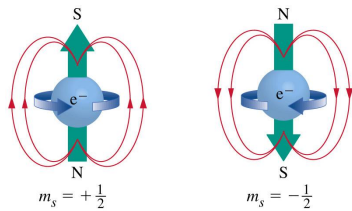
59

### Combinaisons permises des quatre nombres quantiques

Sachant que le nombre quantique principal, **n** prend les valeurs allant de 1 à l'infini, on en déduit que:

- Pour un nombre quantique principal, **n**, les valeurs permises du nombre quantique secondaire ou azimutal **l** qui définit la sous-couche électronique et la symétrie de cette sous couche, sont comprises entre 0 et  $n-1$ ;
- Pour ce nombre quantique secondaire **l**, le nombre quantique magnétique, **ml**, qui définit l'orbitale atomique (OA) ou la case quantique (représentée par un carré), ne peut valoir que  $-l \leq m \leq +l$ , soit  $(2l+1)$  valeurs différentes pour chaque valeur de **l**;
- Pour un nombre quantique magnétique, **ml**, le nombre quantique de spin, **ms** ne peut avoir que soit  $-1/2$  et  $+1/2$ .

60



61

## Orbitales atomiques

62

### Les orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont les solutions de l'équation de Schrödinger

Les orbitales atomiques (OA) dépendent de trois variables  
 $\Rightarrow$  il est impossible de les représenter en deux dimensions  
 $\Rightarrow$  nécessité d'effectuer des représentations en coupe

			(n,l,m)	Nom
• n = 1	l = 0	m = 0	(1,0,0)	1s
• n = 2	l = 0	m = 0	(2,0,0)	2s
	l = 1	m = -1	(2,1,-1)	2p <sub>-1</sub>
		m = 0	(2,1,0)	2p <sub>0</sub>
		m = +1	(2,0,+1)	2p <sub>+1</sub>

2p<sub>-1</sub>, 2p<sub>0</sub> et 2p<sub>+1</sub> sont des fonctions **complexes**  
 Par combinaisons linéaires, on obtient trois OA **réelles** : {2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>}

63

### Les orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont les solutions de l'équation de Schrödinger

Les orbitales atomiques (OA) dépendent de trois variables  
 $\Rightarrow$  il est impossible de les représenter en deux dimensions  
 $\Rightarrow$  nécessité d'effectuer des représentations en coupe

			(n,l,m)	Nom
• n = 1	l = 0	m = 0	(1,0,0)	1s
• n = 2	l = 0	m = 0	(2,0,0)	2s
	l = 1	m = -1	(2,1,-1)	2p <sub>-1</sub>
		m = 0	(2,1,0)	2p <sub>0</sub>
		m = +1	(2,0,+1)	2p <sub>+1</sub>

Les 5 orbitales de type d ( $n \geq 3$  ;  $l = 2$  ;  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ) subissent le même traitement, et sont notées sous les labels **d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub> et d<sub>xz</sub>**

64

**Exercice d'apprentissage n°1**

Déduire toutes les combinaisons possibles des quatre nombres quantiques pour un électron d'un atome lorsque :

- a)  $n=1$ ;  $l=0$   $m=0$  1s une seule case quantique
- b)  $n=2$ ;  $l=0$   $m=0$  2s  
 $l=1$  2p  $m=-1, 0, 1$ , 3 cases quantiques
- c)  $n=4$ ;  $l=0$  4s,  $m=0$   
 $l=1$  4p,  $m=-1, 0, 1$   
 $l=2$  4d,  $m=-2, -1, 0, 1, 2$   
 $l=3$  4f,  $m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

65

**Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques**

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	<input type="checkbox"/> 1s
2 (L)	0 (s)	0	2s	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
		-1	2p <sub>x</sub>	
	1 (p)	0	2p <sub>y</sub>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
		1	2p <sub>z</sub>	
3 (M)	0 (s)	0	3s	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	1 (p)	-1	3p <sub>x</sub>	
		0	3p <sub>y</sub>	
		1	3p <sub>z</sub>	
	2 (d)	-2	3d <sub>xy</sub>	
		-1	3d <sub>xz</sub>	
		0	3d <sub>yz</sub>	
		1	3d <sub>x^2-y^2</sub>	
		2	3d <sub>z^2</sub>	

66

**Exercice d'application**

Remplir correctement le tableau suivant :

Orbitales atomiques	Nombre quantique			Nombre de cases quantiques	Nombre maximal d'électrons
	n	l	m		
3d	3	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	10
4f	4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	14
4p	4	1	-1, 0, 1	3	6
5s	5	0	0	1	2
6g	6	4	-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4	9	18
7h	7	5	-5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5	11	22

67

**Configuration électronique des atomes**

68

### Règles d'écriture de la configuration électronique des atomes/des ions monoatomiques

L'écriture de la configuration électronique d'un atome est fondée sur un ensemble de règles et notation

#### Principe d'exclusion de Pauli

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

La conséquence pratique de ce principe est qu'une OA, définie par (n,l,m), ne peut accueillir au maximum que deux électrons de spins opposés.

#### Exemples :

${}_1\text{H} : 1s^1$   $\uparrow$  un électron célibataire

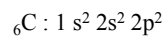
${}_2\text{He} : 1s^2$   $\uparrow\downarrow$  deux électrons appariés (doublet d'électrons)

Une couche électronique de rang n comprend  $n^2$  orbitales atomiques et contient au maximum  $2n^2$  électrons. Ainsi, la capacité d'accueil maximale des sous couches ns, np, nd et nf est de **2, 6, 10 et 14** électrons, respectivement.

69

### Règle de Hund ou de la multiplicité maximale

La règle de Hund préconise que si le nombre d'électrons est insuffisant pour remplir entièrement les orbitales atomiques d'une même sous couche, on procède comme suit: on occupe d'abord un nombre maximum d'orbitales vides par un électron de spin  $+1/2$ . Par la suite, dans la mesure des électrons restants disponibles, on ajoute dans chaque orbitale un second électron de spin opposé.



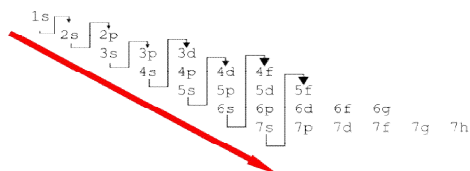
$\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$   $\uparrow$  Et non pas  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$

70

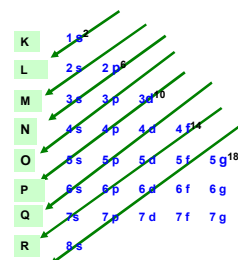
### Règle de Klechkowsky

Pour que l'atome ait une énergie minimale (état fondamental), le remplissage des couches et des sous couches électroniques doit se faire dans l'ordre croissant de (n+l). Si cette valeur est la même pour plusieurs sous couches, celle qui a la plus petite valeur du nombre quantique principal (n) est remplie en premier lieu.

On retrouve l'ordre des énergies en se déplaçant en diagonale et en commençant par la 1s



71



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.

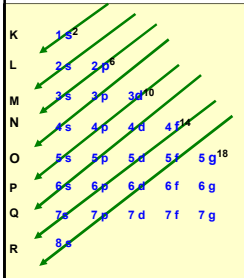
Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la sous-couche correspondante : soit  $2 \cdot (2l+1) = 4l+2$

72

**Exemple** : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de  $Z = 37$ ; Rubidium; Rb

**Ordre de remplissage selon Klechkowski :**

**$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^1$**



Soit une fois remis dans l'ordre

**$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 5s^1$**

Écriture simplifiée:

**$K^2, L^8, M^{18}, N^8, O^1$**

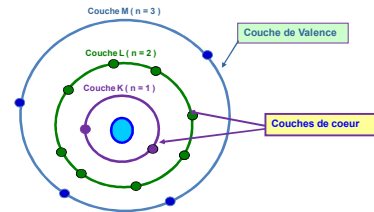
73

### Électrons de valence et électrons de cœur :

Sont les électrons de la couche de plus grand  $n$  + les électrons de la dernière sous-couche non pleine. Les autres sont les électrons de cœur : ils ne participent pas à la réactivité chimique de l'atome

Si on prend un atome simple  $Z = 14$  par exemple, on trouve :

**$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$  ou  $K^2, L^8, M^4$**



74

### Électrons de valence et électrons de cœur :

Certaines configurations électroniques de valence sont plus stables et conduisent à des anomalies de remplissage / règles énoncées: il s'agit de configurations présentant dans leur couche de valence une sous-couche pleine ou demi-pleine (sauf s)

Conséquences :

Cr(24) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$  est en réalité  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Cu(29) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$  est en réalité  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

Les propriétés périodiques comme l'énergie d'ionisation ou d'attachement électronique sont modulées par ces stabilités particulières de configuration :

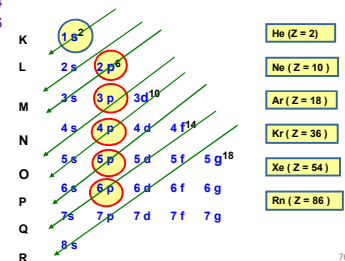
$O (2s^2 2p^4) \rightarrow O^+ (2s^2 2p^3)$  est plus facile que prévu (crée une configuration plus stable), mais

$N (2s^2 2p^3) \rightarrow N^+ (2s^2 2p^2)$  est plus difficile que prévu (détruit une configuration plus stable) .... etc...

75

### Configurations électroniques simplifiées :

Nom	Symbole	Numéro atomique
Hélium	He	2
Néon	Ne	10
Argon	Ar	18
Krypton	Kr	36
Xénon	Xe	54
Radon	Rn	86



76

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée :

**[ configuration du gaz rare ] + couches externes.**

Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

**He** pour  $2 < Z < 10$   
**Ne** pour  $10 < Z < 18$   
**Ar** pour  $18 < Z < 36$   
**Kr** pour  $36 < Z < 54$   
**Xe** pour  $54 < Z < 86$   
**Rn** pour  $Z > 86$

77

### Exemples :

Pour  $Z = 53$  dont la configuration complète es :

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$   
 on écrira plus simplement : **(Kr)  $4d^{10}, 5s^2, 5p^5$**

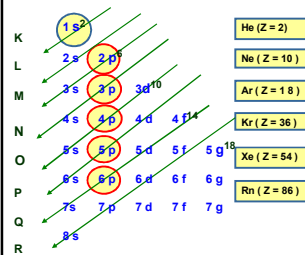
pour  $Z = 88$  on écrira :  
 $88 = 86 + 2 \rightarrow$  **(Rn)  $7s^2$**

pour  $Z = 48$  on écrira :  
 $48 = 36 + 12$   
 $\rightarrow$  **(Kr)  $5s^2, 4d^{10}$**   
 $\rightarrow$  **(Kr)  $4d^{10}, 5s^2$**

pour  $Z = 33$  on écrira :

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^3$

$33 = 18 + 15$   
 $\rightarrow$  **(Ar)  $4s^2, 3d^{10}, 4p^3$**   
 $\rightarrow$  **(Ar)  $4s^2 3d^{10}, 4p^3$**



78

### Exemples :

$Z = 32$  :  $32 = 18 + 14 \rightarrow$  **(Ar)  $4s^2, 3d^{10}, 4p^2$**

**(Ar)  $3d^{10}, 4s^2, 4p^2$**   $4s^2, 4p^2 : n = 4 \Rightarrow$  Valence  
 $3d^{10}$  : Sous-couche complète = cœur

$Z = 26$  :  $26 = 18 + 8 \rightarrow$  **(Ar)  $4s^2, 3d^6$**

**(Ar)  $3d^6, 4s^2$**   $4s^2 : n = 4 \Rightarrow$  Valence  
 $3d^6$  : Sous-couche incomplète = Valence

$Z = 23$  :  $23 = 18 + 5 \rightarrow$  **(Ar)  $4s^2, 3d^3$**

**(Ar)  $3d^3, 4s^2$**   $4s^2 : n = 4 \Rightarrow$  Valence  
 $3d^3$  : Sous-couche incomplète = Valence

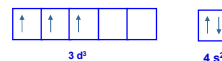
79

### Exemples :

$Z = 13$  :  $13 = 10 + 3$  **(Ne)  $3s^2, 3p^1$**



$Z = 23$   $23 = 18 + 5$  **(Ar)  $4s^2, 3d^3$**   $\rightarrow$  **(Ar)  $3d^3, 4s^2$**



80

**Exercice d'apprentissage n°3**

a) Quelle est, parmi les possibilités ci-dessous, celle qui correspond à deux électrons dans une orbitale atomique de niveau  $n=3$ ?

$l$	$m_l$	$m_s$
3	-3	+1/2 et -1/2
0	0	+1/2
1	+1	+1/2 et -1/2
2	-1	+1/2 ou -1/2
1	+2	+1/2 et -1/2

b) Ecrire :

b.1- La configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental

b.2- La configuration électronique de l'atome de soufre dans son premier état excité.

81

**Exercice d'apprentissage n°3**

a) Quelle est, parmi les possibilités ci-dessous, celle qui correspond à deux électrons dans une orbitale atomique de niveau  $n=3$ ?

$l$	$m_l$	$m_s$
3	-3	+1/2 et -1/2
0	0	+1/2
1	+1	+1/2 et -1/2
2	-1	+1/2 ou -1/2
1	+2	+1/2 et -1/2

b) Ecrire :

b.1- La configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental

b.2- La configuration électronique de l'atome de soufre dans son premier état excité.

82

**Exercice d'apprentissage n°2**

Donner les désignations des orbitales atomiques qui correspondent aux électrons caractérisés par les ensembles suivants de nombres quantiques.

a)  $n=2$  ;  $l=1$ ,  $m_l=1$  ;  $m_s=+1/2$ .

b)  $n=3$  ;  $l=2$ ,  $m_l=1$  ;  $m_s=-1/2$ .

**Exercice d'application n°1**

Soit les quatre électrons (A,B,C,D) d'un même atome dans son état fondamental caractérisés par les nombres quantiques ci-après:

Électron A:  $n=4$ ;  $l=1$ ;  $m_l=0$ ;  $m_s=+1/2$

B:  $n=3$ ;  $l=2$ ;  $m_l=+1$ ;  $m_s=+1/2$

C:  $n=3$ ;  $l=0$ ;  $m_l=-1$ ;  $m_s=-1/2$

D:  $n=2$ ;  $l=2$ ;  $m_l=+1$ ;  $m_s=+1/2$

Préciser pour chaque électron le nom de l'orbitale atomique qui l'abrite. Laquelle (lesquelles) des combinaisons des nombres quantiques  $n$  est (ne sont) pas permises?

83

**Solution de l'équation : Les premières orbitales atomiques (OA)**

Rappel :  $n=1,2,3,\dots$  ;  $l=0,\dots,n-1$  ;  $m=-l,\dots,-1,0,1,\dots,l$

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$$

$n$	$l$	$m$	notation	énergie
1	0	0	1s	$-E_0 Z^2$
2	0	0	2s	$-E_0 Z^2/4$
	1	-1	2p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>z</sub>	
		1	2p <sub>y</sub>	
3	0	0	3s	$-E_0 Z^2/9$
	1	-1	3p <sub>x</sub>	
		0	3p <sub>y</sub>	
		1	3p <sub>z</sub>	
	2	-2	3d <sub>xy</sub>	
		-1	3d <sub>yz</sub>	
		0	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	
		1	3d <sub>z<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	
		2	3d <sub>z<sup>2</sup>-x<sup>2</sup></sub>	

84

## Structure électronique des atomes

85

## équation à résoudre : $H(\Psi) = E \cdot \Psi$

Dans l'hamiltonien  $H$ , l'énergie potentielle contient des termes de *répulsions* entre les électrons, et d'*attraction* entre électrons et protons.

L'équation  $H \Psi = E \Psi$  ne peut être résolue exactement que si le terme de *répulsion disparaît*. C'est le cas des atomes **monoélectroniques** (un seul électron) : hydrogène et hydrogénoïdes

Pour tous les autres atomes (**polyélectroniques**) la résolution ne peut se faire que de manière approchée.

86

## Atome d'hydrogène en mécanique quantique

L'atome d'hydrogène étant uniquement constitué d'un proton et d'un électron, le système étudié se limite à l'interaction entre ces deux charges distantes l'une de l'autre d'une longueur  $r$ . Son énergie potentielle  $V(r)$  est donnée par :

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes s'écrit alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E \Psi(x, y, z)$$

Pour résoudre cette équation, il est préférable de passer en coordonnées sphériques  $r, \theta$  et  $\varphi$ , le proton est placé à l'origine du référentiel de l'électron au point M de coordonnées :

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases} \quad \text{On écrit la fonction d'onde sous la forme } \boxed{\Psi(r, \theta, \varphi)}$$

87

## Atome d'hydrogène en mécanique quantique

La relation précédente devient alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\text{avec : } \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$  : partie radiale  
 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  : partie angulaire

$R(r)$  : fonction de la distance à l'origine  
 = distance de l'électron au noyau

$Y(\theta, \varphi)$  : fonction de la direction dans laquelle on regarde

$\Psi(r, \theta, \varphi)$  dépend de 3 paramètres, ou encore **nombre quantiques** :  $n, l, m$

$$\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi)$$

88

$P = \int dP = \iiint_{\text{tout l'espace}} \Psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$ 
 $dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$

$d\tau = r^2 \cdot \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi$

$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$

La condition  $\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$  impose que :

donc

Soit encore :

$$\int_{r=0}^{\infty} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = 1$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{l,m}^2(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

89

### Etude de la partie radiale

Notion de densité de probabilité radiale

$\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$

$|\Psi|^2$  : densité de probabilité de présence de l'électron

$dP = |\Psi|^2 d\tau$

$\frac{dP}{d\tau} = |\Psi|^2$  densité de probabilité de présence de l'électron

$\int_{r=0}^{\infty} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = 1$

$R_{n,l}^2(r) r^2$  densité de probabilité de présence **radiale** de l'électron

$dP_r = R_{n,l}^2(r) r^2 dr$

$\frac{dP_r}{dr} = R_{n,l}^2(r) r^2$  densité de probabilité de présence **radiale** de l'électron

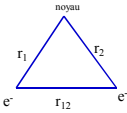
90

### Atomes à plusieurs électrons

Equation de Schrödinger

Prenons le cas de l'atome d'hélium à 2 électrons : en considérant que le noyau est fixe, notons  $r_1$  et  $r_2$  et  $r_{12}$  les distances des 2 électrons au noyau et la distance entre ces 2 électrons.

L'énergie potentielle du système est égale à :



$$V = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

91

### Atomes à plusieurs électrons

On en déduit l'Hamiltonien H de l'atome d'He :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les laplaciens des 2 électrons.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

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

Dans cet expression  $\Psi$  dépend des coordonnées des 2 électrons  $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  que l'on écrit plus simplement  $\Psi = \Psi_{(1,2)}$

La résolution mathématique d'un tel problème est impossible et l'on doit faire appel à des approximations.

92

### Résolution approchée

La première hypothèse utilisée, consiste à considérer le noyau comme immobile : c'est l'approximation Born-Oppenheimer.

La deuxième hypothèse consiste à se ramener à un résultat comme celui des hydrogénoïdes.

Raisonnons sur l'atome de l'He : chaque électron est soumis à une force attractive de la part du noyau de charge  $+2e$  et à une force de répulsion de la part de l'autre électron de charge  $-e$ . on peut remplacer ces forces par une force unique due à l'attraction du noyau sur l'électron mais la charge du noyau était une charge fictive  $2-\sigma$ .

On appelle  $\sigma$  constante d'écran.

93

### Résolution approchée

Moyennant cette approximation, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2-\sigma_1}{r_1} + \frac{2-\sigma_2}{r_2} \right)$$

Ici  $\sigma_1 = \sigma_2$  constante d'écran relatives aux deux électrons.

$\hat{H}$  est la somme de 2 termes :

L'Hamiltonien 1 ne dépend que de l'électron 1 et l'Hamiltonien 2 ne dépend que de l'électron 2

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2-\sigma_1)}{r_1}$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2-\sigma_2)}{r_2}$$

On a donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi = E\Psi(1,2)$$

94

Ceci conduit à poser  $\Psi(1,2) = \varphi(1)\varphi(2)$

c'est-à-dire que la fonction d'onde  $\Psi(1,2)$  apparaît comme le produit  $\varphi(1)$  d'une fonction qui ne dépend que de l'électron 1 par  $\varphi(2)$  qui ne dépend que de l'électron 2.

En posant pour les énergies  $E = E_1 + E_2$ , on obtient facilement :

$$\hat{H}_1\varphi_1 = E_1\varphi_1 \text{ et } \hat{H}_2\varphi_2 = E_2\varphi_2$$

Nous sommes ramenées à la résolution du problème hydrogénoïde.

D'une façon générale, pour un atome, de numéro atomique  $Z$ , la simplification consiste à dire que le potentiel auquel est soumis chaque électron est de type :

$$-\frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ avec } Z^* = Z - \sigma$$

$Z^*$  s'appelle la charge nucléaire fictive,  $\sigma$  est la constante d'écran de l'électron.

95

Cette approximation permet de ramener la résolution (mathématiquement impossible) de l'équation de Schrödinger polyélectronique à la résolution de  $N$  (nombre d'électron) équations de Schrödinger monoélectronique de type hydrogénoïde :

Pour l'électron  $i$  :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi(i) = E_i \varphi(i) \text{ avec } Z^* = Z - \sigma_i$$

La fonction d'onde s'écrit  $\Psi(1,2,\dots,i,\dots,N) = \varphi(1)\varphi(2)\dots\varphi(i)\dots\varphi(N)$

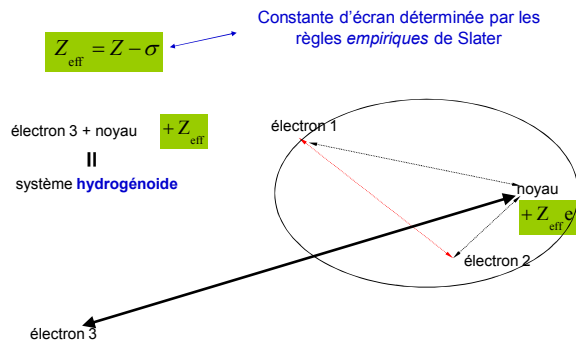
L'énergie totale est  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_N$

On peut même donner la valeur de l'énergie  $E_i$  du  $i^{\text{ème}}$  électron.

$$E_i = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

96

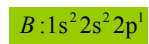
## Modèle de l'effet d'écran



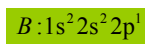
97

## Constante d'écran

Type d'é	même groupe	groupes n-1	groupes < n-1
(1s)	0,30		
(ns, np)	0,35	0,85	1,00
(nd), (nf)	0,35	1,00	1,00



98

Règles de Slater: exemple 1  
Atome de Bore

$\sigma$  vu par électron 2p

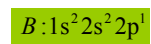
$$\sigma = 2(0.85) + 2(0.35) = 2.40$$

contributions de  $1s^2$

contributions de  $2s^2$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 5.00 - 2.40 = 1.60$$

99

Règles de Slater: exemple 1  
Atome de Bore

$\sigma$  vu par un électron 1s

$$\sigma = 1(0.30) + 3(0.00) = 0.30$$

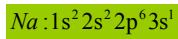
contributions de  $1s^2$

contributions de  $2s^2 2p^1$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 5.00 - 0.30 = 4.70$$

100

### Règles de Slater: exemple 2 Atome de Sodium



$\sigma$  vu par électron 3s

$$\sigma = 2(1.00) + 8(0.85) = 8.80$$

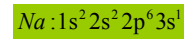
contributions de  $1s^2$

contributions de  $2s^2 2p^6$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 11.00 - 8.80 = 2.20$$

101

### Règles de Slater: exemple 2 Atome de Sodium



$\sigma$  vu par un électron 2p

$$\sigma = 2(0.85) + 7(0.35) = 4.15$$

contributions de  $1s^2$

contributions de  $2s^2 2p^6$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 11 - 4.15 = 6.85$$

102

### Exercice sur la règle de Slater :

- 1- Ecrire la configuration électronique de Na et de  $\text{Na}^+$
- 2- Calculer l'énergie totale de Na et de  $\text{Na}^+$
- 3- Calculer l'énergie d'ionisation de sodium

103

tout électron de nombre quantique  $n, l$ , l'énergie est donnée par :

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{ eV}$$

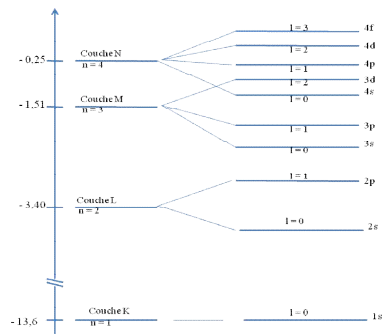
On constate que, par rapport au niveau de l'atome d'hydrogène d'énergie  $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ , il apparaît des sous-niveaux d'énergie  $E_{n,l}$ .

pour  $n = 2$ , par exemple, on aurait  $n^2 = 4$  états donc 4 O.A. On obtient dans le cas de l'atome à plusieurs électrons 4 O.A. mais dont les énergies sont différentes (sous-niveaux) on aura l'O.A. 2s d'une part et les 3 O.A. 2p d'autres part. les 3 O.A. 2p auront même énergie, mais cette énergie sera différente de celle de l'O.A. 2s. On dit que la dégénérescence de l'énergie est partiellement levée.

C'est ainsi que les sous-couches d'un même niveau  $n$  de ces atomes auront des énergies différentes, d'où le diagramme énergétique suivant :

104

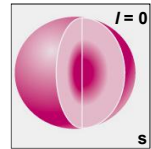
### Solution de l'équation : énergie des OA



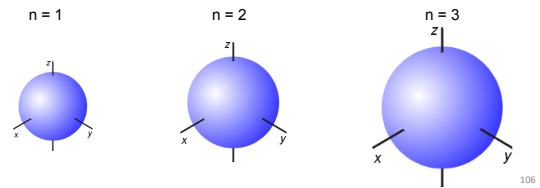
105

### Représentation des orbitales s

- ◊  $n = 1$  :  $r = a_0$
  - ◊  $n = 2$  :  $r \approx 5 a_0$
  - ◊  $n = 3$  :  $r \approx 11 a_0$
- Le rayon d'une fonction propre  
 ◊ croît avec  $n$   
 ◊ dépend peu de  $l$



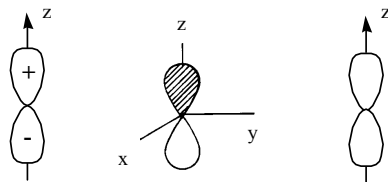
le **rayon d'une fonction propre** est le rayon de maximum de densité de probabilité de présence radiale



106

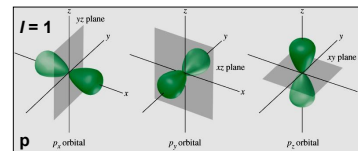
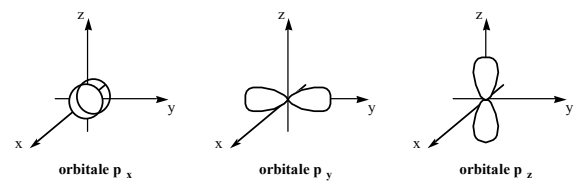
### Représentation d'une orbitale

- ✓ On schématise la forme d'une courbe d'isodensité électronique
- ✓ On affecte aux lobes dessinés les signes de la partie angulaire correspondante.



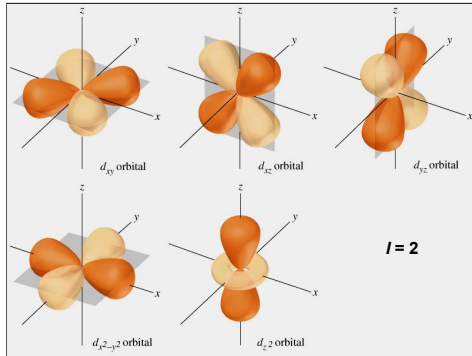
107

### Représentation des orbitales p



108

Représentation des orbitales d



109

Solution de l'équation : forme et symétrie des premières OA

Symétrie	s : sphérique	$p_x$ : axiale (axe x)	$p_y$ : axiale (axe y)	$p_z$ : axiale (axe z)	
Symétrie	$d_{xy}$ : plane (plan xy)	$d_{yz}$ : plane (plan yz)	$d_{xz}$ : plane (plan xz)	$d_{x^2-y^2}$ : plane (plan xy)	$d_{z^2}$ : axiale (axe z)

110

Solution de l'équation : forme et symétrie d'autres OA

	s ( $l=0$ )	p ( $l=1$ )	d ( $l=2$ )	f ( $l=3$ )
n=1				
n=2				
n=3				
n=4				
n=5				...
n=6			...	...
n=7		...	...	...

111