

Pr. Ahmed AIT HOU

Cours :
Structure et Etats de la Matière

Module C121
Parcours: MIP (Section 2)

Année universitaire : 2019-2020

PARTIE II:

Cours de

Atomistique

Parcours: MIP (section 2)

Pr. Ahmed AIT HOU

Année universitaire : 2019-2020

COPYRIGHT

Ce cours est destiné aux étudiants.

Toute autre utilisation, SANS l'autorisation de l'auteur, n'est pas permise.

CHAPITRE III

LE MODELE QUANTIQUE

Ce modèle succède à celui de BOHR et a pour but d'améliorer la description de l'atome.

Dans ce modèle:

- + L'énergie est toujours quantifiée
- + On définit une probabilité de présence des électrons autour du noyau.

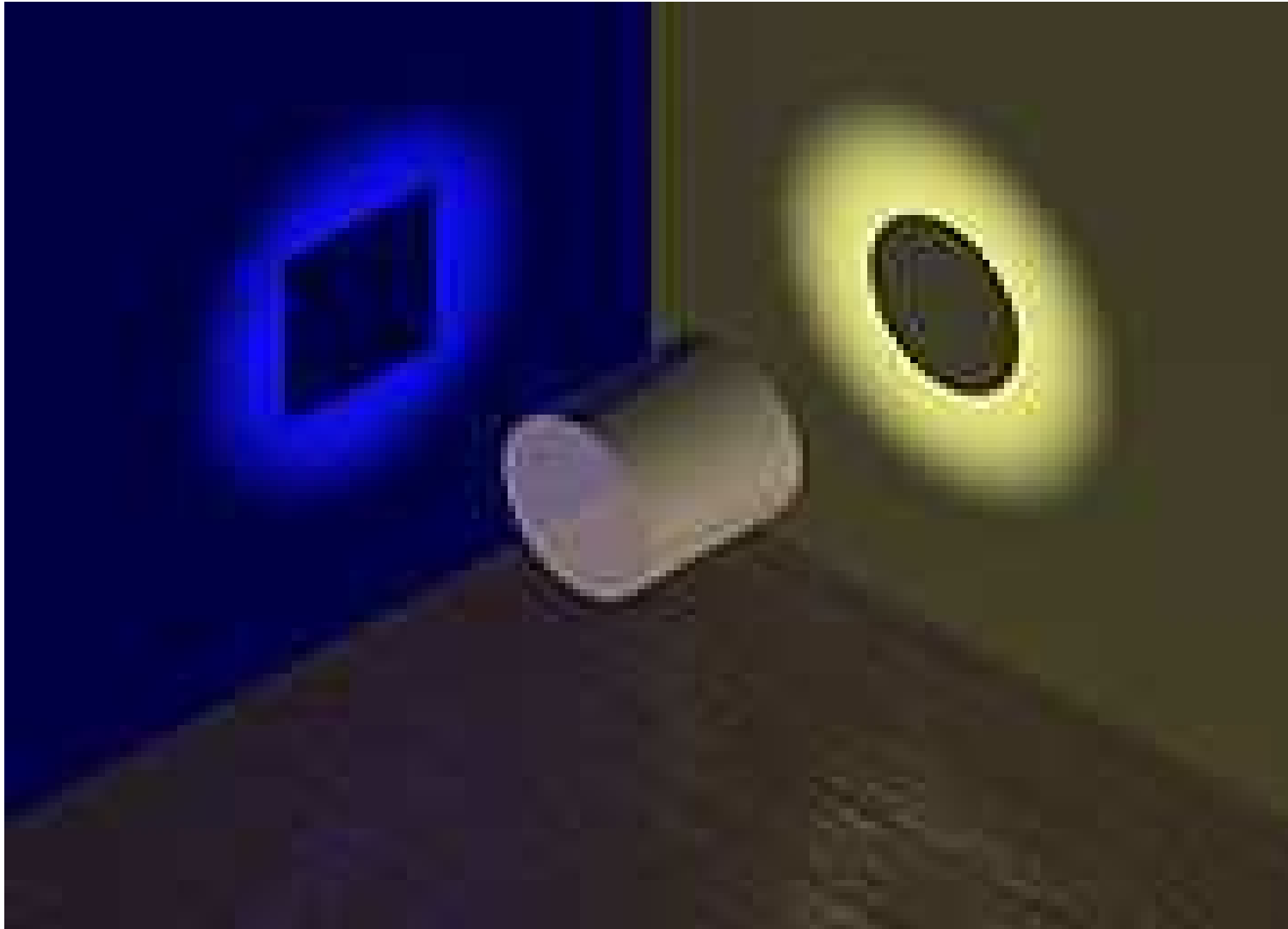
La relation de Broglie

Les expériences de diffraction, réfraction et réflexion montrent que l'électron possède les caractéristiques d'une onde.

- ✓ L'électron est une **particule** aux caractéristiques **ondulatoires**.
- ✓ L'onde Electromagnétique est une **onde** aux caractéristiques **corpusculaires**: effet photoélectrique.

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.



Cylindre présente à la fois les propriétés d'un rectangle et d'un cercle

Le photon doit obéir simultanément à deux lois :

$$E = h \nu$$

(Planck)

$$E = m C^2$$

(Einstein)

$$h \nu = m C^2 \quad \rightarrow \quad \nu = m C^2 / h$$

$$\nu = C / \lambda = m C^2 / h \quad \rightarrow \quad \lambda = h / m C = h / p$$

AUTREMENT DIT: Toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ . 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

λ : longueur d'onde
 h : constante de Planck
 mv : quantité de mouvement

Aspect corpusculaire
de la matière

- ✓ A l'échelle macroscopique ces ondes de de Broglie n'interviennent pas.
- ✓ En revanche les particules de très petite dimensions électrons - protons - atomes – molécules présentent bien un comportement ondulatoire.

L'équation de Schrödinger et la mécanique quantique

En mécanique classique, 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 Ψ .

En mécanique quantique, **l'électron** n'est plus décrit par les vecteurs position et vitesse.

Il est décrit par une **fonction d'onde, notée Ψ**

On dispose de la définition de Ψ , Il reste à en calculer l'expression mathématique
Cela se fait grâce à l'**équation de Schrödinger**

$$H\Psi = E.\Psi$$

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 Ψ : L'équation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger, partant des ondes de Louis de Broglie, propose une équation d'onde pour décrire une particule et notamment un électron.

$$H \Psi = E \Psi$$

$$(-h^2/8\pi^2m)(\partial^2 \Psi/\partial x^2 + \partial^2 \Psi/\partial y^2 + \partial^2 \Psi/\partial z^2) + E_p \Psi(x,y,z) = E \cdot \Psi(x,y,z)$$

$\Delta = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) =$ opérateur Laplacien
= somme des dérivées secondes partielles.

$H = (-h^2/8\pi^2m)\Delta + E_p =$ **opérateur Hamiltonien** (un opérateur est un outil mathémat.

qui permet de réaliser des opérations sur une fonction: dérivation, intégration...)

$m =$ masse de l'électron $h =$ constante de Planck

$E_p =$ énergie potentielle de l'électron au point $M(x,y,z)$

$E =$ énergie totale de l'électron

$\Psi(x,y,z)$ est la fonction d'onde associée à l'électron,

représentant l'état de l'électron. Elle est solution de l'équation de Schrödinger.



La résolution de l'Equation de Schrödinger permet de déterminer les fonctions Ψ telles que, après application de H sur Ψ , on trouve le produit de E par Ψ .

Ψ = fonction propre

E = valeur propre associée à Ψ

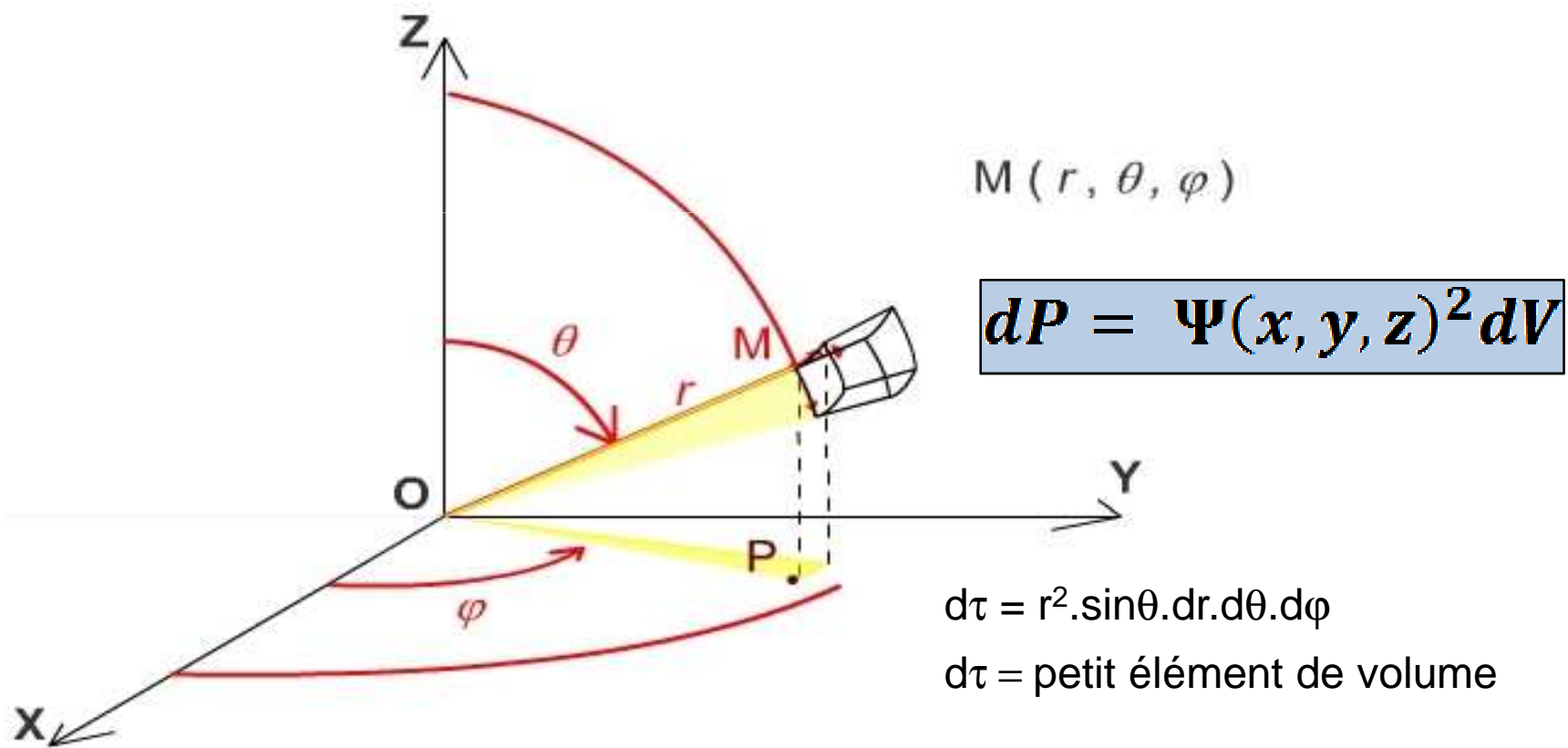
Résoudre l'équation de Schrödinger signifie trouver les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien du système. Il existe des restrictions mathématiques à la résolution de l'équation de Schrödinger et les solutions acceptables Ψ de l'équation ne sont trouvées que pour certaines valeurs de l'énergie E .

L'énergie du système est quantifiée

Notion de la probabilité de présence

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, **L'électron ne possède pas de trajectoire**, Seule sa probabilité de présence Ψ^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 $dv = dx.dy.dz$:



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 Ψ , où la particule a une probabilité de présence dP .

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 :

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

Δx : incertitude sur la position

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

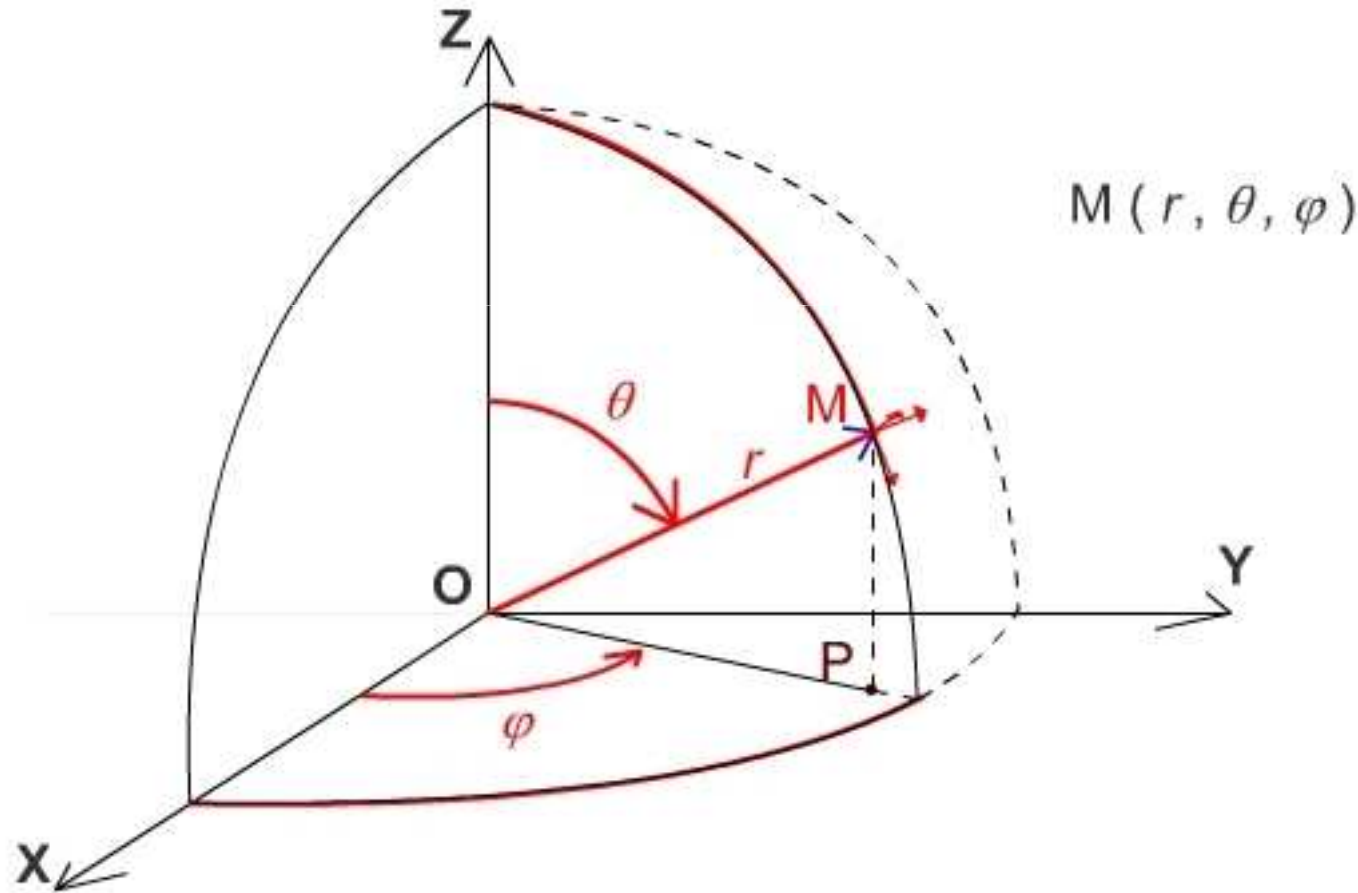
Les électrons ne sont pas sur des orbites au sens de Bohr.

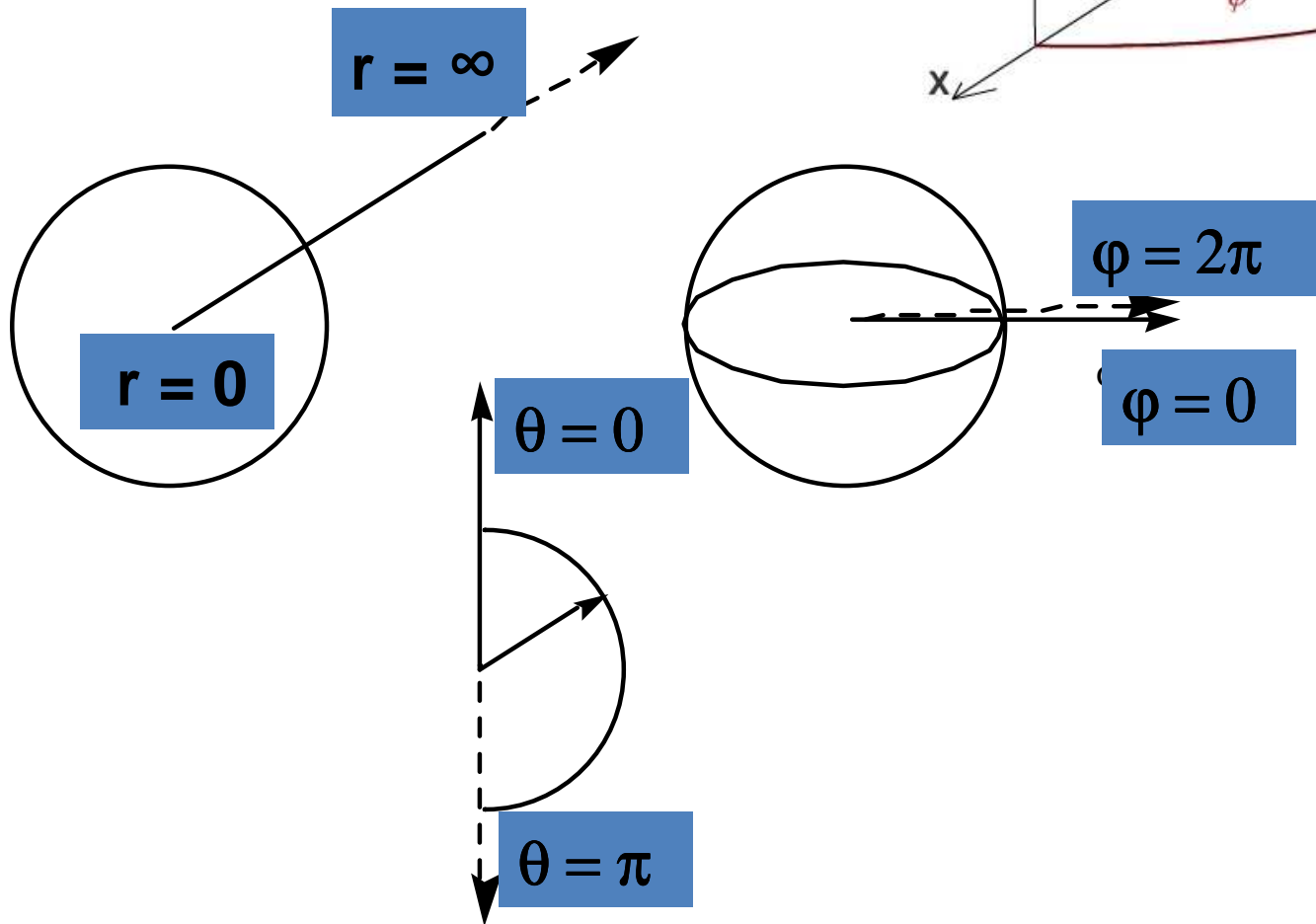
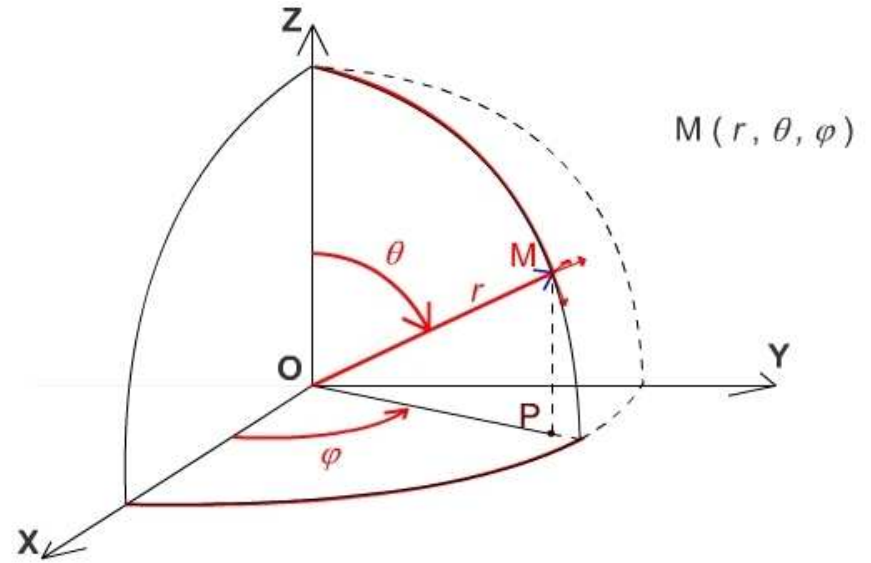
Cette relation établie par Heisenberg est connu sous le nom de principe d'incertitude, elle justifie l'utilisation de fonctions d'onde pour décrire la structure électronique de l'atome.

Fonctions d'onde

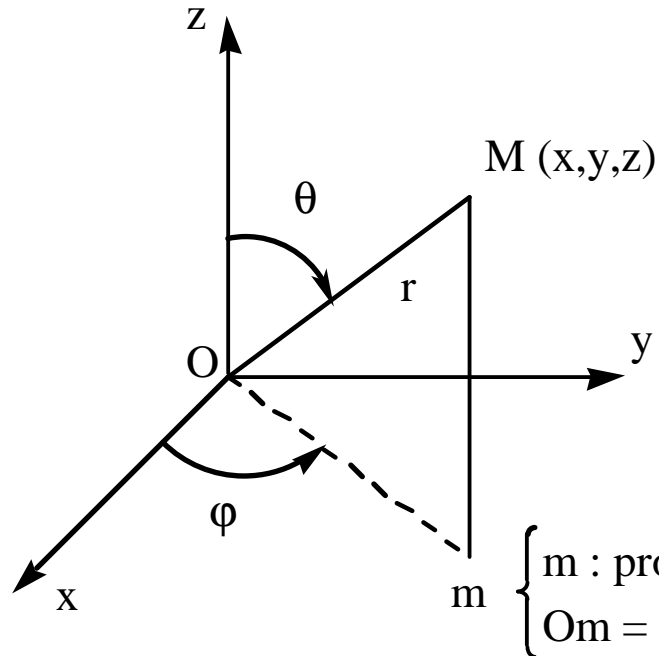
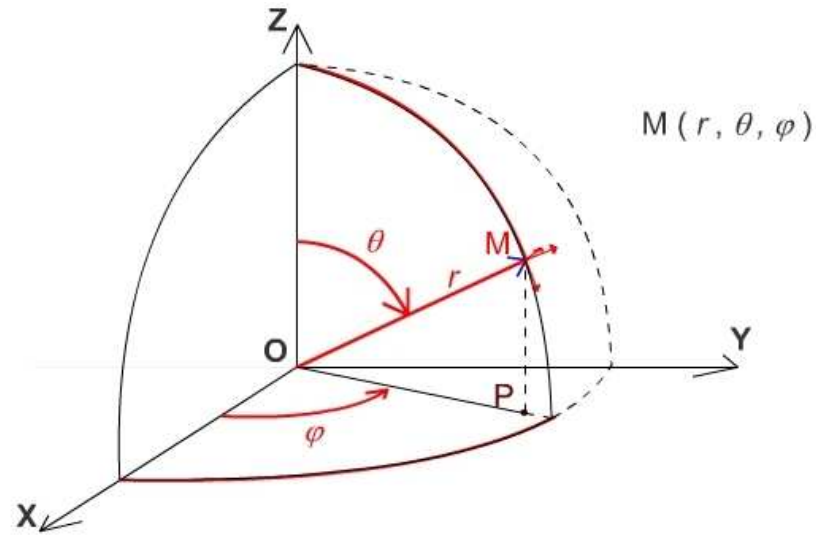
Le caractère ondulatoire de l'électron se décrit par une **fonction d'onde Ψ**

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,





Symétrie sphérique



$$\begin{cases} x = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ y = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ z = r \cdot \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} r \in [0, \infty[\\ \theta \in [0, \Pi] \text{ (co-latitude)} \\ \varphi \in [0, 2\Pi] \text{ (longitude)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m : \text{projeté orthogonal de } M \text{ dans le plan } [xOy] \text{ (plan équatoria)} \\ Om = r \cdot \sin \theta \end{cases}$$

On écrit la fonction d'onde sous la forme

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \varphi)}$$

En conclusion:

- 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 Ψ , 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 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

Nombres quantiques

Au cours de la résolution de l'équation apparaissent 3 nombres quantiques entiers , plus un 4^{ème}, lié au spin de l'électron.

Nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire: son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés nombres quantiques.

1) **Le nombre n**, nombre quantique principal , avec: $n \geq 1$.

- quantifie l'énergie de l'orbitale dans lequel se trouve l'électron,

- définit une couche électronique (son rayon)ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$ couche K ;

$n = 2 \Rightarrow$ couche L ;

$n = 3 \Rightarrow$ couche M ; etc...

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

2) **Le nombre l**, nombre quantique secondaire ou azimutal, avec : $0 \leq l \leq (n - 1)$ (il existe n valeurs possibles)

l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$ sous-couche s (sharp)

$l = 1 \Rightarrow$ sous-couche p (principal)

$l = 2 \Rightarrow$ sous-couche d (diffuse)

$l = 3 \Rightarrow$ sous-couche f (fundamental)

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

Exemple: **2S**, signifie la sous couche S ($l=0$), de la couche L($n=2$)

3) **Le nombre m_l** , nombre quantique magnétique, avec : $-l \leq m_l \leq l$ ($2l + 1$ valeurs possibles) m_l définit l'orientation de l'orbitale :

* $l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale $s \Rightarrow 1$ case quantique



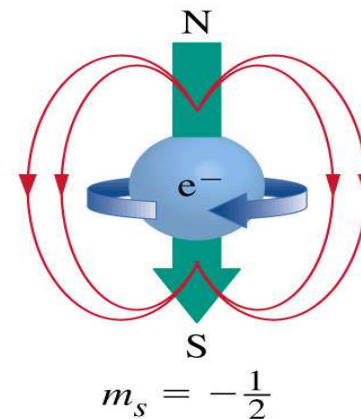
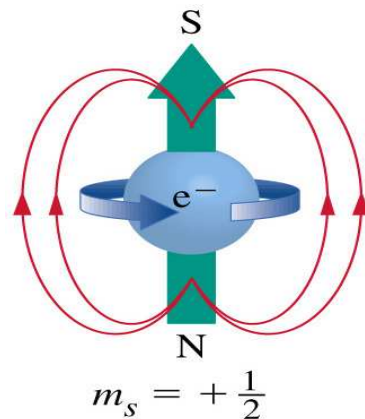
* $l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie $\Rightarrow 3$ cases quantiques



* $l = 2 \Rightarrow m_l = -2; -1; 0; 1; 2 \Rightarrow 5$ orientations $\Rightarrow 5$ orbitales d de même énergie $\Rightarrow 5$ cases quantiques



4) **Le nombre quantique de spin s** , avec $s = +1/2$ dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles : $m_s = +1/2$ ($\uparrow\uparrow$) et $m_s = -1/2$ (\downarrow)



Structure électronique des atomes

$$\textit{équation à résoudre : } H(\Psi) = E.\Psi$$

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.

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, σ est la constante d'écran de l'électron.

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

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

Constante d'écran

La définition des OA repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde. une difficulté apparaît avec les atomes poly électroniques, cette difficulté à été résolue en utilisant des Orbitales Atomiques empiriques ressemblant autant que possible aux solutions exactes. L'ensemble des solutions proposées par Slater est justifiée par l'expérience, le principe repose sur le fait que l'électron considéré est attiré non pas par la charge Z du noyau, mais par une charge effective Z^* dont le calcul tient compte des répulsions des électrons internes selon la règle de Slater suivante.

Règles empiriques de Slater

Définition : La **CNE** ou Z^* , la charge d'un noyau effectif qui exercerait sur un électron, la même influence que l'ensemble (Noyau+ autres électrons) en l'absence des autres électrons.

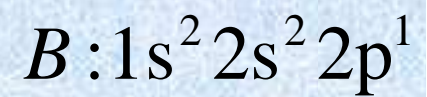
On calcule Z^* d'un électron particulier en retranchant de la valeur réelle de Z une quantité calculée pour chacun des autres électrons de la façon suivante :

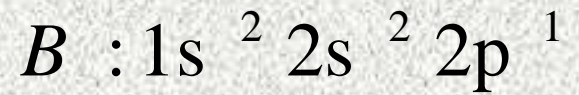
$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \longrightarrow \text{constante d'écran}$$

- 1- Ecrire la configuration électronique de la manière suivante :
(1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f)
- 2- Les électrons situés à droite de l'électron considéré ne sont pas pris en compte dans le calcul de Z^*
- 3- Les électrons appartenant au même groupe apportent une contribution de 0,35
- 4- Pour un électron appartenant à une couche de nombre quantique n , les électrons de la couche précédente ($n-1$) apportent chacun une contribution de 0,85. Ceux des couches plus internes ($n-2$) et ($n-3$) une contribution de 1. Si l'électron considéré est dans un groupe d ou f, chacun des électrons situés à gauche de celui-ci apporte une contribution de 1.

Constantes 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





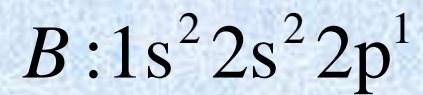
σ vu par électron $2p$

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

contributions de $1s^2$

contributions de $2s^2$

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



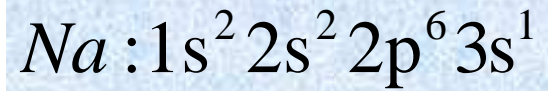
σ vu par un électron $1s$

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

contributions de $1s^2$

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

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



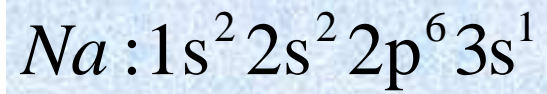
σ vu par électron $3s$

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

contributions de $1s^2$

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

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



σ vu par un électron 2p

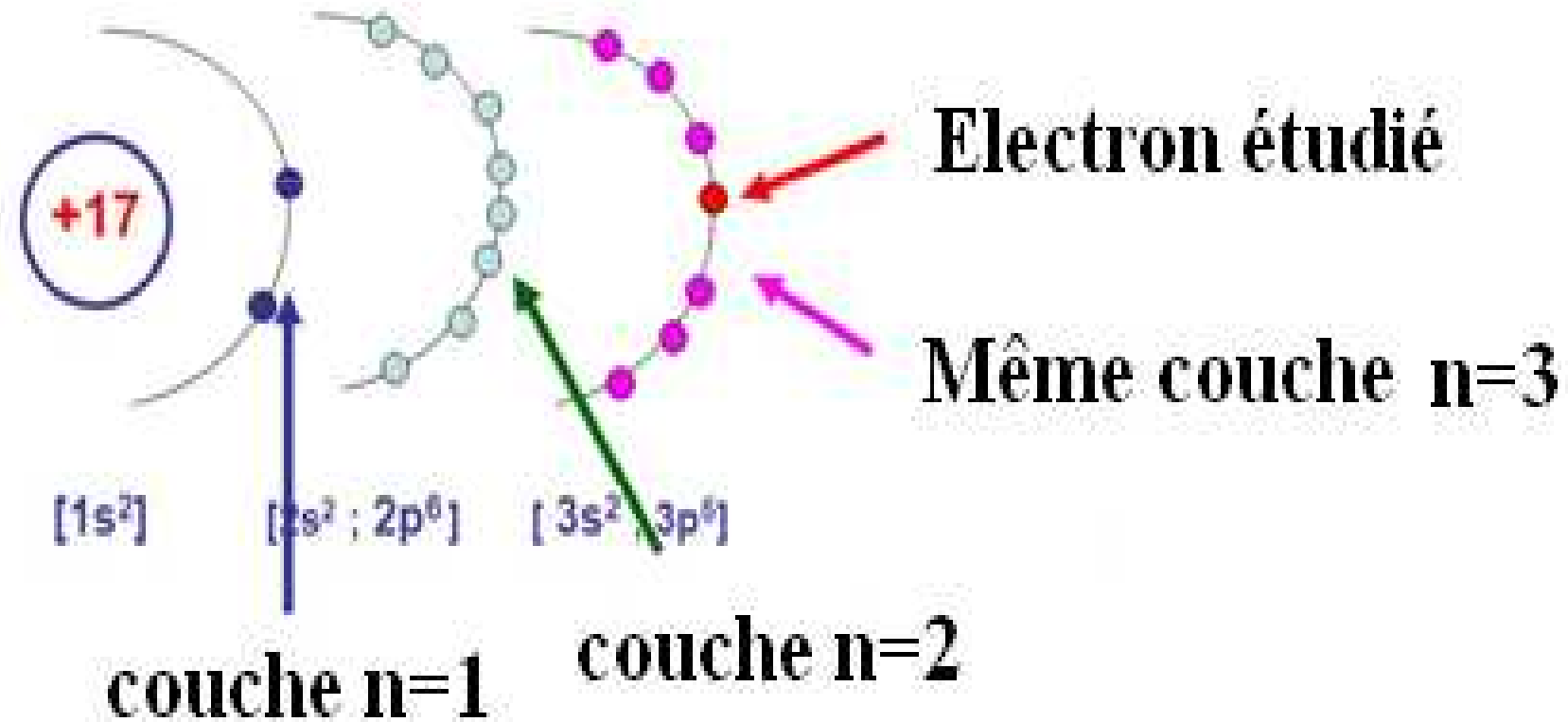
$$\sigma = 2(0.85) + 7(0.35) = 4.15$$

contributions de $1s^2$

contributions de $2s^2 2p^5$

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

Exemple



$$Z^* = 17 - 6.0,35 - 8.0,85 - 2.1 = 6,1$$

Les orbitales atomiques

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

Les orbitales atomiques (OA) dépendent de trois variables

⇒ il est impossible de les représenter en deux dimensions

⇒ 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 ₋₁
		m = 0	(2,1,0)	2p ₀
		m = +1	(2,1,+1)	2p ₊₁

2p₋₁, 2p₀ et 2p₊₁ sont des fonctions **complexes**

Par combinaisons linéaires, on obtient trois OA **réelles** : {2p_x, 2p_y, 2p_z}

Les orbitales atomiques

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

Les orbitales atomiques (OA) dépendent de trois variables

⇒ il est impossible de les représenter en deux dimensions

⇒ 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 ₋₁
		m = 0	(2,1,0)	2p ₀
		m = +1	(2,1,+1)	2p ₊₁

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_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}

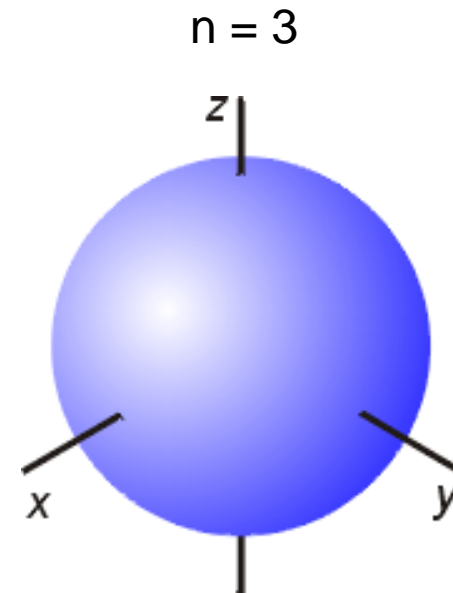
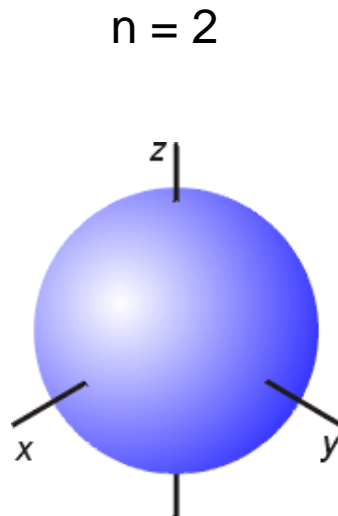
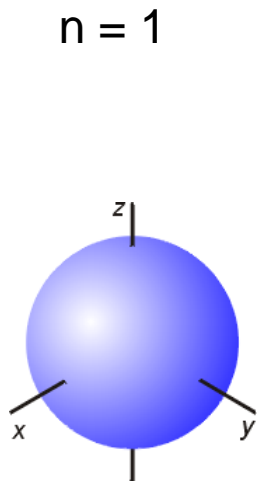
Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	□ 1s
2 (L)	0 (s)	0	2s	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">□ 2s</div> <div style="text-align: center;">□ □ □ 2p</div> </div>
	1 (p)	-1	3p _x	
		0	2p _y	
1	2p _z			
3 (M)	0 (s)	0	3s	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">□ 3s</div> <div style="text-align: center;">□ □ □ 3p</div> <div style="text-align: center;">□ □ □ □ □ 3d</div> </div>
	1 (p)	-1	2p _x	
		0	2p _y	
1	2p _z			
2 (d)	2 (d)	-2	3d _{xy}	
		-1	3d _{yz}	
		0	3d _{zx}	
		1	3d _{x²-y²}	
		2	3d _{z²}	

Représentation d'une orbitale

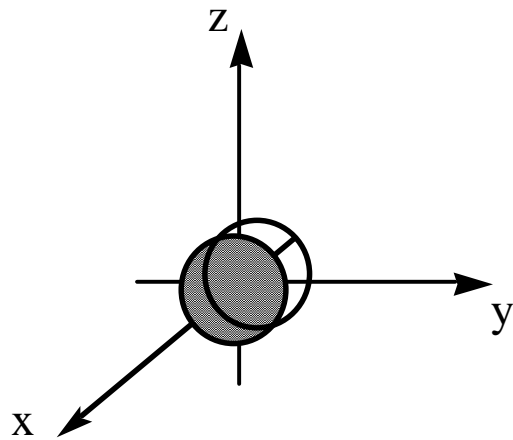
Représentation des orbitales s

Les valeurs de Ψ ne dépendent que de \mathbf{r} , les orbitales s présentent une symétrie sphérique.

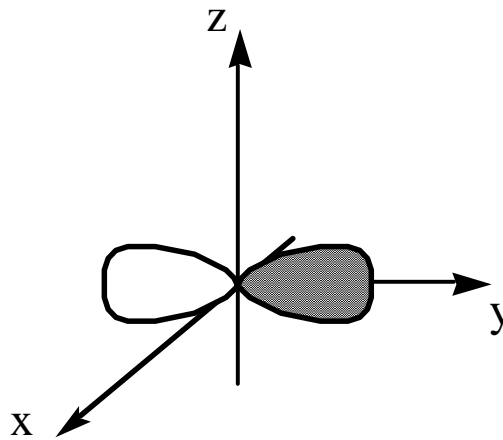


Représentation des orbitales p

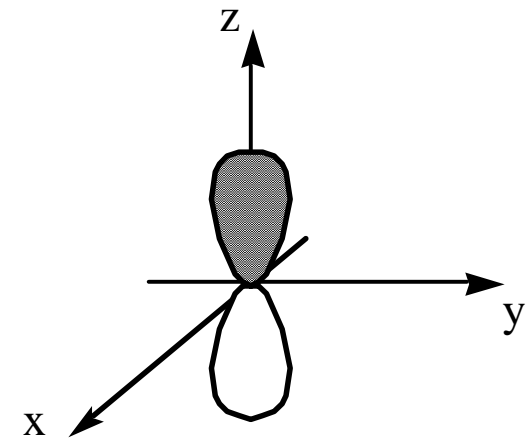
On a trois orbitales **p** qu'on représente par p_x , p_y et p_z . Les orbitales **p** ont une symétrie axiale.



orbitale p_x

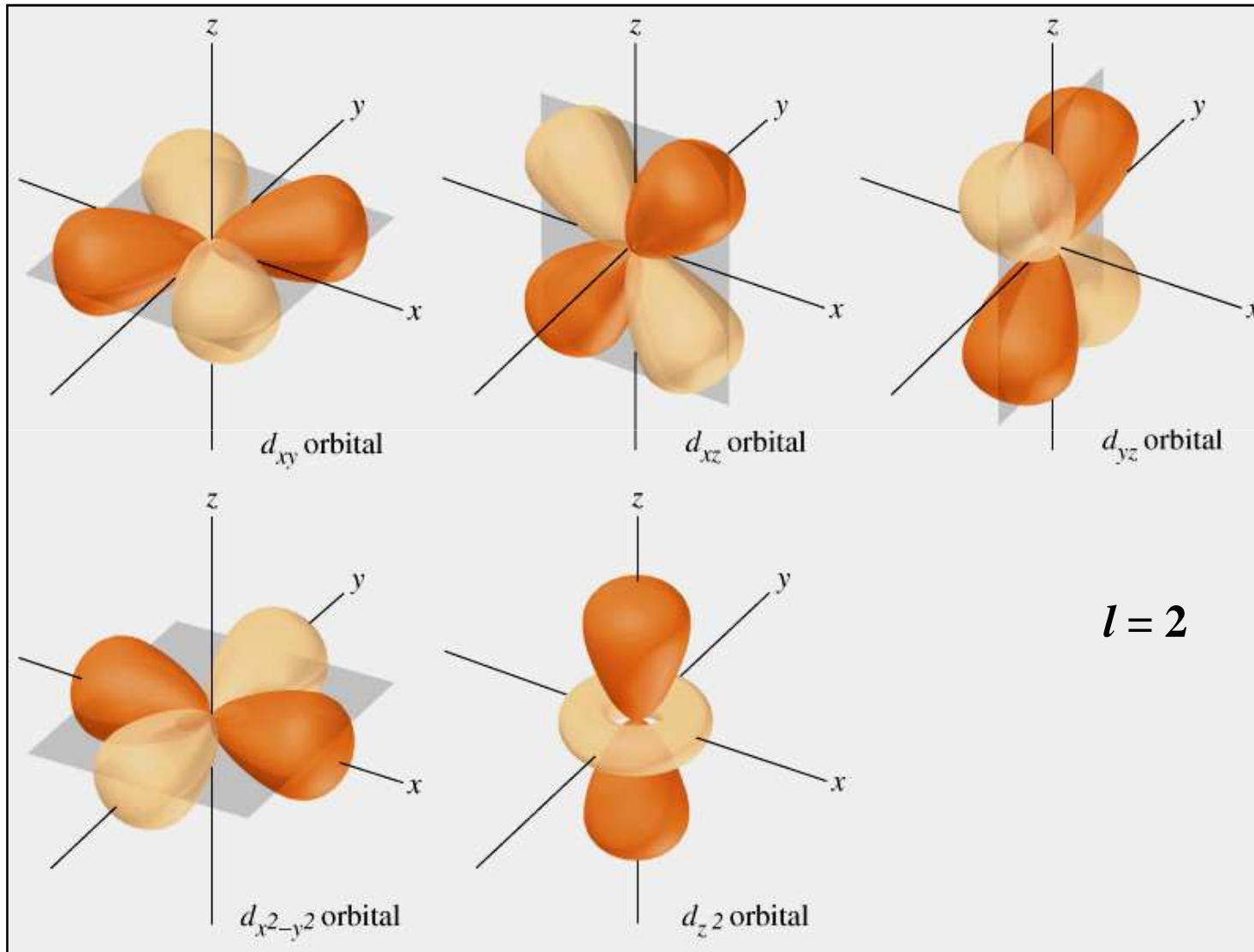


orbitale p_y

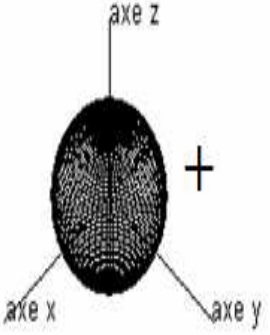
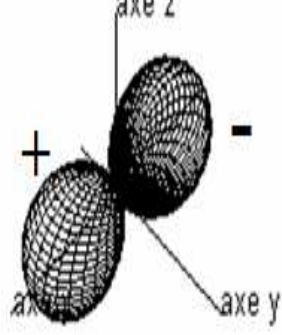
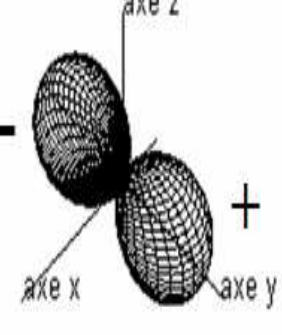
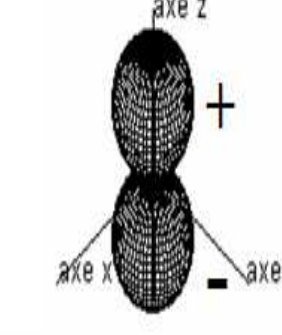
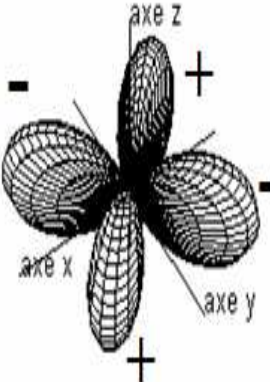
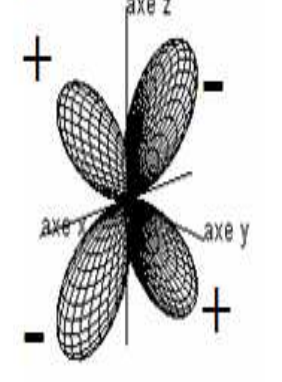
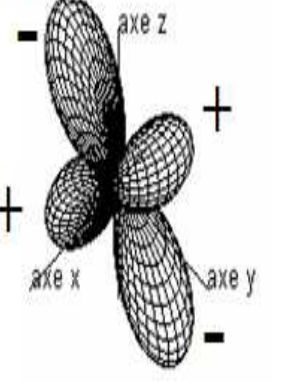
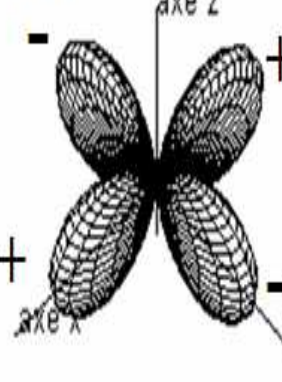
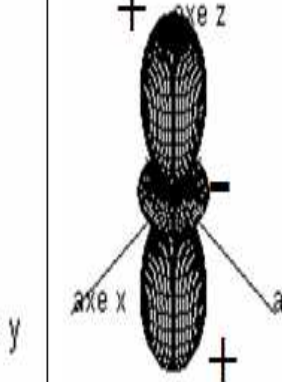


orbitale p_z

Représentation des orbitales d



symétrie des 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_{xz} : plane (plan xz)	d_{yz} : plane (plan yz)	d_{x²-y²} : plane (plan xy)	d_{z²} : axiale (axe z)

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 :

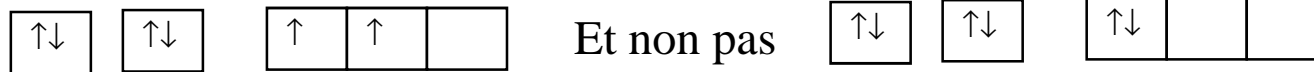
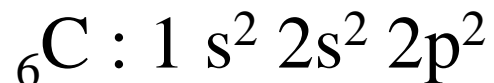
${}_1\text{H} : 1s^1$ $\boxed{\uparrow}$ un électron célibataire

${}_2\text{He} : 1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ 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.

Règle de Hund ou de la multiplicité maximale

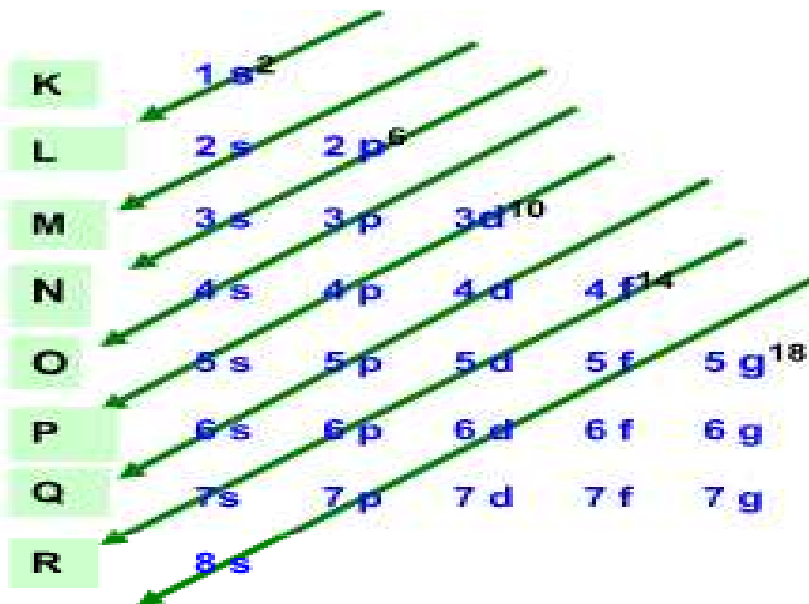
La règle de Hund préconise que si le nombre d'électrons est insuffisant pour remplir entièrement les orbitales atomiques d'une même sous couche, on procède comme suit: on occupe d'abord un nombre maximum d'orbitales vides par un électron de spin $+1/2$. Par la suite, dans la mesure des électrons restants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



• **LA REGLE DE KLESHKOWSKI :**

« l'ordre de remplissage des orbitales est celui pour lequel la somme (n + l) croît. En cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier. »

Le remplissage se fait selon les diagonales.



En règle générale, le nombre d'électron maximal que peut contenir une couche donnée $n_{max} = 2n^2$

Sous-couche	Nombre de cases quantiques	Nombre maxi d'électron/ sous couche
s (n = 1)	1	2
p (n = 2)	3	6
d (n = 3)	5	10
f (n = 4)	7	14
g (n = 5)	9	18

Électrons de valence :

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

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...

FIN