

CHAPITRE III : MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

III-1. Nombres quantiques

L'onde associée à une particule a été mise en équation par Schrödinger (1926). L'**équation de Schrödinger** indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde Ψ (c'est-à-dire l'amplitude de l'onde associée en un point M de l'espace) à l'énergie totale E et à l'énergie potentielle V de l'électron de masse m_e :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

La résolution de l'équation de Schrödinger introduit en plus du **nombre quantique principal n** ($n = 1, 2, \dots$) deux autres nombres quantiques. En effet, l'équation du mouvement dépend de trois coordonnées d'espace : x, y, z ou r, φ, θ utilisées lors de sa résolution. La séparation de cette équation à trois variables en trois équations à une seule variable explique ce résultat. Les autres nombres quantiques introduits l, m, m_s ou s , et on écrit $\Psi_{n, l, m, s}$.

III-1-1. Nombre quantique « n »

n constitue le nombre **quantique principal**, c'est un entier positif non nul quelconque. Il détermine la couche quantique à laquelle appartient l'électron.

- ❖ $n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots \infty$
- ❖ Quantifie l'énergie de l'électron
- ❖ Définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

Exemples : $n = 1 \rightarrow$ couche **K**.

$n = 2 \rightarrow$ couche **L**.

$n = 3 \rightarrow$ couche **M**.

III-1-2. Nombre quantique « l »

Le nombre quantique l constitue le nombre **quantique secondaire**, ou **azimutal**. Il prend les n valeurs entières comprises entre 0 et $n - 1$ ($0 \leq l \leq n - 1$) et détermine la sous-couche à laquelle n 'appartient l'électron. Le nombre quantique l caractérise la forme de l'orbitale, et définit une sous-couche électronique ou un sous-niveau d'énergie.

- $l = 0 \Rightarrow$ sous-couche **s**
- $l = 1 \Rightarrow$ sous-couche **p**
- $l = 2 \Rightarrow$ sous-couche **d**
- $l = 3 \Rightarrow$ sous-couche **f**
- au-delà on suit l'ordre alphabétique (à partir de f).

III-1-3. Nombre quantique « m » (ou m_l)

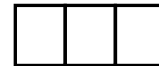
Le nombre quantique m (noté aussi m_l) est le nombre quantique magnétique. Il prend les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$ ($-l \leq m \leq +l$). La valeur du nombre m fixe la valeur de la projection du moment cinétique orbital selon un axe O_z . Le nombre quantique m définit l'orientation de l'orbitale.

Exemples :

✓ $l = 0 \rightarrow m_l = 0 \Rightarrow$ 1 seule orientation \Rightarrow 1 orbitales \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



✓ $l = 3 \Rightarrow m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 \Rightarrow$ 7 orientations \Rightarrow 7 orbitales **f** de même énergie \Rightarrow 7 cases quantiques



✓ $l = 4 \Rightarrow m_l = -4; -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4 \Rightarrow$ 9 orientations \Rightarrow 9 orbitales **g** de même énergie \Rightarrow 9 cases quantiques



III-1-3. Nombre quantique « s » (ou m_s)

L'électron est toujours en rotation autour de lui-même. Ce mouvement est dit de spin, il confère à l'électron un 2^{ème} moment cinétique. D'une façon simpliste, le spin électronique peut être perçu comme une rotation de l'électron autour de son axe dans deux sens opposés. L'énergie associée à ce mouvement est quantifiée. A ces deux rotations sont associées respectivement les deux valeurs $\frac{+1}{2}$ (\uparrow) et $\frac{-1}{2}$ (\downarrow).

Remarque :

- Les plus grandes valeurs de n et l caractérisant les électrons des atomes des éléments connus aujourd'hui, à l'état fondamental, sont respectivement : $n = 7$ et $l = 3$.
- Ψ Fonction d'onde : est une fonction purement mathématique :
 - ❖ Elle n'a pas de signification physique,
 - ❖ Elle est définie par les 3 nombres quantiques : n, l, m_l, s : $\Psi_{n,l,m_l,s}$.

Exemple : l'orbitale $2s$ est représentée par la fonction d'onde : $\Psi_{2,0,0,\pm\frac{1}{2}}$

III-2. Configuration électronique des atomes et des ions

Établir une configuration électronique signifie indiquer la répartition des électrons de l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles ($1s, 2s, 2p...$). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration $1s^2$ signifie que deux électrons occupent une orbitale $1s$ (c'est-à-dire qu'ils sont décrits par une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques $n = 1$ et $l = 0$).

Une configuration électronique est un résultat essentiellement expérimental (issu de méthodes spectroscopiques). Il existe des règles, parfois empiriques, qui permettent dans la plupart des cas de trouver la configuration électronique réelle à partir de la seule donnée de Z (numéro atomique). Les règles fournies dans ce paragraphe permettent de construire la configuration électronique fondamentale, c'est-à-dire de plus basse énergie. Notons qu'un ion ou atome peut exister sous d'autres configurations plus élevées en énergie et qualifiées de configurations excitées.

Pour établir une configuration électronique, il faut respecter trois règles : la règle de **Klechkowski**, le principe d'exclusion de **Pauli** et la règle de **Hund**.

III-2-1. Règle de Klechkowski

Les **sous-couches** se remplissent par ordre croissant des valeurs de $n + l$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche de plus petit n qui se remplit la première. Par exemple, pour $2p$ et $3s$, on a respectivement $n + l = 2 + 1$ et $n + l = 3 + 0$; on remplit $2p$ en premier (n plus petit), et seulement ensuite on remplit $3s$.

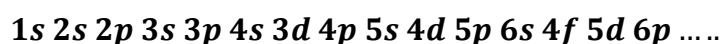
La règle de Klechkowski fonctionne selon **un principe de stabilité**: Les **O.A.** sont occupées par ordre d'énergie croissante [de la plus basse énergie (**la plus stable**) à la plus élevée (**la moins stable**)].

On peut représenter l'ordre de remplissage des sous-couches comme ci-dessous à droite. La représentation de gauche est le diagramme énergétique et met en évidence la dégénérescence des états.

n \ l	0	1	2	3
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f
8	8s	8p	8d	8f

Figure 9. Classement énergétique des orbitales atomiques.

L'ordre de remplissage des sous-couches est donc :

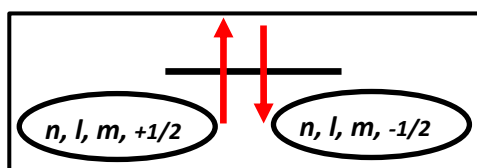


Si on remplit selon Klechkowski, on note le plus souvent la configuration selon n croissant.

III-2-2. Principe d'exclusion de Pauli

D'après Pauli, deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Sur une même O.A., on ne peut avoir placé que 2 électrons dont les spins sont antiparallèles (différent, de signe opposé). A un nombre n correspond n^2 états (et n^2 O.A. possible), et donc au maximum on y trouvera $2n^2$ électrons par orbitale atomique.

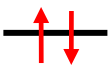

Niveau $n(K, L, M) \rightarrow n^2$ états (n, l, m) ou n^2 O.A. $\rightarrow 2n^2$ électrons.



III-2-3. Règle de Hund

Aussi appelée « règle de multiplicité maximale », La règle de Hund stipule que lorsque l'on dispose d'orbitales atomiques de même énergie ($2p_x, 2p_y, 2p_z$), et après avoir placé les électrons selon la règle de **Klechkowski**, on occupe le maximum d'orbitales atomiques possibles. L'état d'énergie le plus stable est celui où l'on trouve le maximum d'électrons (**de même spin du coup**) non appariés (célibataires) pour une sous-couche donnée.

On peut représenter une case (orbitale atomique) de deux manières :

	
Le nombre de spin est représenté par l'orientation de la flèche : vers le haut pour $+\frac{1}{2}$ et vers le bas pour $-\frac{1}{2}$, ici, le principe d'exclusion de Pauli est respecté.	

Dans les représentations ci-dessus, l'orbitale est saturé car elle contient deux électrons (de spin antiparallèle respectant ainsi le principe de Pauli).

Il peut y avoir plusieurs états stables possibles. Prenons l'exemple du carbone de configuration $2s^2, 2s^2, 2p^2$. Les représentations suivantes sont considérables comme aussi stables les unes que les autres.

III-3. Electrons de cœurs et électrons de valence

III- 3 -1. Définitions

- 1- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.

Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple :

Pour $Z = 14$, la configuration électronique correspondante est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

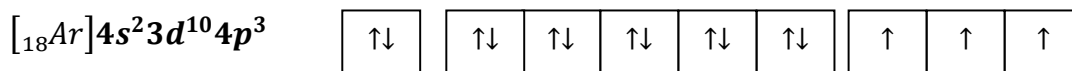
Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.

- 2- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : ns^2np^6 .
- 3- Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

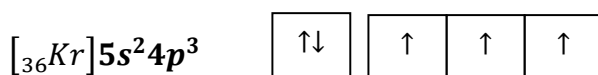
(Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Exemple :

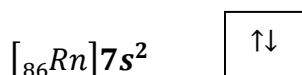
- ${}_{33}\text{As}: [{}_{18}\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$



- ${}_{48}\text{Cd}: [{}_{36}\text{Kr}]5s^24p^3$



- ${}_{88}\text{Ra}: [{}_{86}\text{Rn}]7s^2$



- ${}_{53}\text{I}: [{}_{36}\text{Kr}]5s^2 5p^5$



III- 3 -2. Exceptions aux règles de remplissage

Les exceptions aux règles de remplissage sont peu nombreuses dans le haut de la classification périodique (**numéro atomique Z peu élevé**) mais elles se multiplient dans le bas de la classification. En effet les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même les premières exceptions du haut de la classification périodique :

- le chrome ($Z = 24$) ne possède pas la configuration attendue :



- le cuivre ($Z = 29$) ne possède pas la configuration attendue :



Une explication établie par des considérations quantiques est le caractère stabilisateur fourni par une couche **d (ou f)** remplie ou demi-remplie (**la configuration réelle du chrome comprend une couche 3d demi-remplie et la configuration réelle du cuivre comprend une couche 3d remplie**). Remarquons que le même type d'irrégularité est observé pour le molybdène et l'argent (situés au-dessous du chrome et du cuivre dans la classification périodique et adoptant respectivement les configurations) :



Des exceptions sont aussi rencontrées pour le niobium **Nb**, le ruthénium **Ru** ou le palladium **Pd**. Ce constat est expliqué par la proximité en énergie des orbitales **5s** et **4d**.

Dr. SELLAMManel