

Chapitre II :

MODELES DE L'ATOME.

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES

ORBITALES ATOMIQUES

L'équation de **Schrödinger** (1926) - Fonction d'onde



L'équation de **Schrödinger** (1926) - Fonction d'onde

En 1926, **Schrödinger** (prix Nobel 1933) a proposé une méthode générale pour décrire le mouvement des électrons par une **fonction Ψ** appelée **fonction d'onde**.

Avec cette fonction **Ψ** , on peut prévoir le volume où se trouve l'électron.

Le carré de cette fonction **Ψ^2** est proportionnelle à la **probabilité de présence de l'électron** dans un **volume donné**

= zone où la probabilité de présence de l'électron est égale à **1**, càd on est sûr de trouver l'électron dans ce volume

= **orbitales électroniques**

Le carré de cette fonction Ψ^2 est proportionnelle à la **probabilité de présence de l'électron** dans un **volume donné**

= zone où la probabilité de présence de l'électron est égale à **1**, c'ad on est sûr de trouver l'électron dans ce volume

= **orbitales électroniques**

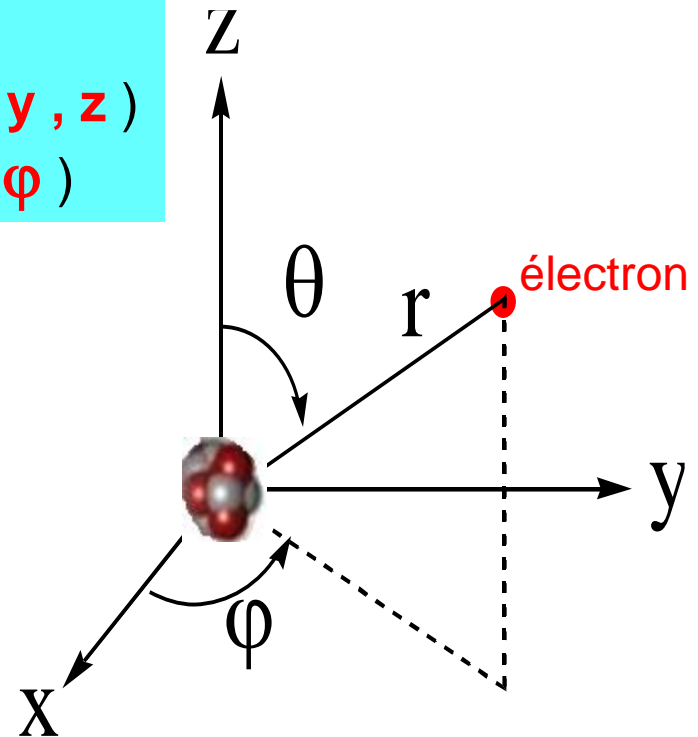
Par rapport au noyau, l'électron est repéré

* soit par les coordonnées cartésiennes (x, y, z)

* soit par les coordonnées sphérique (r, θ, φ)

Donc la fonction d'onde Ψ est :

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi)$$



Par rapport au noyau, l'électron est repéré
* soit par les coordonnées cartésiennes (x,y,z)
* soit par les coordonnées sphérique (r, θ, φ)

Donc la fonction d'onde Ψ est :

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi)$$

➔ L'équation de Schrödinger :

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

\mathbf{H} =Hamiltonien du système

E est l'énergie du système

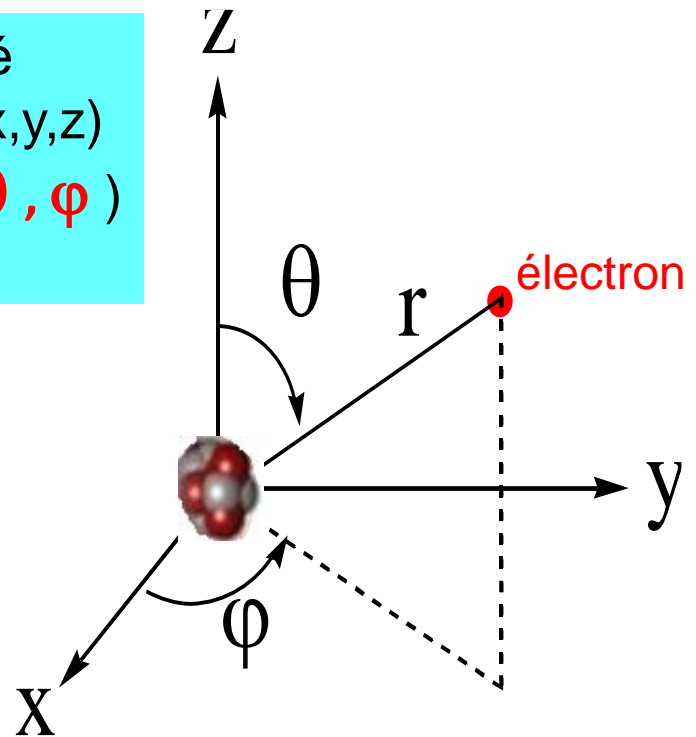
$$\mathbf{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(r) \cdot \Psi$$

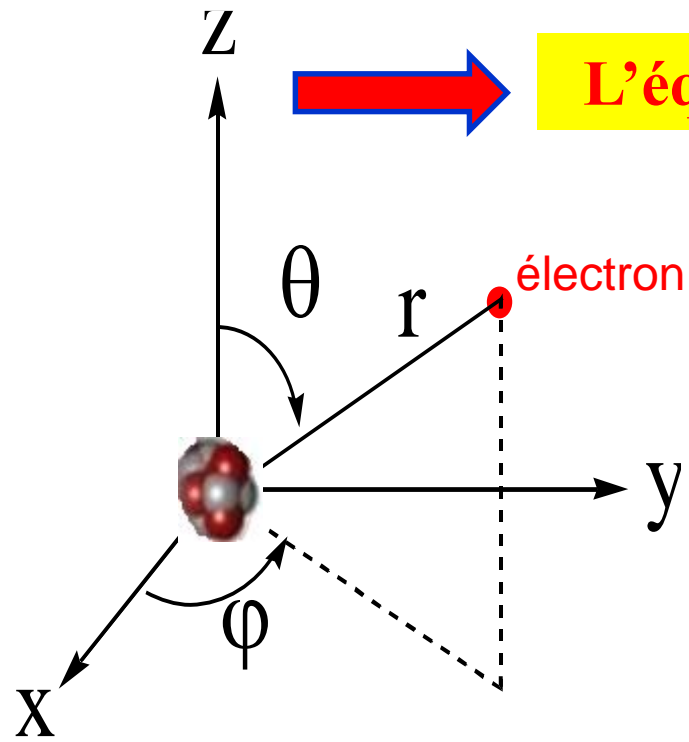
$\Delta \Psi$ est le Laplacien vectoriel de la fonction d'onde :

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

(en coordonnées cartésiennes)

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





L'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

La **résolution** de cette **équation** montre que cette équation n'admet

de **solutions**: $\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n$,

que

pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E :

$$E_1, E_2 \dots E_n.$$

Les solutions Ψ_i de l'équation sont appelées **orbitales atomiques (OA)** dépendant d'un **certain nombre quantique** et peuvent être découpées en deux parties :

$$\Psi_{n,m,\ell} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La **résolution** de cette **équation** montre que cette équation n'admet des **solutions**: $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$, **que** pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E : $E_1, E_2 \dots E_n$.

Les solutions Ψ_i de l'équation sont appelées **orbitales atomiques (OA)** dépendant d'un **certain nombre quantique** et peuvent être découpées en deux parties :

$$\Psi_{n,m,\ell} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

* une première notée $R_{n,\ell}(r)$, appelée **partie radiale**, dont la valeur dépend de la distance r de l'électron au noyau, et est **liée aux nombres quantiques n et ℓ**

* une seconde notée $Y(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$, appelée **partie angulaire**, qui **dépend de la direction dans laquelle se trouve l'électron** (θ et φ),

L'électron se trouve forcément quelque part, pour un rayon infini, la probabilité est égale à 1 :

$$\int_{V_{\infty}} \Psi^2 dV = 1$$

- l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène donne:

- * toutes les énergies possibles

- * et fonctions d'onde possibles

- plutôt que de parler de l'orbite d'un électron,

on parlera d'une **orbitale atomique** notée **O.A.**

= la fonction d'onde décrivant le mouvement d'un électron dans un atome.

- dans les solutions à l'équation de Schrödinger Ψ_i pour l'atome d'hydrogène, on **trouve des nombres entiers** qui définissent la solution :

= les nombres quantiques

- * Nombre quantique principale

- * Nombre quantique secondaire

- * Nombre quantique magnétique

si on connaît la valeur des trois nombres quantiques d'une orbitale,

→ on peut décrire la **structure/ forme/ orientation de l'orbitale.**

- Ces nombres obéissent à des relations très précises.

* Nombre quantique principale

Le **nombre quantique principal (n)** caractérise **les couches** ou **niveaux d'énergie**.

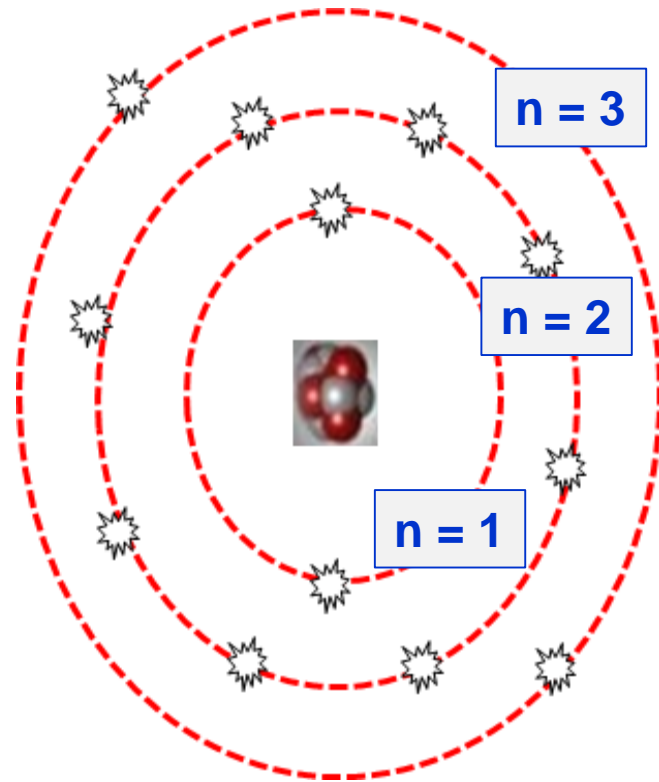
Ce nombre définit donc aussi l'énergie E_n de l'atome.

$$E_n = -13,6/n^2 \text{ eV}$$

(théorie de Bohr)

il ne peut prendre que des valeurs entières (**n = 1, 2, 3, 4,...**).

il détermine la distance moyenne entre un électron dans une orbitale donnée et le noyau.



* Nombre quantique secondaire ou azimutal noté l

= indique la forme du **Volume** où se trouve l'électron

appelé **Orbitales Atomiques O.A.**

Les **valeurs possibles** de l **dépendent** de la valeur du **nombre quantique principal** (n)

$$0 \leq l \leq (n-1) \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

• si $n = 1$ $0 \leq l \leq (1-1)=0$ donc $l = 0$

$l = 0 \rightarrow$ Orbitale désignée par **orbitale S**

notée : $1s$ (le chiffre 1 signifie $1^{\text{ère}}$ couche $n=1$)

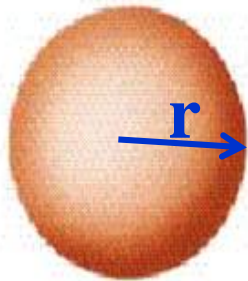
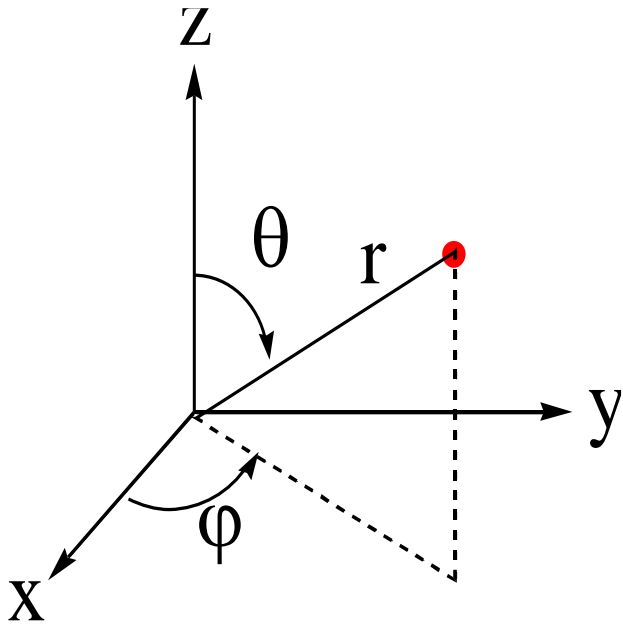
$n = 1, l = 0 \rightarrow \rightarrow$ orbitale 1s

$$\psi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

La fonction d'onde Ψ qui décrit le mouvement de l'électron ne dépend que de r

\rightarrow symétrie sphérique $\Psi_{1s} = f(r)$

\rightarrow orbitale est une sphère notée **S**



Orbitale 1s

$n = 1$ (1^{ère} couche K)

$l = 0 \rightarrow$ **S**

$n = 2$, $0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0$ et $l = 1$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale s donc $2s$ car $n=2$

$l = 1 \rightarrow$ orbitale ?

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$

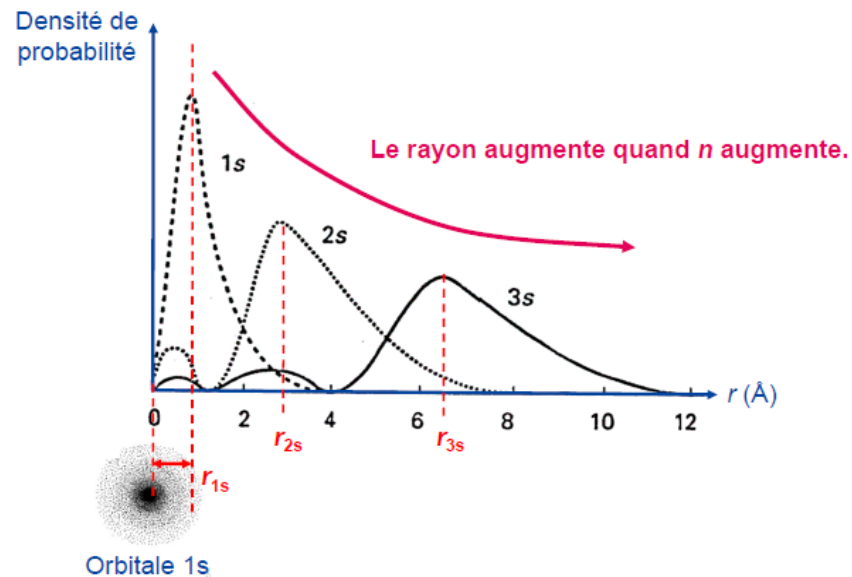
$2s$ est plus grande que $1s$



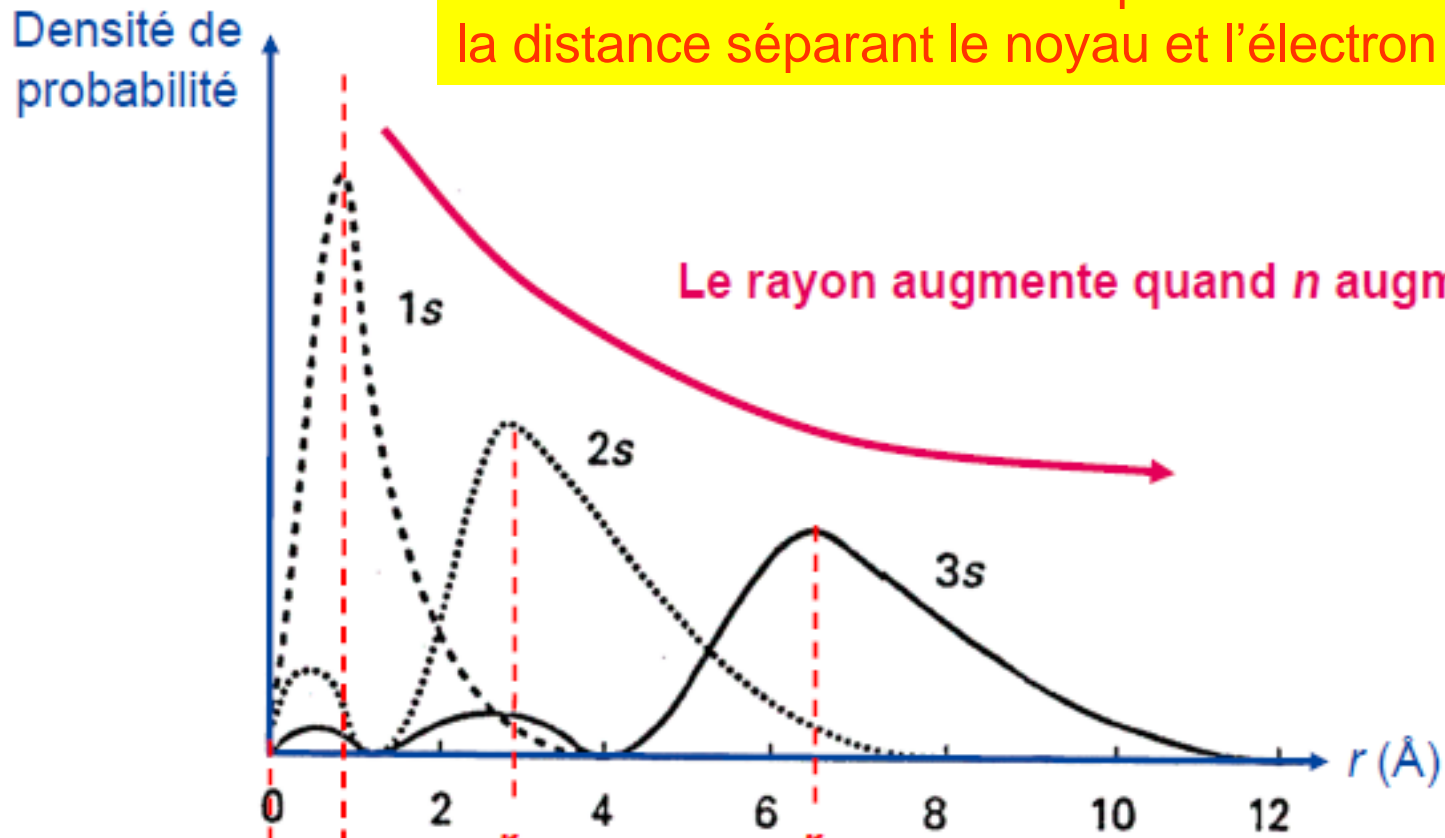
Evolution de la densité de probabilité en fonction de la distance séparant le noyau et l'électron :

$$\psi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

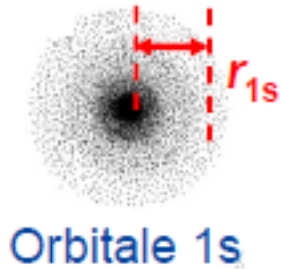
$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$



Evolution de la densité de probabilité en fonction de la distance séparant le noyau et l'électron :



Le rayon augmente quand n augmente.



$$n = 2, 0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0 \text{ et } l = 1$$

Donc **2s** car $n=2$

$$l = 0 \rightarrow \text{orbitale } s$$

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a)$$

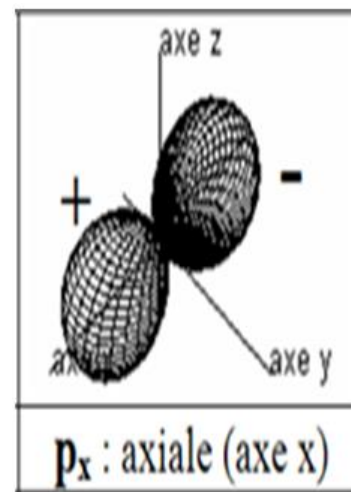


2s est plus grande que **1s**

$$n = 2, l = 1 \rightarrow \text{orbitale } p$$

Donc **2p** car $n=2$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$



$$n = 2, 0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0 \text{ et } l = 1$$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale s

Donc $2s$ car $n=2$

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a)$$

$$n = 2$$

$l = 1 \rightarrow$ orbitale p

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$

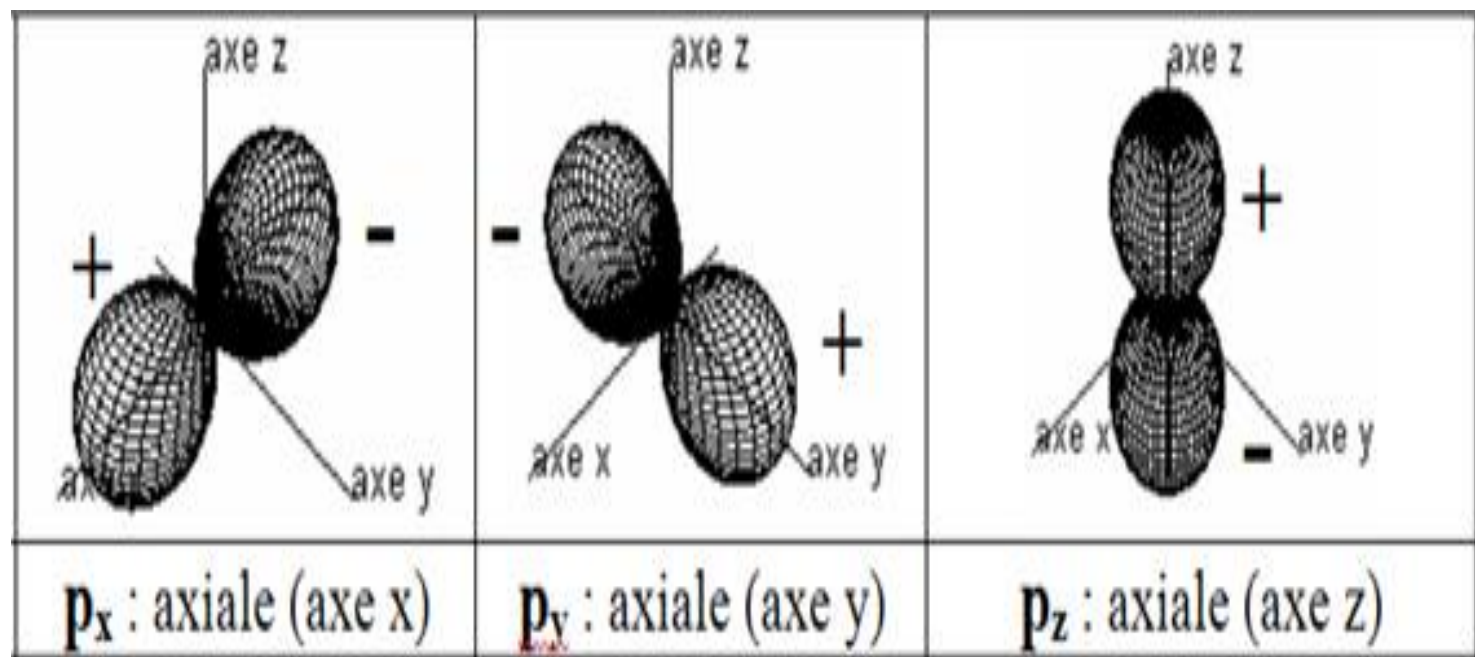
$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta$$



$n = 3, 0 \leq l \leq (3-1) = 2 \rightarrow l = 0, l = 1 \text{ et } l = 2$

$l = 0 \rightarrow \text{orbitale } 3s$

$l = 1 \rightarrow \text{orbitale } 3p$

$l = 2 \rightarrow \text{orbitale } d$ Donc **3d** car $n=3$

Les formes sont plus complexes

| | | | | |
|--|--|--|---|--|
| | | | | |
| <p>d_{xy} : plane (plan xy)</p> | <p>d_{xz} : plane (plan xz)</p> | <p>d_{yz} : plane (plan yz)</p> | <p>$d_{x^2-y^2}$: plane (plan xy)</p> | <p>d_{z^2} : axiale (axe z)</p> |

• si $n = 1$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **1s**

• si $n = 2$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **2s**

$l = 1$ orbitale désignée par orbitale p notée : **2p**

$2p_x, 2p_y, 2p_z$

• si $n = 3$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **3s**

$l = 1$ orbitale désignée par orbitale p notée : **3p**

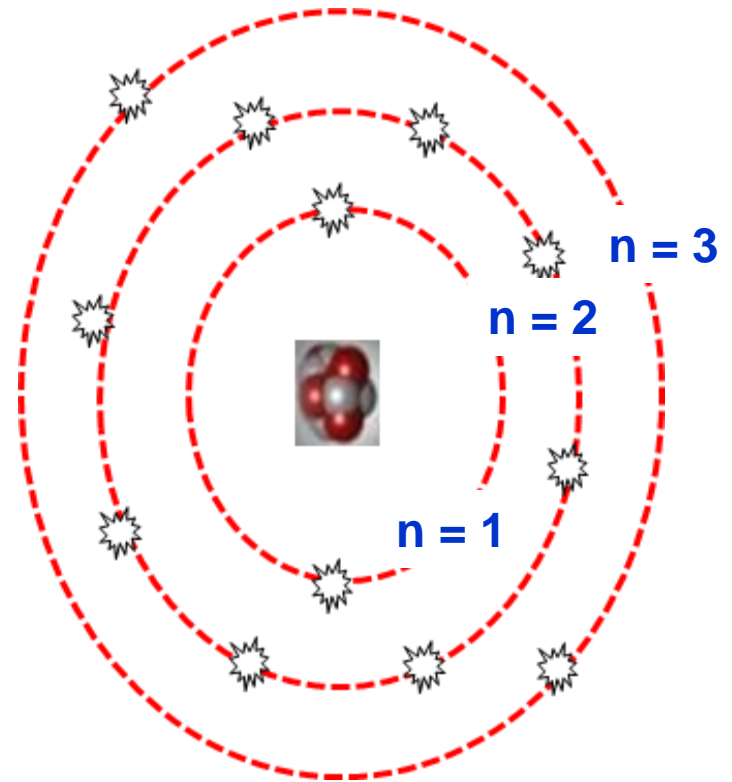
$3p_x, 3p_y, 3p_z$

$l = 2$ orbitale désignée par orbitale d notée : **3d**

**$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz},$
 $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$**

Remarques :

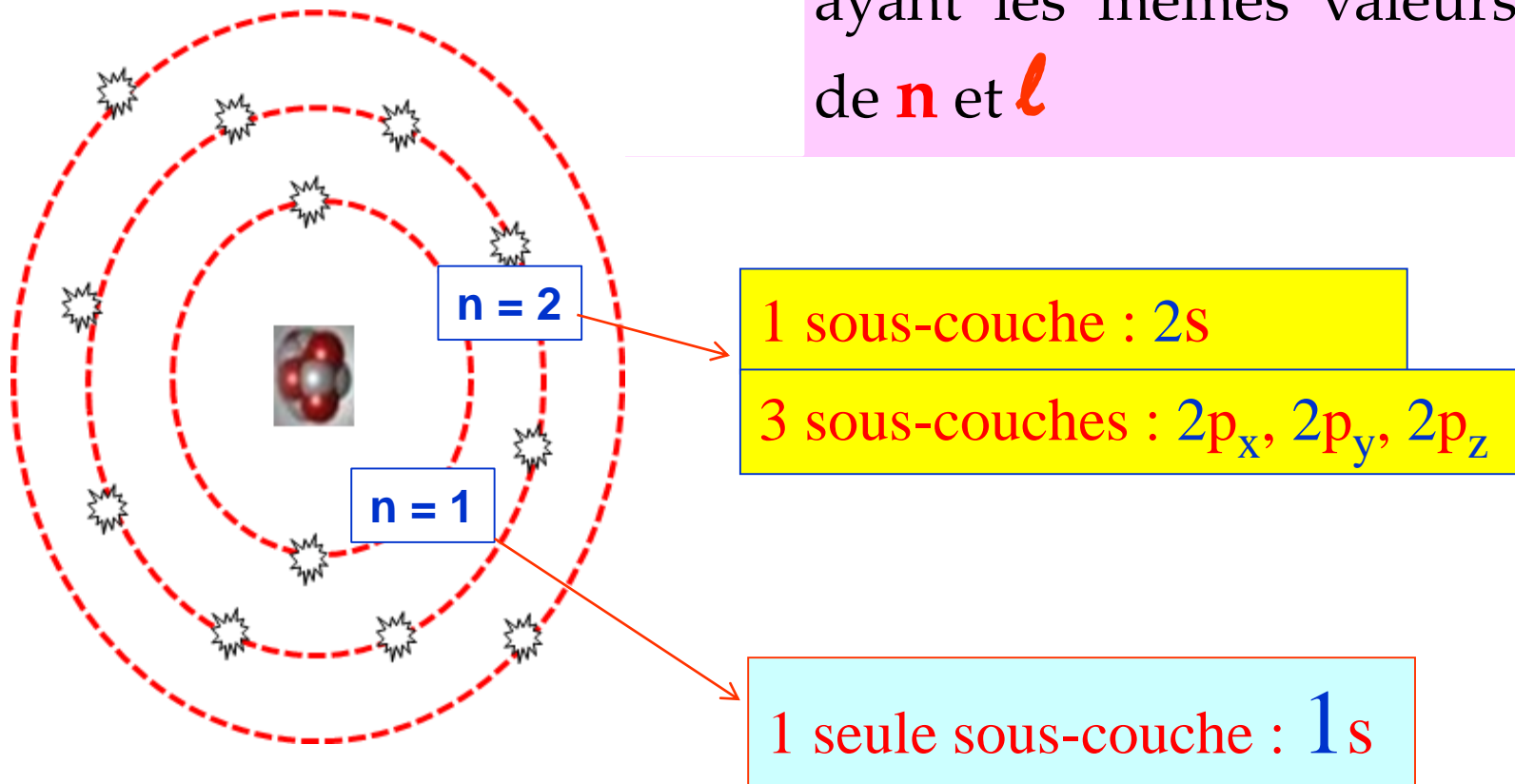
* une couche = un ensemble d'orbitales ayant la **même valeur de n**



Remarques :

* une couche = un ensemble d'orbitales ayant la **même** valeur de **n**

une sous-couche = un ensemble d'O.A. ayant les mêmes valeurs de **n** et **l**



Remarques :

* une couche = un ensemble d'orbitales ayant la **même** valeur de **n**

une sous-couche = un ensemble d'O.A. ayant les mêmes valeurs de **n** et **l**

- le fait que $l \leq n-1$ explique pourquoi on ne trouve pas des orbitales type **1p, 1d, 2d, 3f ...**

L'orbitale **1p** n'existe pas

car si $n=1 \rightarrow 0 \leq l \leq (1-1)=0$

\rightarrow la seule possibilité est $l = 0$

\rightarrow O. A. = **S**

- le fait que $l < n-1$ explique pourquoi on ne trouve pas des orbitales type **1p, 1d, 2d, 3f ...**

L'orbitale **1p** n'existe pas

car si $n=1 \rightarrow 0 \leq l \leq (1-1)=0$

\rightarrow la seule possibilité est $l = 0$

\rightarrow O. A. = **S**

L'orbitale **2d** n'existe pas

car si $n=2 \rightarrow 0 \leq l \leq (2-1)=1$

\rightarrow 2 possibilités : $l = 0$

\rightarrow O. A. = **2s**

$l = 1$

\rightarrow O. A. = **2p**

- dans les solutions à l'équation de Schrödinger Ψ_i pour l'atome d'hydrogène, on **trouve des nombres entiers** qui définissent la solution :

= les nombres quantiques

- * Nombre quantique principale, **n**, n°couche

$$n = 1, 2, \dots, 7$$

- * Nombre quantique secondaire, **l**, forme de l'orbitale

$$0 \leq l \leq (n-1) = 1$$

$$l = 0 \quad \rightarrow \quad \text{orbitale } s$$

$$l = 1 \quad \rightarrow \quad \text{orbitale } p$$

$$l = 2 \quad \rightarrow \quad \text{orbitale } d$$

$$l = 2 \quad \rightarrow \quad \text{orbitale } f$$

- * Nombre quantique magnétique, **m**,

* Nombre quantique magnétique m ou m_l

Le **nombre quantique magnétique** (m_l) décrit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique (m_l distinguera les 3 orbitales p_x , p_y , et p_z par exemple).

Les valeurs possibles de m dépendent de la valeur du nombre quantique azimuthal (l)

$$-l \leq m_l \leq +l$$

m_l prend n'importe quel nombre entier relatif entre $-l$ et $+l$

* Nombre quantique magnétique m ou m_l

Le **nombre quantique magnétique** (m_l) décrit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique

(m_l distinguera les 3 orbitales p_x , p_y , et p_z par exemple).

Les valeurs possibles de m_l dépendent de la valeur du nombre quantique azimuthal (l)

$$-l \leq m_l \leq +l$$

m_l est un entier

$$-l < m_l < +l$$

si $l = 0$, $m_l = 0$ sous couche avec seulement 1 **orbitale s**

si $l = 1$, $-1 < m_l < +1$ pour les 3 orbitales **p**

$m_l = -1$ l'orbitale **p_x**

$m_l = 0$ l'orbitale **p_y**

$m_l = +1$ l'orbitale **p_z**

si $l = 2$, $-2 < m_l < +2$ pour les 5 orbitales **d**

$m_l = -2$ l'orbitale **d_{xy}**

$m_l = -1$ l'orbitale **d_{yz}**

$m_l = 0$ l'orbitale **d_{xz}**

$m_l = 1$ l'orbitale **d_{x²-y²}**

$m_l = 2$ l'orbitale **d_{z²}**

Récapitulatif :

les nombres quantiques

* Nombre quantique principale, n , n°couche

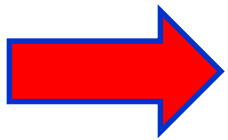
$$n = 1, 2, \dots, 7$$

* Nombre quantique secondaire, l , forme de l'orbitale

$$0 \leq l \leq (n-1) = 1$$

* Nombre quantique magnétique, m ,

$$-l \leq m_l \leq +l$$



Le triplet $(n, l \text{ et } m_l)$ caractérise une orbitale
ou case quantique ;

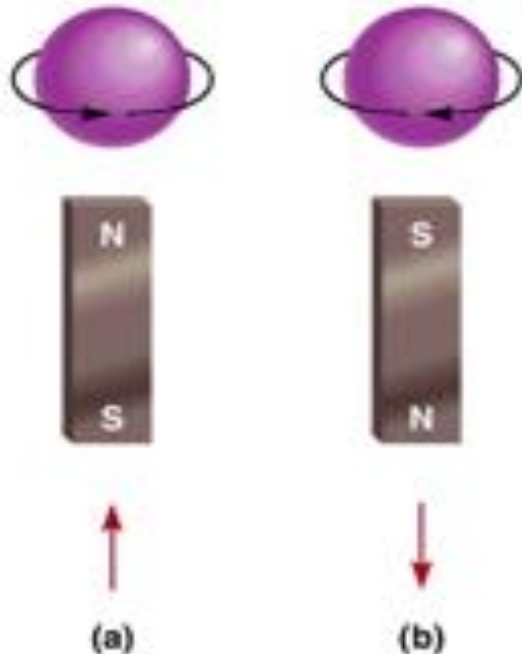
$(n, l \text{ et } m_l)$ rassemble **toutes les informations**
sur l'électron

* Nombre quantique de spin s ou m_s

L'expérience montre qu'un quatrième nombre quantique existe, soit le **nombre quantique de spin** (s ou m_s).

En effet, **les électrons agissent comme des aimants microscopiques**.

Counterclockwise and Clockwise Spins of an Electron



Le nombre quantique de spin décrit la direction du spin de l'électron, les valeurs permises sont :

alors $s = m_s = +1/2$, notation : \uparrow

et $s = m_s = -1/2$, notation : \downarrow

Récapitulatif :

les nombres quantiques

* Nombre quantique principale, n , n^o couche

$$n = 1, 2, \dots, 7$$

* Nombre quantique secondaire, l , forme de l'orbitale

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

* Nombre quantique magnétique, m_l ,

$$-l < m_l < +l$$

* Nombre quantique magnétique, m_s ,

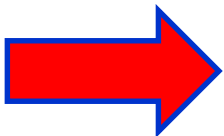
$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$

A un état quantique correspond

$$\psi(n, l, m_l, m_s)$$

d'énergie

$$E(\psi(n, l, m_l, m_s)) = E(n, l)$$



Structure électronique des atomes

Pour décrire un atome $\boxed{\begin{smallmatrix} A \\ Z \end{smallmatrix} X}$ dispose de :

- * son numéro atomique Z qui caractérise la charge du noyau,
- * et son nombre total d'électrons (atome neutre).

La répartition des Z électrons dans les différentes orbitales pour l'état fondamental de l'atome, obéit aux trois règles suivantes :

Règle de PAULI (ou Principe d'exclusion)

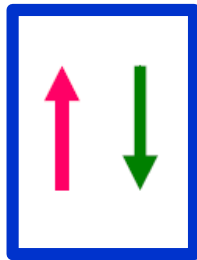
Règle de HUND

Règle de KLECHKOWSKI

Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome **2 électrons ne peuvent pas** avoir les 4 nombres quantiques « **n, l, m_l et m_s** » identiques .

Case quantique



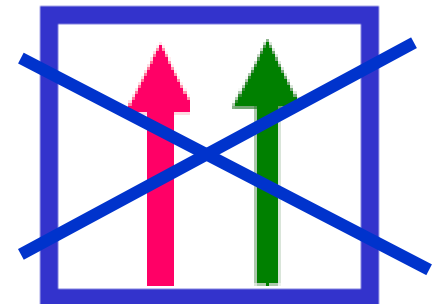
(n, l, m_l)

Le 4ème nbre quantique **s** doit être différent pour ces 2 électrons

$$s = +\frac{1}{2} \quad (\uparrow)$$

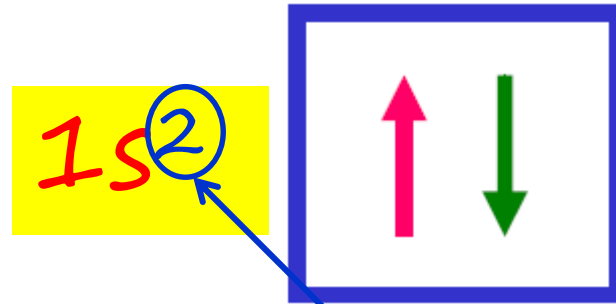
$$\text{ou } s = -\frac{1}{2} \quad (\downarrow)$$

2 électrons dans cette case auront les mêmes (n, l, m_l)



Principe d'exclusion de Pauli

$n = 1$, 1^{ère} couche K
 $l = 0$: orbitale S
 $-l \leq m \leq +l$, donc $m = 0$



$n = 1, l = 0, m = 0$
3 nbres quantiques
pour ces 2 électrons

Le 4^{ème} nbre quantique s doit être différent pour ces 2 électrons

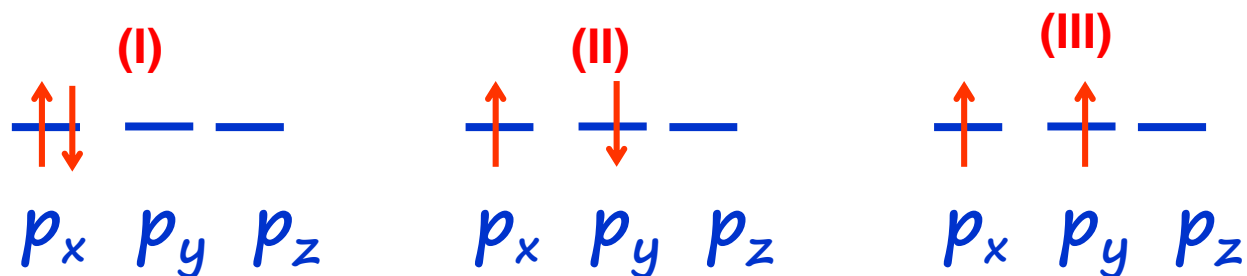
$$s = +\frac{1}{2} \quad (\uparrow)$$

$$\text{ou } s = -\frac{1}{2} \quad (\downarrow)$$

Règle de Hund

Dans les orbitales p ou d (mêmes valeurs de n et l avec plusieurs possibilités de m) les électrons se placent d'abord à raison d'un électron par case et ne se mettent en doublet que s'ils sont remplissent toutes les cases vides.

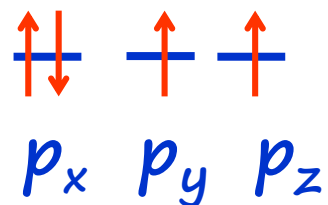
Exemple : si 2 électrons doivent remplir le niveau 2p, il y a 3 possibilités :



la règle de Hund prévoit une meilleure stabilité pour la répartition III

Règle de Hund

Exemple : si 4 électrons doivent remplir le niveau $2p$,
On remplit de la façon suivante



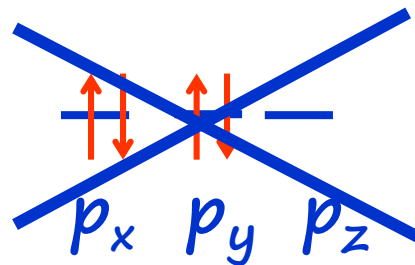
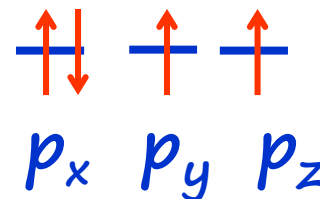
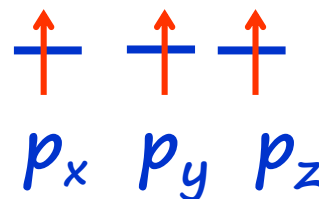
Règle de Hund

Dans les orbitales p ou d (mêmes valeurs de n et l avec plusieurs possibilités de m) les électrons :

- se placent d'abord à raison d'un électron par case

- ne se mettent en doublet que s'ils remplissent toutes les cases vides

- Et non pas



Règle de Klechkowski ou (ordre de remplissage)

Les électrons **occupent** dans **l'état fondamental** les niveaux d'énergie E_i de manière à donner à l'atome une énergie totale minimale c'est à dire la configuration électronique la plus stable.

Pour cela,

le remplissage des orbitales par les électrons va s'effectuer par valeurs croissantes de : $n + l$.

Lorsque $(n + l)$ est le même pour deux orbitales, **celle** qui a la **plus petite valeur de n** est remplie la première.

On obtient donc l'ordre de remplissage suivant :

$$n + \ell = 1 : \quad n=1, \ell=0 \rightarrow 1s$$

$$n + \ell = 2 : \quad n=2, \ell=0 \rightarrow 2s$$

$$n + \ell = 3 : \quad n=2, \ell=1 \rightarrow 2p$$

$$\quad \quad \quad n=3, \ell=0 \rightarrow 3s$$

$$n + \ell = 4 : \quad 3p \quad 4s$$

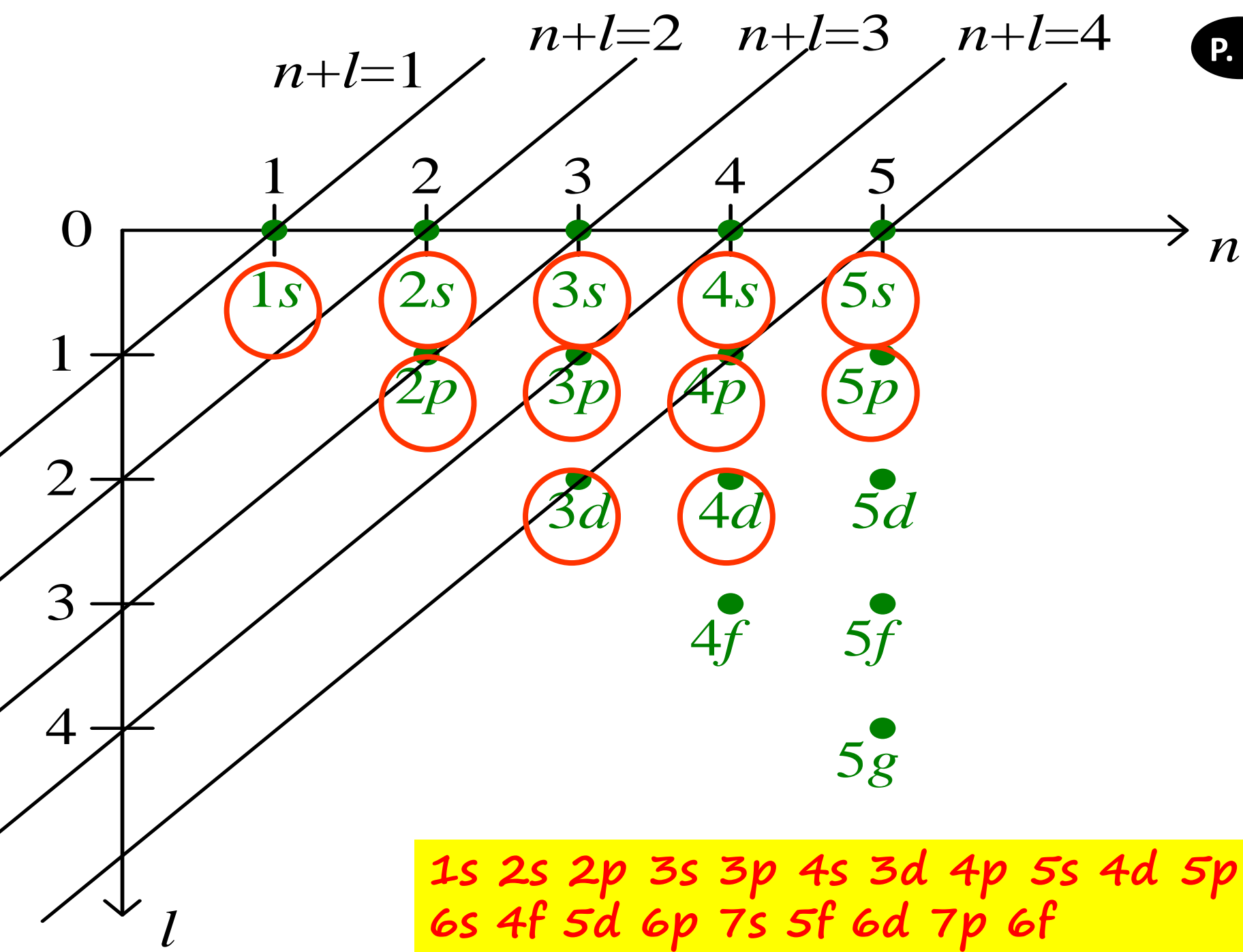
$$n + \ell = 5 : \quad 3d \quad 4p \quad 5s$$

$$n + \ell = 6 : \quad 4d \quad 5p \quad 6s$$

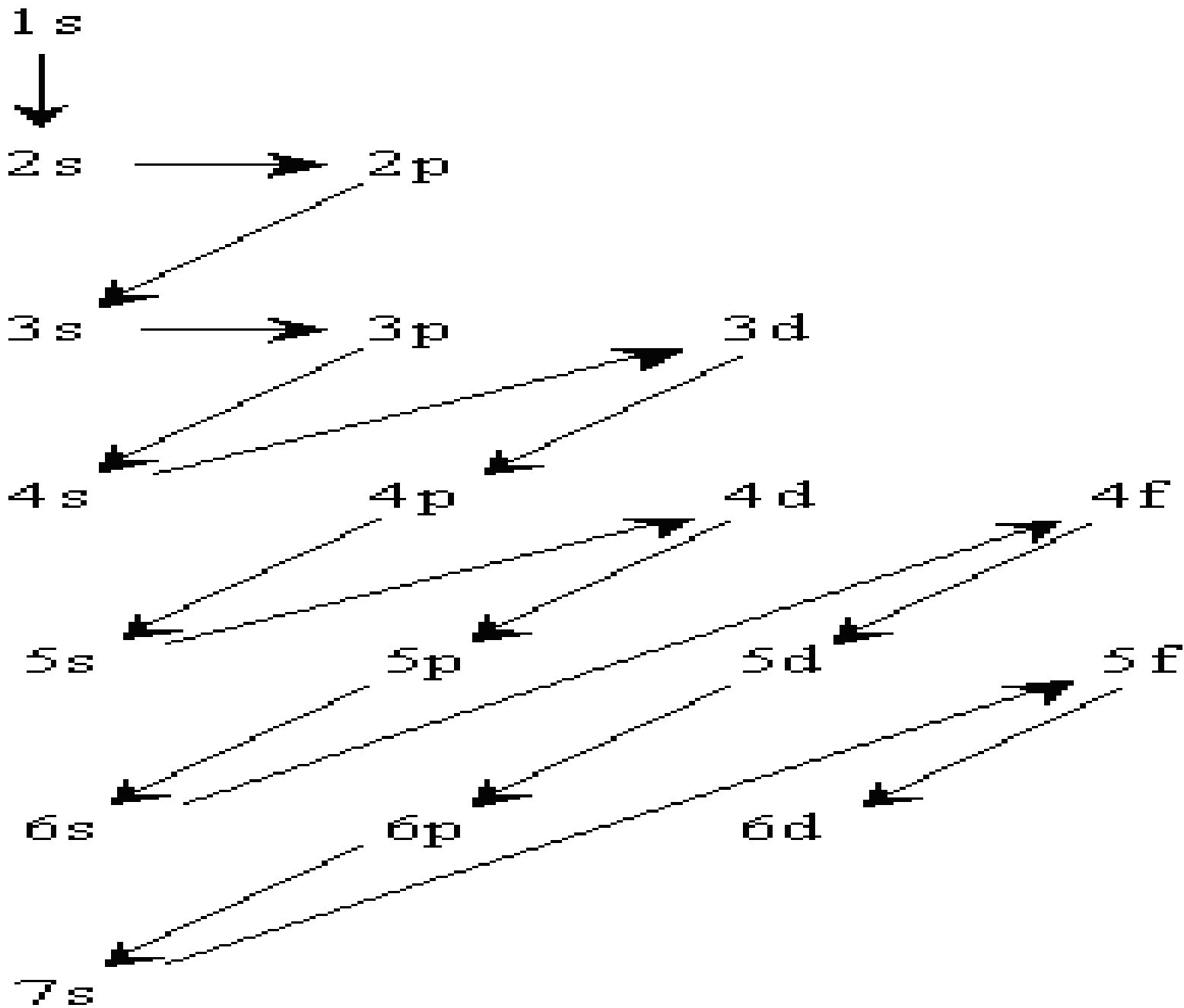
$$n + \ell = 7 : \quad 4f \quad 5d \quad 6p \quad 7s \quad \dots \text{etc} \dots$$

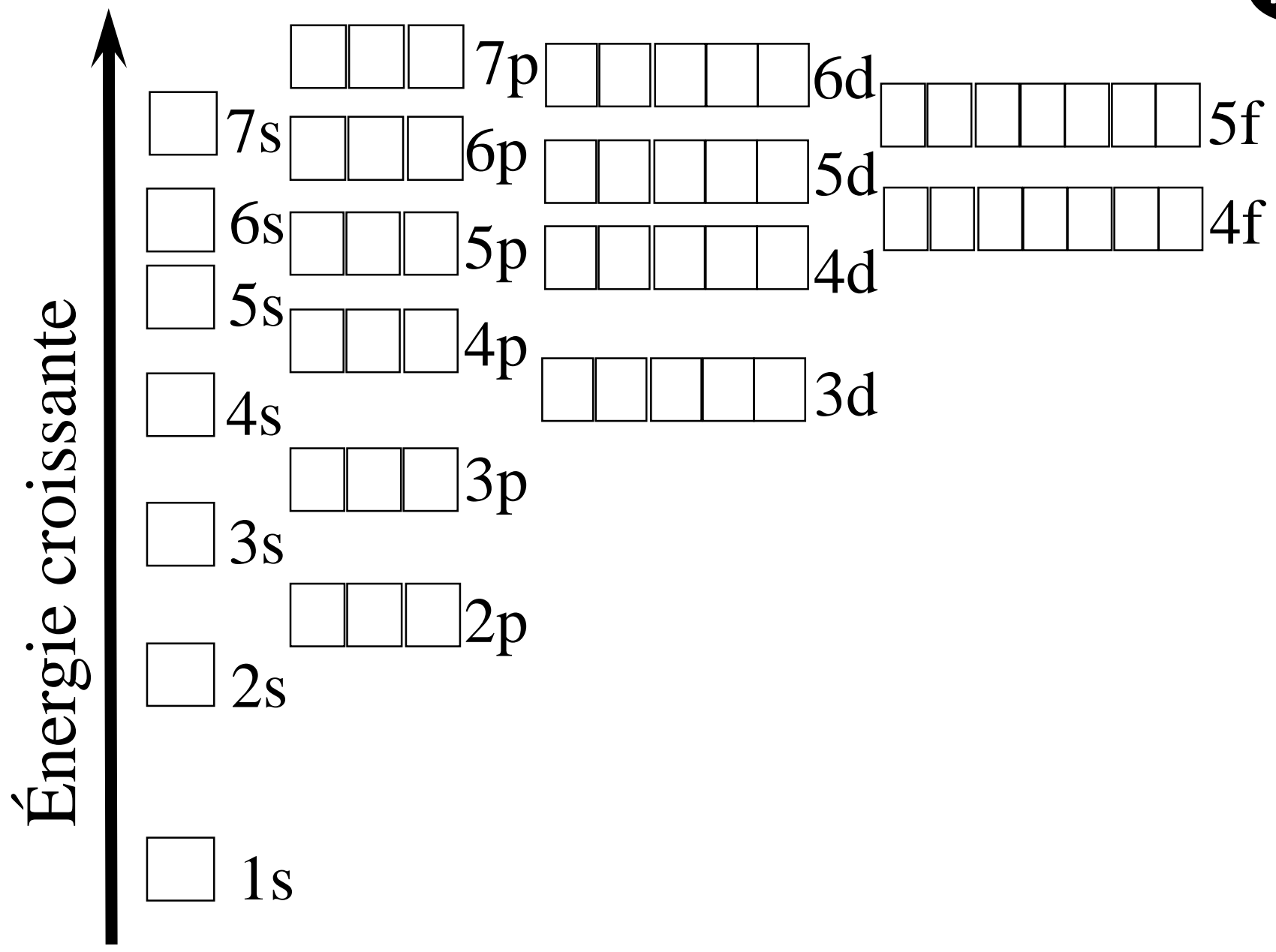
Cette règle traduit le fait que les orbitales se remplissent dans l'ordre suivant :

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



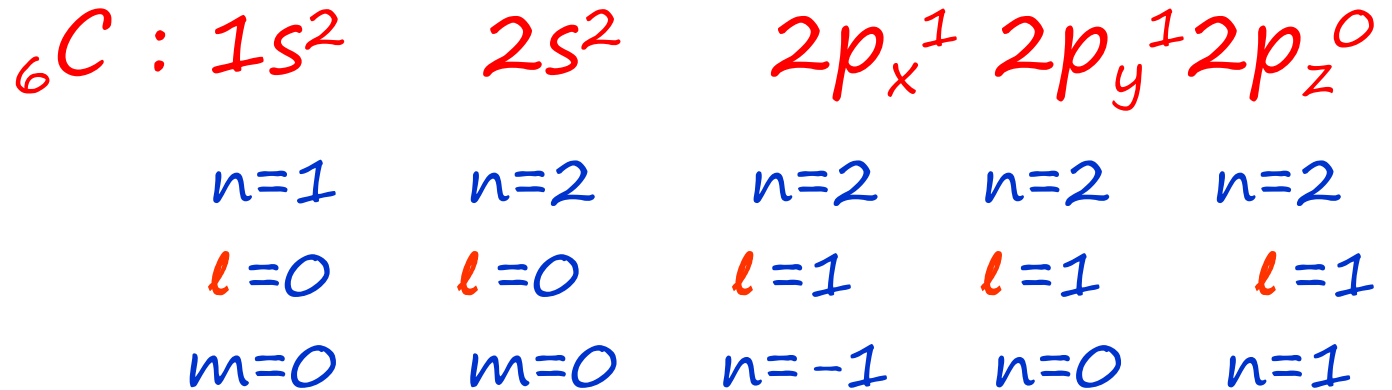
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p
6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 6f



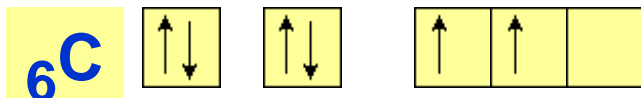


Applications

- La configuration électronique de l'atome de carbone: $Z = 6$ dans son état fondamental s'écrit :

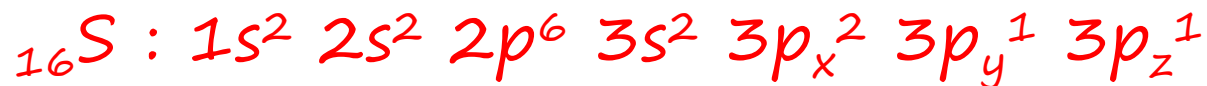


ou encore en matérialisant les orbitales atomiques à l'aide des cases quantiques.

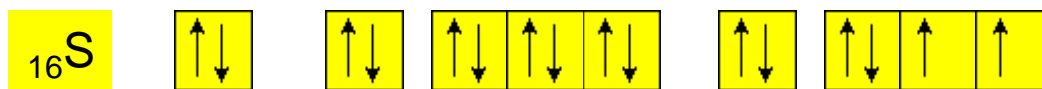


Sur cet exemple on constate que les règles de remplissage des orbitales atomiques sont respectées.

Ecrivons maintenant la configuration électronique de l'atome de soufre ($Z = 16$), dans son état fondamental :

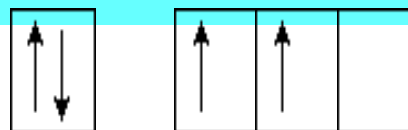


L'utilisation des cases quantiques conduit à :

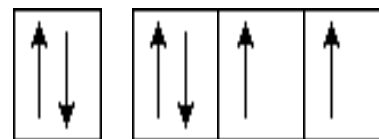


Remarque : dans la pratique on n'utilisera la représentation à l'aide des **cases quantiques** que pour les orbitales de **plus haute énergie** c'est à dire caractérisées par la **plus grande valeur de n** .

Pour les exemples on écrira : ${}_6\text{C} 1s^2$



${}_{16}\text{S} 1s^2 2s^2 2p^6$



Orbitales de valence

Règle de Klechkowski ou (ordre de remplissage)

P. 9

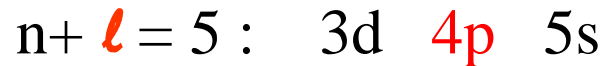
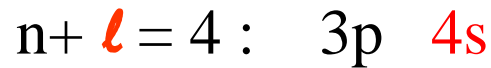
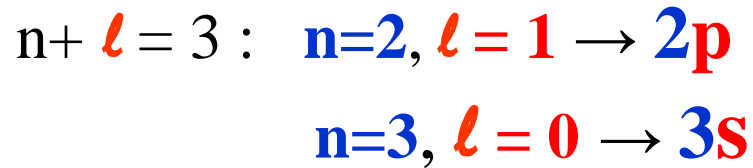
L'état fondamental d'un atome → énergie totale minimale

pour cela,

le remplissage des orbitales par les électrons va s'effectuer par valeurs croissantes de : $n + l$.

Lorsque $n + l$ est le même pour deux orbitales, celle qui a la plus petite valeur de n est remplie la première.

On obtient donc l'ordre de remplissage suivant :



Cette règle traduit le fait que les orbitales se remplissent dans l'ordre suivant :

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