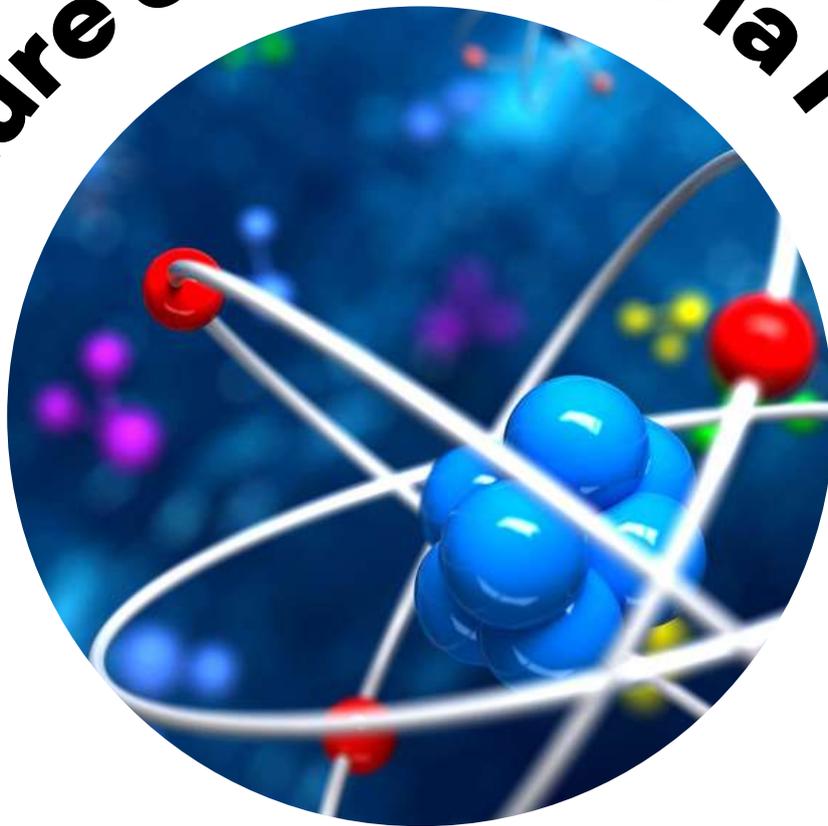


# Structure et Etats de la Matière



## Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



## Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



## Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

*Chapitre 3:*  
*Structure électronique des*  
*atomes*

## Introduction :

- La structure de l'atome est impossible à étudier directement, d'où la nécessité d'un modèle.
- Un modèle atomique est une représentation graphique (ou théorique) des propriétés de l'atome.
- Il existe plusieurs types de modèles atomiques (Rutherford, Bohr...).

## I- Modèles de la structure atomique

### I-1- Modèle de Rutherford

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons dans des trajectoires circulaires.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $F_a$  par les forces centrifuges  $F_c$  dues à la rotation des électrons autour du noyau (+ Z e).

### I-2- Application du modèle à l'atome d'hydrogène

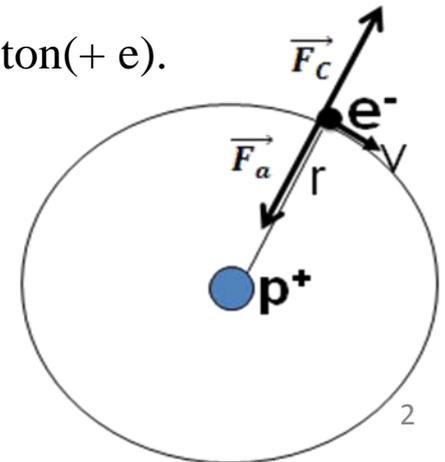
L'atome d'hydrogène H (**Figure 1**) comporte un électron (- e ) et un proton(+ e).

Les lois de la mécanique classique permettent de calculer l'énergie

totale ( $E_T$ ) de l'électron sur cette trajectoire :  $E_T = E_c + E_p$

$E_c$ ; énergie cinétique

$E_p$  énergie potentielle



a) Calcul de l'énergie cinétique  $E_c$  :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e V^2$$

Où  $m_e$  : la masse de l'électron,  $V$  : la vitesse de l'électron.

Sur son orbite, l'électron est soumis à deux forces (la force gravitationnelle étant négligeable) :

► Une force d'attraction électrostatique :

$$|\vec{F}_a| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

avec  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \text{ (S.I)}$$

► Une force centrifuge :

$$|\vec{F}_c| = \frac{m_e V^2}{r}$$

Les deux forces sont radiales et de directions opposées. Donc l'équilibre de l'électron sur sa trajectoire se traduit par :

$$|\vec{F}_c| = |\vec{F}_a| \Leftrightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e V^2}{r} \Leftrightarrow V^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e r}$$

D'où

$$E_c = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

## b) Calcul de l'énergie potentielle $E_p$ :

- L'énergie potentielle  $E_p$  est due à la position de l'électron dans le champ électrique du noyau (attraction du noyau).
- Le potentiel  $V$  crée par la charge du noyau à une distance  $r$ .

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{or} \quad E_p = q_e V = -eV$$

Donc

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Donc l'énergie totale de l'électron est :

$$E_T = E_p + E_c = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

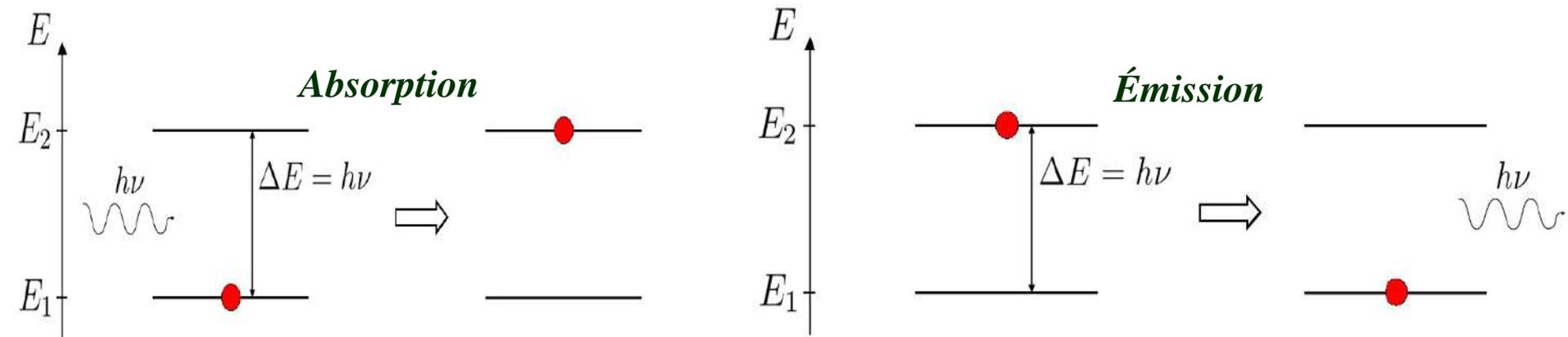
L'énergie totale de l'électron ( $E_T$ ) est une fonction continue de  $r$ , ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale.

## c) Insuffisance du modèle de Rutherford

Ce modèle ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique. Par contre, il présente des inconvénients :

- 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, ce qui ne se produit jamais.
- Ce modèle ne permet pas d'interpréter le spectre d'absorption et d'émission de l'hydrogène, 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 (410, 434, 486 et 656nm).

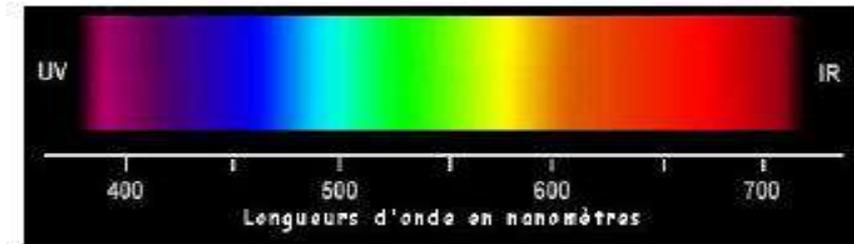
## Absorption et émission



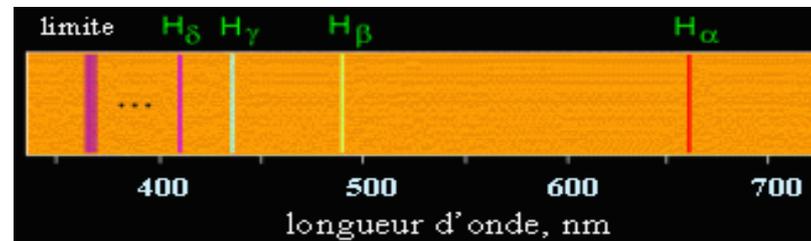
## d) Etude expérimentale du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

En comparant le spectre du rayonnement thermique émis par le soleil et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, on constate que :

- Le spectre du rayonnement thermique est continu ce qui veut dire que toutes les couleurs, c'est à dire les longueurs d'ondes correspondantes, y sont représentées.

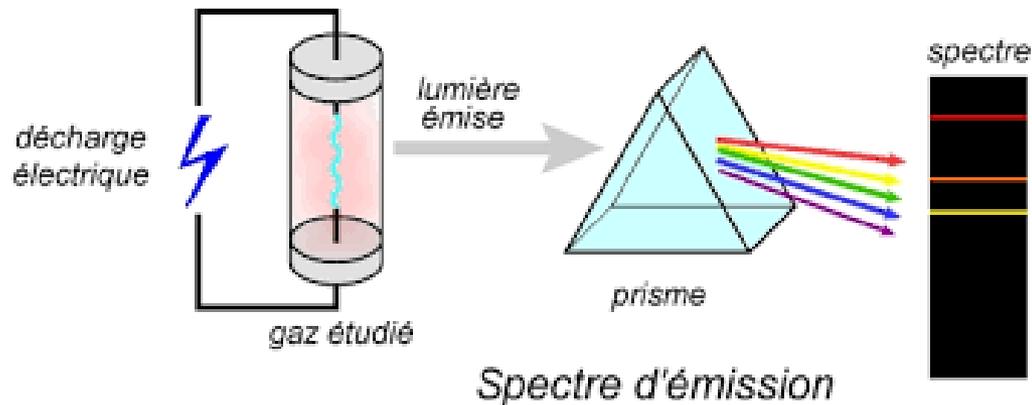


- Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est discontinu. On ne peut distinguer que quelques raies colorées auxquelles correspondent des longueurs d'ondes discrètes.



## Expérience

- Une lampe à hydrogène est un tube 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*).
- Les atomes excités libèrent de l'énergie sous forme de lumière.
- Si on fait passer cette lumière dans un prisme, on obtient le spectre de raies.



## e) Formule de Balmer et Ritz

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, Balmer parvint à établir une formule empirique (expérimentale) qui fournissait la longueur d'onde  $\lambda$  des raies du spectre de l'atome d'hydrogène.

\* 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

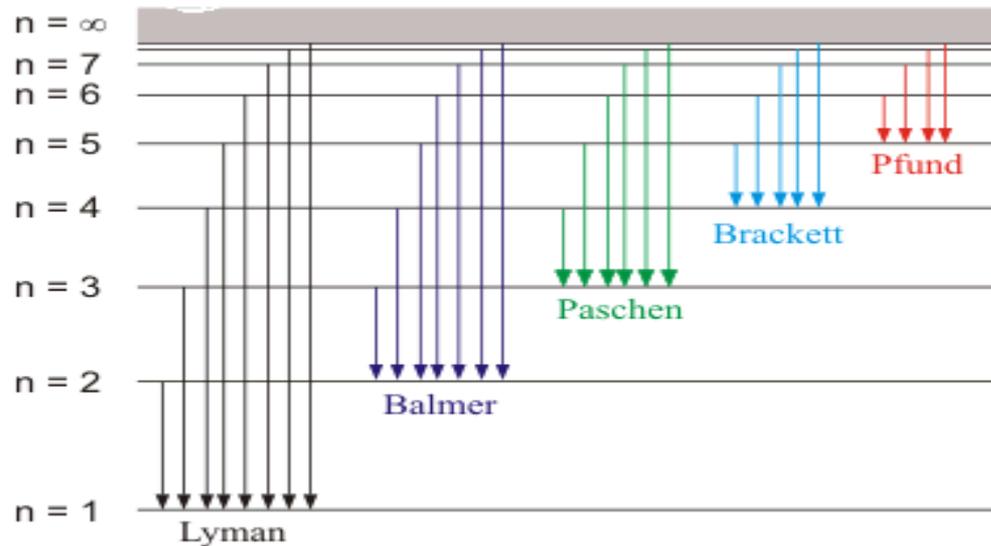
• Ritz a généralisé la formule de Balmer

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

Domaine de la série	Nom de la série	Niveau final n
Ultra violet	Lyman	1
Visible	Balmer	2
Infra rouge	Paschen	3
Infra rouge	Brackett	4
Infra rouge	Pfund	5

# Formule de Ritz

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



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

## I-2- Modèle de Bohr

### I-2-1- Présentation

En s'inspirant des idées de Rutherford et de la théorie de quanta de Planck (quantification des échanges d'énergie dans la matière). Bohr a proposé quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m_e$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$ .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées appelées "orbites stationnaires".
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = h \nu$$

Avec  $\nu$  est la fréquence de la lumière utilisée.

- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique), il est quantifié :

$$l = m_e v r = n \hbar = \frac{n h}{2 \pi}$$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$  : constante de Planck et  $n$  : entier naturel, Il est appelé nombre quantique principal et prend les valeurs entiers de 1,2,3...

## Hypothèse de Bohr :

où  $n=1, 2, 3 \dots \infty$

$$m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi}$$

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

Donc :

$$mv^2 = \frac{n^2}{mr^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad (1)$$

\* Considérons maintenant l'égalité des deux forces centrifuge et d'attraction :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (2)$$

En égalant (1) et (2) on aura :

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2 \quad (3)$$

C'est la rayon de l'orbite ou circule l'électron;  
Il est quantifié

$$r_n = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2$$

$r_n$  est appelé rayon de l'orbite de Bohr de rang  $n$ ,  $r_n$  peut être mis sous la forme :  $r_n = a_0 n^2$  avec  $a_0$  représente le rayon de la première l'orbite de Bohr ( $n = 1$ ) :

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,5291 \text{ \AA}$$

En portant l'expression de  $r_n$  dans celle de l'énergie totale, on obtient :  $E_n = -\frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$

$E_n$  dépend de  $n$ , donc elle est discontinue ou quantifiée.

Dans le S.I  $E_n = -\frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{ (J)} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$

► 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)

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

# *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.

$$\blacktriangleright \text{Pour } n = \infty \quad \Leftrightarrow \quad E_{\infty} = 0 \text{ eV}$$

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

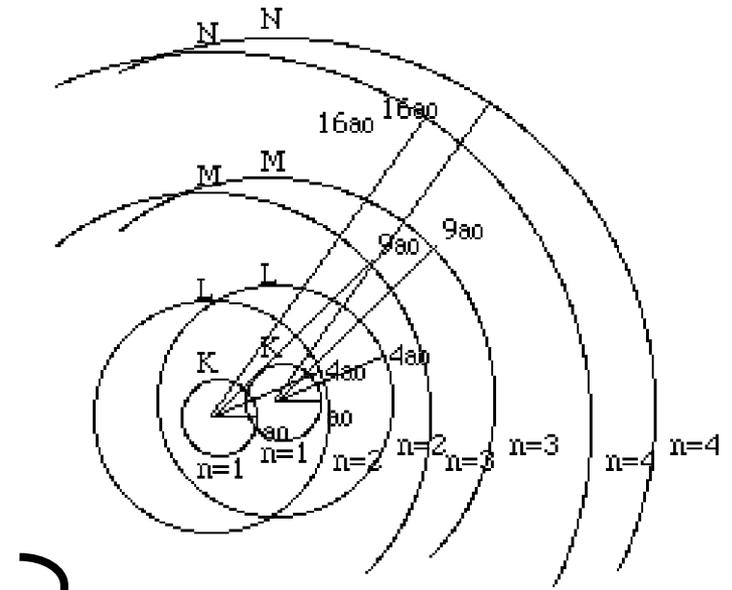
$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 13,6 \text{ eV} \quad \text{avec } E_{\infty} = 0$$

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

En conclusion:

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

$$2) \quad E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-21,78}{n^2} 10^{-19} \text{ j}$$



n=1, 2, 3, ...∞

# 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 :

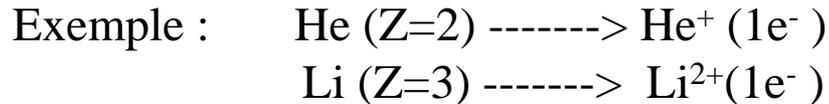
$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 C} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

On reconnaît 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 :

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

# Généralisation aux ions hydrogénoïdes

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



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

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

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

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 :

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

ou encore

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

avec  $r_1 = 0,529$  Å,

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

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{Z^2 m_e e^4}{8 c h^3 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

## *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 remplaça les orbites circulaires par des orbites elliptiques.

- Toutefois, le modèle de Bohr, 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 et Schrödinger : c'est la mécanique quantique (ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

*Principes généraux de la mécanique  
quantique*

# Dualité onde - corpuscule :

## Postulat de Broglie

En 1924, De Broglie émit l'hypothèse suivante:

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  $\rightarrow$

$\leftarrow$  Aspect corpusculaire de la matière

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de Planck

$P = mv$  : quantité de mouvement

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

✓ En revanche les particules (électron, proton, atomes, molécules...) présentent bien un comportement ondulatoire.

# 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.

Si la position de la particule sur l'axe des  $x$  est déterminée avec une incertitude  $\Delta x$ , la composante  $p_x$  de sa quantité de mouvement  $p$  est donnée avec une incertitude  $\Delta p_x$  selon la relation suivante:

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

$\Delta x$  : incertitude sur la position

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

Cette relation établie par Heisenberg est connue sous le nom de principe d'incertitude.

# Fonctions d'onde

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, dont le carré de son module ( $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ ) représente la probabilité de présence de la particule dans un élément de volume  $dV = dx.dy.dz$  :  $dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$

La probabilité de trouver l'électron dans un volume  $V$  est évidemment 1, cette condition fondamentale est dite de **normalisation** :

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

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

Le caractère ondulatoire de l'électron se décrit par une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z)$ . Cette fonction est une solution d'une équation différentielle est appelée équation de **Schrödinger**.

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

Avec,  $\Psi$  : Fonction d'onde,  $E$  : Energie totale.

$H$  : opérateur Hamiltonien :

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

Et  $\Delta$  est Le laplacien:

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

$V$  : Energie potentielle

$m$  : Masse de l'électron

$\hbar$  : Constante de Planck

## I. Atome d'hydrogène en mécanique quantique

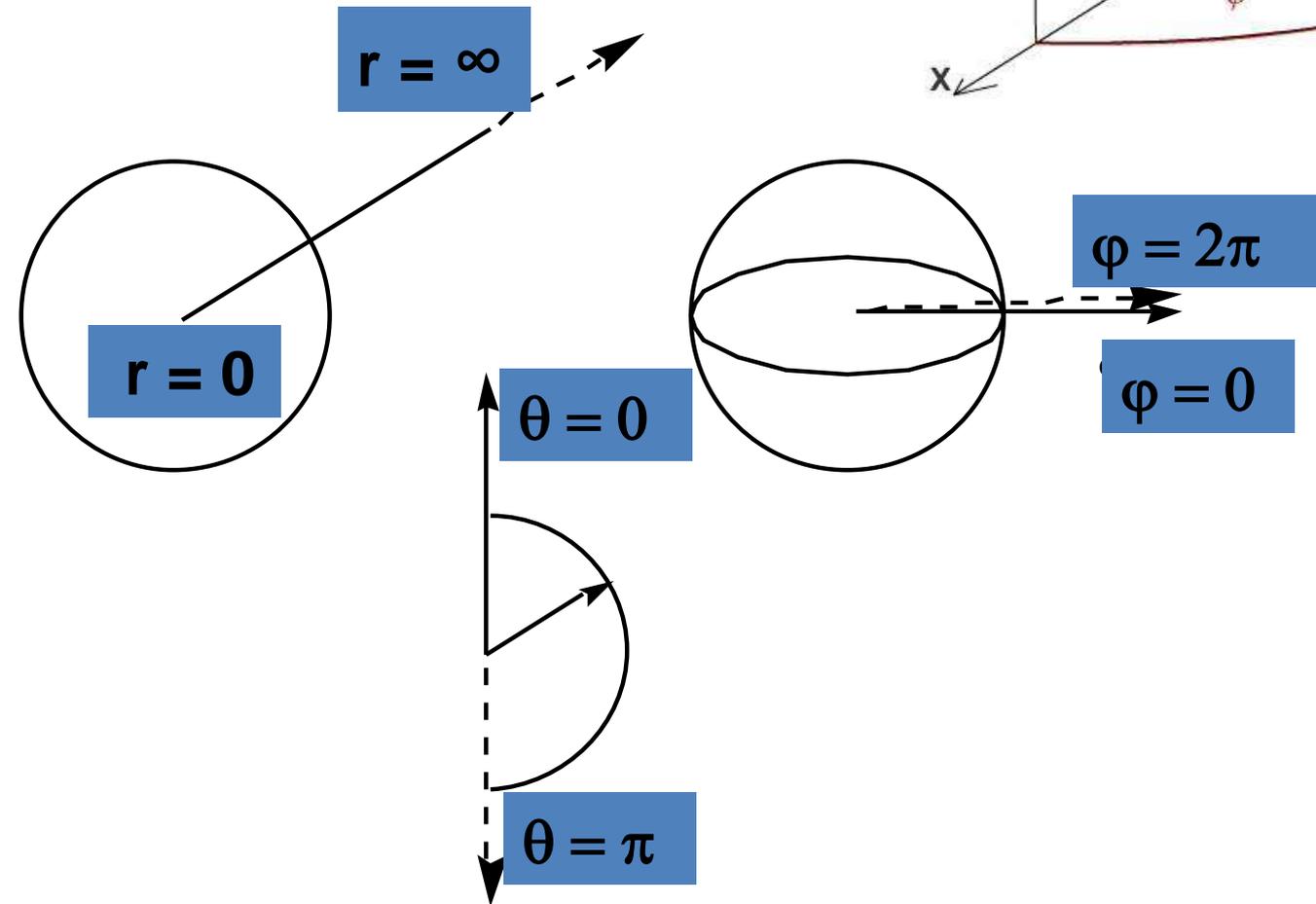
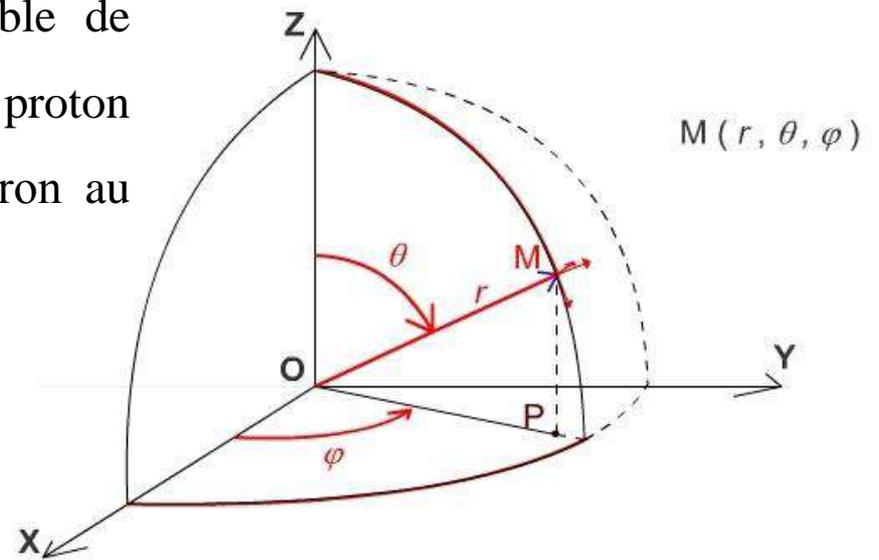
L'atome d'hydrogène étant uniquement constitué d'un proton et d'un électron, le système étudié se limite à l'interaction entre ces deux charges distantes l'une de l'autre d'une longueur  $r$ . Son énergie potentielle  $V(r)$  est donnée par :

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

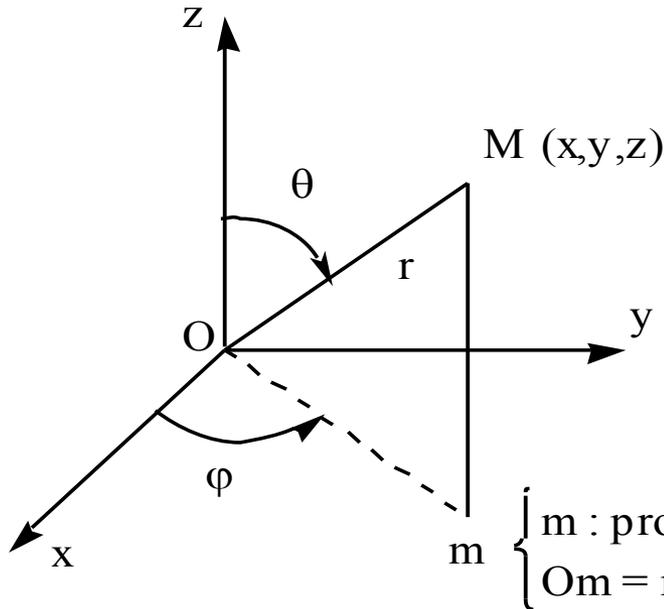
L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes s'écrit alors :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E \Psi(x, y, z)$$

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 :



## Symétrie sphérique



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

$\left\{ \begin{array}{l} m : \text{projeté orthogonal de } M \text{ dans le plan } [xOy] \text{ (plan équatorial)} \\ Om = r \cdot \sin \theta \end{array} \right.$

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

La relation précédente devient alors :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2 \Psi}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = E \Psi(x, y, z)$$

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

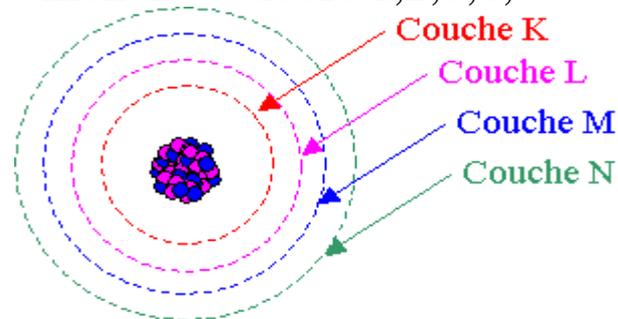
# Modèle quantique (ondulatoire) de l'atome et Orbitales atomiques

- La localisation des électrons d'un atome par rapport au noyau est décrite par une **fonction d'onde** nommée également **orbitale atomique OA**.
- (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\Psi$ .
- La fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger.
- Chaque fonction d'onde est caractérisée par 3 paramètres  $n$ ,  $l$  et  $m$ , appelés nombres quantiques.

## 1-1. Nombres quantiques

### 1-1-a Nombre quantique principal

C'est un entier positif et différent de 0. Il définit le niveau d'énergie ( $E_n$ ) ou la couche électronique. Il est d'usage de désigner ces couches par les lettres K, L, M, N (voir figure ci-dessous) lorsque  $n$  prend respectivement les valeurs 1,2,3,4,.....



## 1-1-b Nombre quantique secondaire l

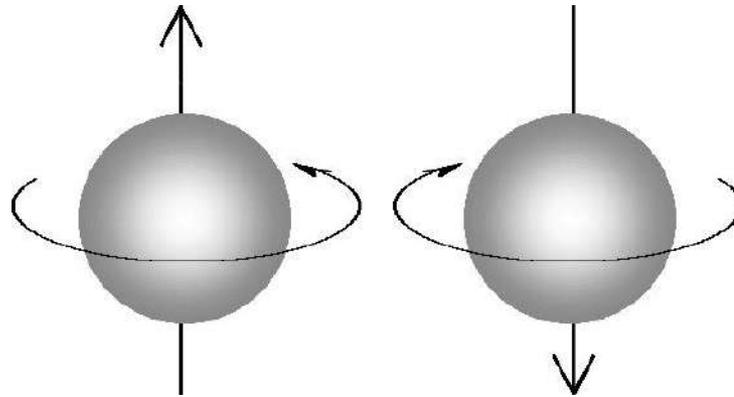
- C'est un entier positif ou nul.
- Il définit la sous-couche électronique et la symétrie de cette sous couche.
- C'est un entier tel que :  $0 \leq l \leq n-1$ .
- Lorsque l prend les valeurs 0, 1, 2 ou 3, l'électron se trouve respectivement dans la sous-couche s (sharp, symétrie sphérique), sous couche p (principal, symétrie axial), sous couche d (diffuse) et la sous couche f (fundamental).
- Une couche électronique, définie par n, contient n sous couches.

## 1-1-c. Nombre quantique magnétique

- C'est un entier négatif nul ou positif.
- Il définit l'orbitale atomique (OA) ou la case quantique (représentée par un carré).
- Il est entier tel que :  $-l \leq m \leq +l$ , soit  $(2l+1)$  valeurs différentes pour chaque valeur de l.
- Il détermine l'orientation du domaine de l'espace où l'électron est en mouvement.
- Chaque sous couche électronique, définie par l, contient  $(2l+1)$  OA.
- Pour une valeur donnée de n, il existe  $n^2$  états (fonction d'onde ou orbitales atomiques) possibles.

### I.1.d. Nombre quantique de spin

Pour décrire les OA, les trois nombres quantiques  $(n, l, m)$  sont suffisants. Cependant pour quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron, on lui attribue un quatrième nombre quantique de spin  $m_s$  (ou  $s$ ). Celui-ci ne peut prendre que deux valeurs :  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Ainsi, l'état d'un électron est caractérisé par les quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $m_s$ .



Ce nombre définit la rotation de l'électron sur lui-même.

# Les orbitales atomiques

On appelle orbitales atomiques (O.A) les fonctions propres de  $H\Psi = E\Psi$ , la résolution mathématique de  $H\Psi = E\Psi$  a conduit à poser  $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r) Y(\theta,\varphi)$ .

Le calcul montre que :  $\Psi_{(n,l,m)}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

La partie radiale de l'O.A ne dépend que de n et l et la partie angulaire de l'O.A ne dépend que de l et m.

Les deux parties de la fonction d'onde peuvent être **normées séparément**, en effet :

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

Or en coordonnées sphériques :  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R_{n,l}^2(r).Y_{l,m}^2(\theta,\varphi).r^2 .\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi = 1$$

**Donc**

$$\int_{r=0}^{\infty} R_{n,l}^2(r).r^2 .dr. \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{l,m}^2(\theta,\varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi = 1$$

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

Soit encore :

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

## Notion de densité de probabilité radiale

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

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

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

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

## Densité de probabilité de présence radiale de l'électron

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

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

$$dP_r = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2 \cdot dr \quad \text{Donc} \quad \frac{dP_r}{dr} = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2$$

## Exemple des orbitales atomiques

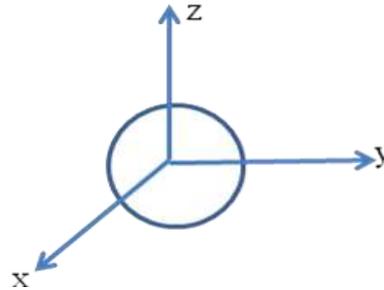
			(n,l,m)	Nom
• n = 1	l = 0	m = 0	(1,0,0)	1s
• n = 2	l = 0	m = 0	(2,0,0)	2s
	l = 1	m = -1	(2,1,-1)	2p <sub>-1</sub>
		m = 0	(2,1,0)	2p <sub>0</sub>
		m = +1	(2,1,+1)	2p <sub>+1</sub>

2p<sub>-1</sub>, 2p<sub>0</sub> et 2p<sub>+1</sub> sont {**2p<sub>x</sub>**, **2p<sub>y</sub>**, **2p<sub>z</sub>**}

### ✘ Pour $n = 1$

Seul l'état  $(1,0,0)$  est possible, il est décrit par la fonction d'onde  $\Psi_{(1,0,0)} = R_{1,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ , c'est une orbitale atomique 1s dont la forme est sphérique. Son énergie :  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ .

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$



### ✘ Pour $n = 2$

Quatre solutions sont envisageables :

$\Rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0$  la fonction d'onde s'écrit  $\Psi_{(2,0,0)} = R_{2,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ , cette O.A. sera de symétrie sphérique c'est l'état 2s, son énergie :  $E_2 = -3,4 \text{ eV}$

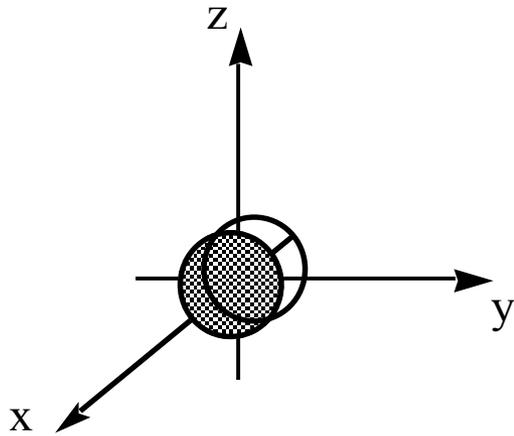
$\Rightarrow l = 1 \rightarrow m = -1, 0, 1$ .

- L'O.A (2Pz) est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Oz, cette O.A. est : 2Pz ( $n=2, l=1, m=0$  ( $z = \text{direction Oz}$ )).

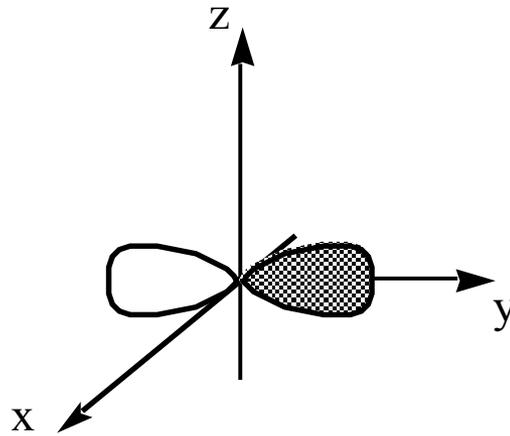
- 2Py ( $n=2, l=1, m=0$  ( $y = \text{direction Oy}$ )).

- 2Px ( $n=2, l=1, m=1$  ( $x = \text{direction Ox}$ )).

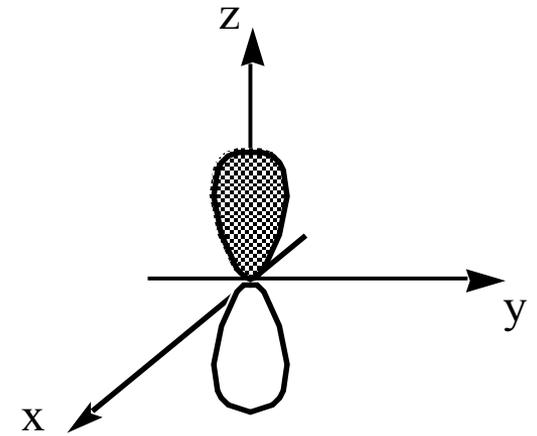
# Représentation des orbitales p



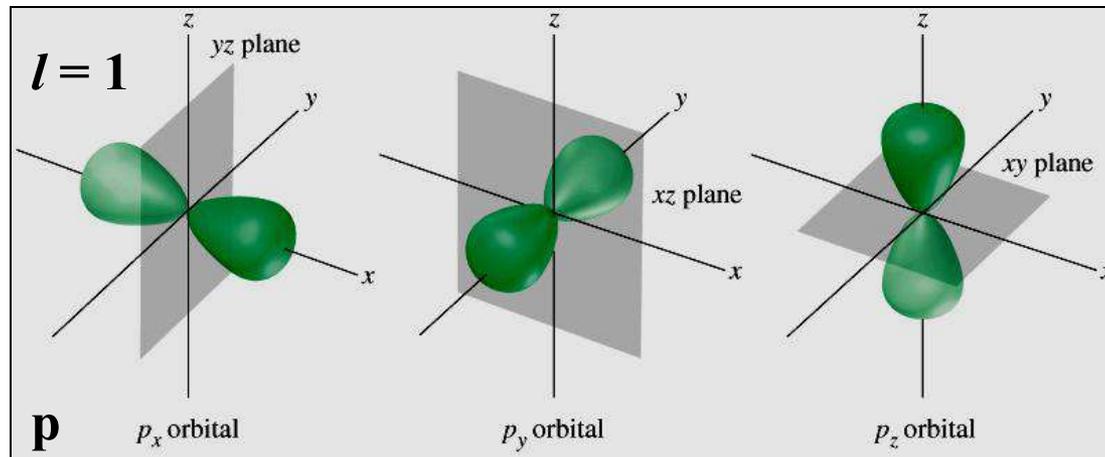
orbitale  $p_x$



orbitale  $p_y$

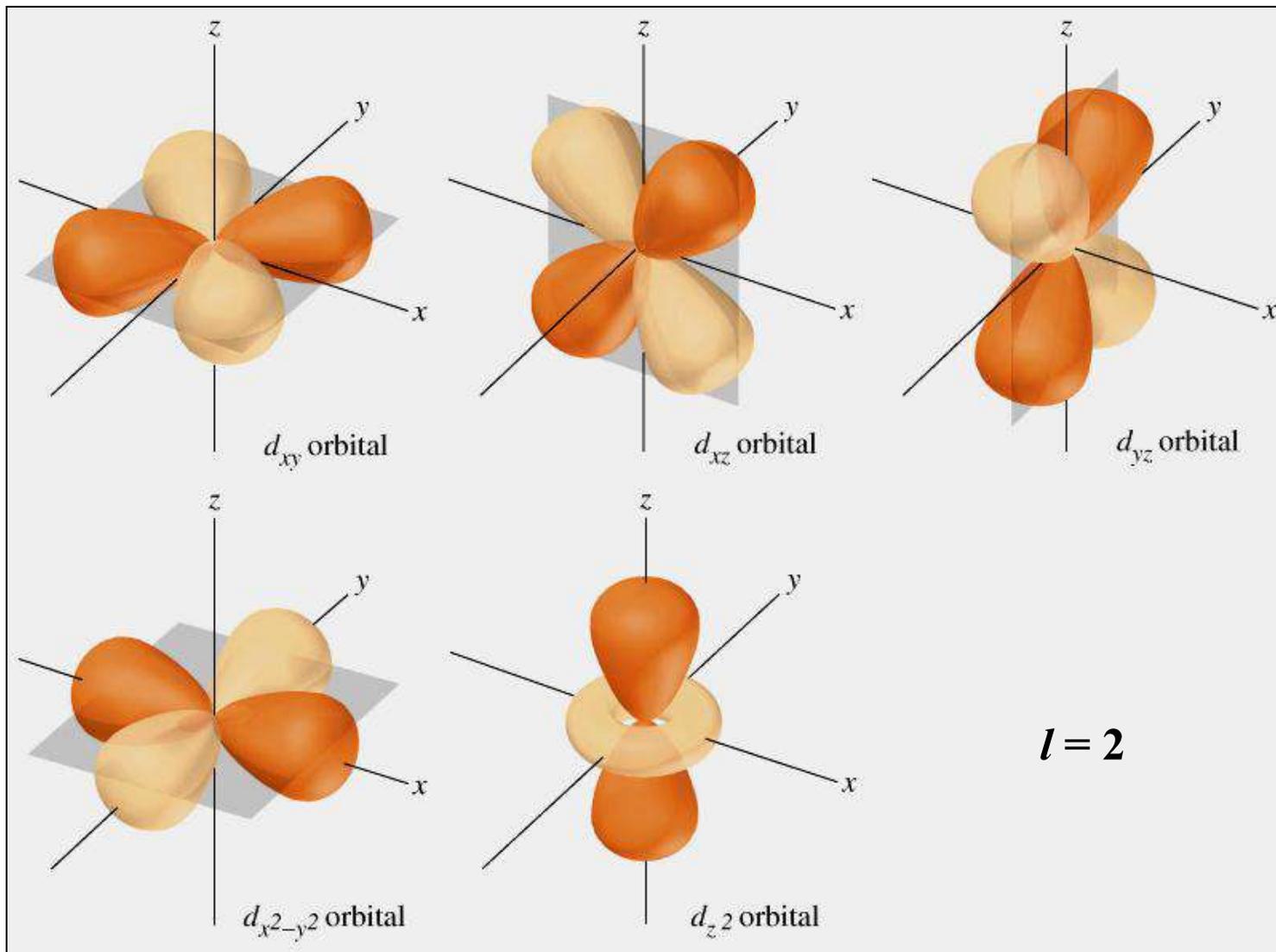


orbitale  $p_z$



# Représentation des orbitales d

Les 5 orbitales de type d ( $n \geq 3$  ;  $l = 2$  ;  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ) subissent le même traitement, et sont notées ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ )



## II Atomes à plusieurs électrons

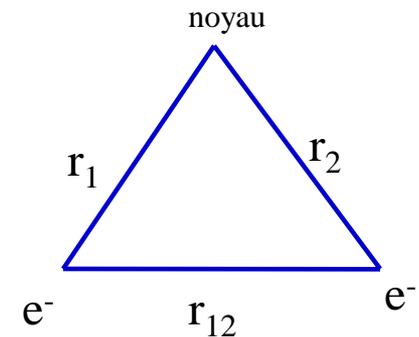
### II.1. Equation de Schrödinger

Le traitement de l'atome (ou l'ion) renfermant N électrons est beaucoup plus complexe que dans le cas de l'atome de l'hydrogène. En effet, dans l'expression de l'énergie potentielle du système, on aura des termes négatifs dus à l'**attraction du noyau-électrons** et d'autres termes positifs dus à la **répulsion des électrons**. C'est la présence de ces termes qui complique le problème.

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 à 3 charges est égale à :

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



L'énergie cinétique sera la somme des énergies cinétiques des 2 électrons :

$$E_c = \frac{1}{2m} (P_1^2 + P_2^2)$$

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

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  dans cette 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.

## Résolution approchée

La première hypothèse que nous avons 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**  $2-\sigma$  ( **$Z-\sigma$** ).

On appelle  **$\sigma$  constante d'écran**.

## Résolution approchée

Moyennant cette approximation, l'Hamiltonien s'écrit :

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

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

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

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

$$\hat{H}_2 = -\frac{\tilde{\hbar}^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2 - \sigma_1)}{r_2}$$

On a donc :

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

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

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

c'est-à-dire que la fonction d'onde  $\Psi(1,2)$  apparait 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 :

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

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.

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  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_N$

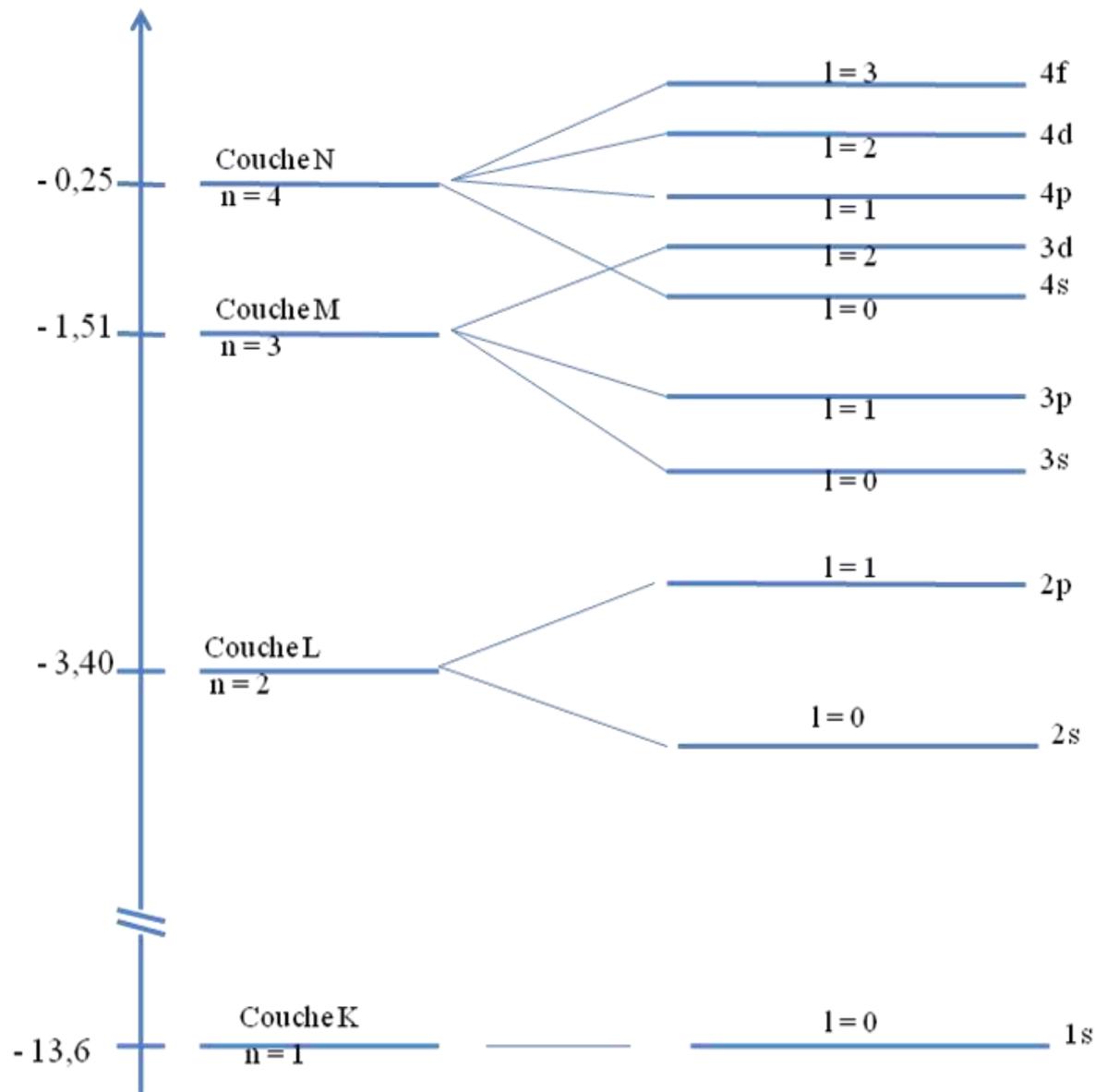
On peut même donner la valeur de l'énergie  $E_i$  du  $i^{\text{eme}}$  électron.

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

Dans l'approximation de Slater, l'énergie E d'un atome est égale à la somme des énergies des électrons des différents groupes d'électrons:

$$E = \sum n_i E_i$$

Les sous couches d'un même niveau n des atomes polyélectroniques auront des énergies différentes, d'où le diagramme énergétique suivant :  $E_{n,l} = E_i = -13,6 Z_i^{*2}/n^2 \text{ eV}$



## Constante d'écran

Un électron donné est normalement soumis au champ électrique du noyau de charge  $+Ze$ . En fait, cela n'est vrai que si cet électron est seul (cas d'un hydrogénoïde), sinon les autres électrons vont perturber (faire un écran) le champ électrique vu par l'électron. Les coefficients de Slater permettent d'obtenir le  $Z$  effectif. 
$$Z^* = Z - \sum \sigma_{ji}$$

La constante d'écran est calculée à l'aide des règles empiriques de **Slater**.

L'effet d'écran  $\sigma_j$  sur l'électron  $j$  est la somme des effets d'écran  $\sigma_j$  exercés sur l'électron  $j$  par tout autre électron  $i$ , en tenant compte de la situation de l'électron  $j$ .

Selon Slater les effets des autres électrons sont déterminés par les règles suivantes:

• Les électrons sont regroupés de la manière suivante : (1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d)....

➤ Chaque électron au même groupe que l'électron  $j$  exerce un effet d'écran.

sur un électron du type (ns np) par un électron situé :

à droite du groupe (ns np) 0 (nulle)

dans le même groupe 0,35

dans le groupe (n-1) 0,85

dans le groupe (n-2) 1,0

sur un électron situé en (nd) ou (nf)  
à droite du groupe (nd ou nf)      0 (nulle)  
dans le même groupe                    0,35  
dans le groupe (n-1)                    1,0  
dans le groupe (n-2)                    1,0

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

# *Configuration électronique des atomes*

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

Chaque orbitale atomique est définie par les 3 nombres quantiques (n,l,m), elle se représente par une case quantique □.

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	□ 1s
2 (L)	0 (s)	0	2s	□ □ □ □ 2s    2p
	1 (p)	-1	2p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>y</sub>	
	1	2p <sub>z</sub>		
3 (M)	0 (s)	0	3s	□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ 3s    3p            3d
	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>yz</sub>	
		0	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	
		1	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	
2		3d <sub>z<sup>2</sup></sub>		

# 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 de stabilité

Les électrons d'un atome à l'état fondamental occupent les niveaux de plus basse énergie, ce qui confère à l'atome une énergie totale minimale.

## 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)

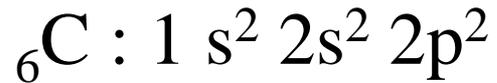
Une couche électronique de rang  $n$  comprend  **$n^2$  orbitales atomiques** et contient au maximum  **$2n^2$  électrons**. Ainsi, la capacité d'accueil maximale des sous couches  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$  et  $nf$  est **de 2, 6, 10 et 14** électrons, respectivement.

## Règle de Hund ou de la multiplicité maximale

Les électrons d'un atome occupent le maximum de cases quantiques d'une sous couche, sous forme d'électrons dits célibataires (donc à spin parallèles) avant de commencer la saturation.

L'état fondamental correspond à l'état de plus grande multiplicité M.

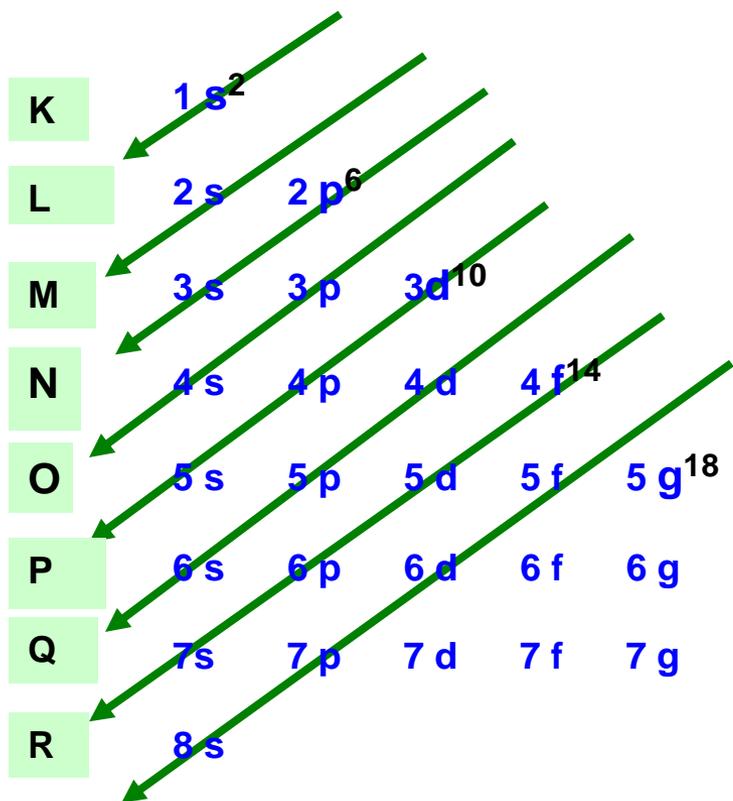
$$M = 2S + 1 \quad \text{avec} \quad S = \sum m_s$$





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.



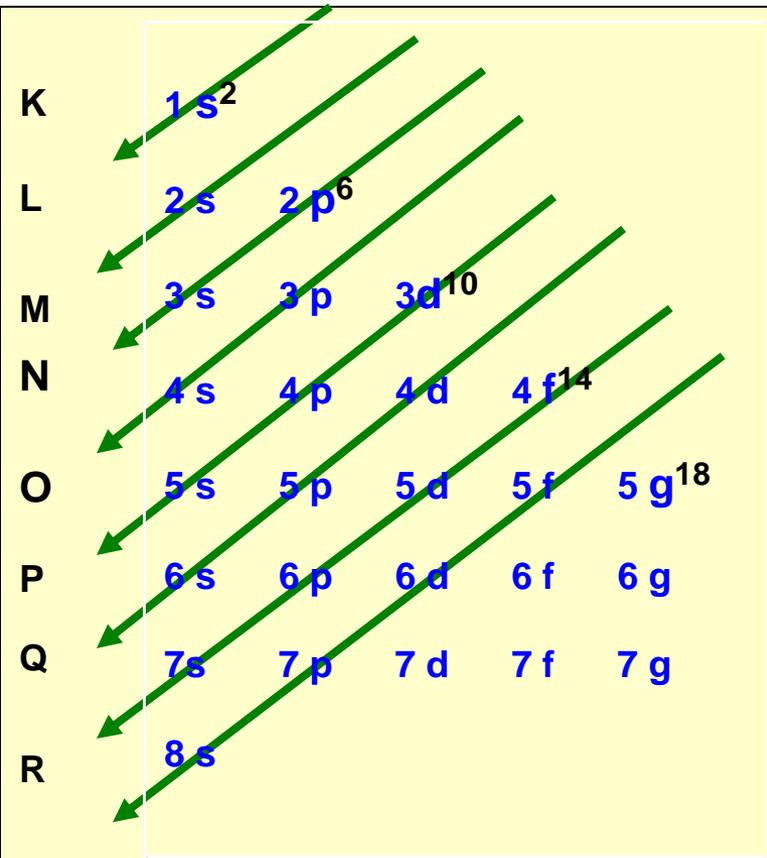
Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons qui peut contenir la sous-couche correspondante :

Exemple : Configuration électronique de l'élément  $Z = 37$ ;

Rubidium: Rb

Ordre de remplissage selon Klechkowski :

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



Soit une fois remis dans l'ordre

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

Ecriture simplifiée:

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

## • Exceptions de la règle de Klechkowski

C'est par exemple, le cas des atomes de configuration électronique de type  $(n-1) d^9 ns^2$  (Cu, Ag et Au) et  $(n-1) d^4 ns^2$  (Cr, Mo), qui se transforment respectivement en  $(n-1) d^{10} ns^1$  et  $(n-1) d^5 ns^1$  (un électron de la sous couche « **s** » transite vers la sous couche « **d** » pour la compléter à 5 ou à 10 électrons) : la configuration ainsi obtenue sera stable que la configuration prévue de Klechkowski.

### Exemples

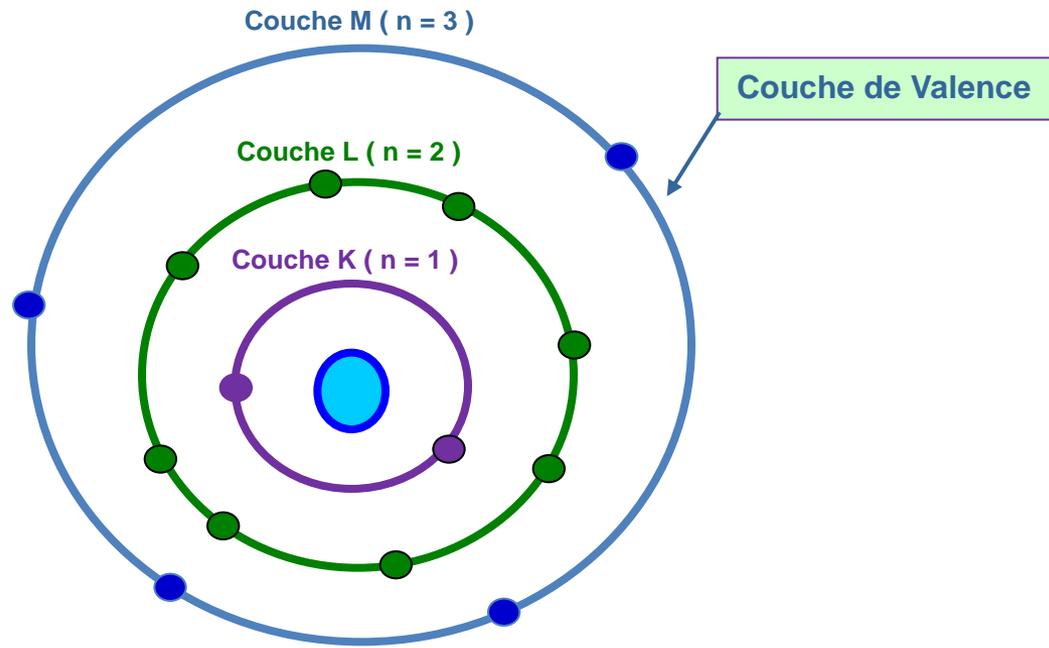
Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
$_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

## Électrons de valence

Ce sont les électrons de la couche la plus externe d'un atome donné. Pour un atome présentant une sous couche « d » ou « f » partiellement remplie, les électrons de valence sont ceux de la dernière couche et de la sous couche « d » ou « f ».

**Z = 14**

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



# Bon courage



## LIENS UTILES 🙌

### Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

