

### CHAPITRE III

## **MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME**

**Définitions et notions devant être acquises** : Effet photoélectrique -Photon - Longueur d'onde - Dualité onde-corpuscule -Electron-Volt (eV) - Relation de Louis de Broglie- Principe d'incertitude- Equation de Schrödinger- Probabilité de présence- Fonction d'onde- Fonction radiale et fonction angulaire- Densité radiale- Condition de normalisation- Nombres quantiques ( $n, l, m$ , et  $m_s$ )- Case quantique -Orbitales atomiques ( $s, p, d, f$ )- Structure électronique - Règle de Hund- Règle de Pauli- Règle de Klechkowski.

### **III. 1. Postulat de Louis de Broglie**

#### **Exercice III. 1. 1.**

1. Quelle est la dimension de la quantité :  $h/mv$  ?
2. Quelle est la longueur d'onde associée ?
  - à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;
  - à une balle dont la vitesse est de  $300\text{m.s}^{-1}$  et dont la masse est de 2g.
  - à un proton accéléré sous une différence de potentiel de 1 MV ( $10^6\text{V}$ ).

Données :      masse de l'électron :  $m_e = 9,109.10^{-31} \text{ kg}$   
                   masse du proton:  $m_p = 1,672 \times 10^{-27} \text{ kg}$   
                   constante de Planck :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

3. Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

### **III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg**

#### **Exercice III. 2. 1.**

Appliquer le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants :

1. Un électron se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1 \text{ Å}$ ). Calculer  $\Delta v$ .
2. Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1 \text{ m}$ ). Calculer  $\Delta v$ .

### **III. 3. Fonction d'onde**

#### **Exercice III. 3. 1.**

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères  $r$  et  $r + dr$ .
2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.
3. Quel est le rayon  $r$  de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?
4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon  $0,2 a_0$  et au-delà de cette sphère.

On donne :  $\int_0^r r^n e^{-r} dr = \frac{n!}{(n-1)!} \text{ avec } n \text{ entier } \geq 0$

### III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques

#### **Exercice III. 4. 1.**

1. En utilisant les relations entre les trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ , déterminer le nombre d'orbitales dans les trois premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Montrer que le nombre maximum d'électrons que peut contenir la couche de nombre quantique  $n$  est égale à  $2n^2$ .

3. Donner la désignation usuelle des orbitales suivantes :

#### **Exercice III. 4. 2.**

1. Énoncer les règles et principes qui permettent d'établir la structure électronique d'un atome.
2. Caractériser le type d'orbitale atomique pour chaque combinaison des nombres quantiques, et donner une représentation spatiale pour les orbitales  $s$  et  $p$ .
3. Justifier l'inversion énergétique des orbitales atomiques  $3d - 4s$ .

#### **Exercice III. 4. 3.**

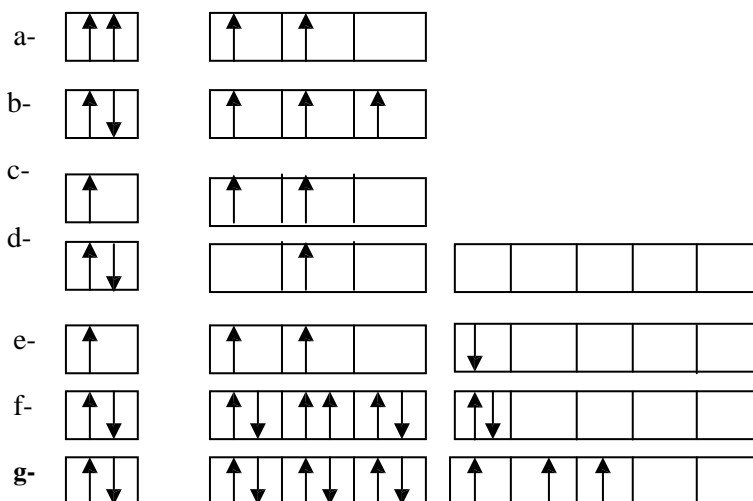
Soient les structures électroniques suivantes :

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^1$				
$1s^2$	$2s^2$	$2p^7$	$3s^2$				
$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$3s^1$				
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$2d^{10}$	$3s^2$			
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	$3f^6$	

Lesquelles parmi ces structures, celles qui sont à l'état fondamental, celles qui sont à l'état excité et celles qui sont inexactes.

**Exercice III. 4. 4.**

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.



**Exercice III. 4. 5.**

Quel est le nombre des électrons de valence du vanadium V ( $Z=23$ ) et du gallium Ga ( $Z=31$ ) ? Donner les quatre nombres quantiques de ces électrons de valence.

## CHAPITRE III : Exercices corrigés

### Modèle ondulatoire de l'atome

#### III. 1. Postulat de Louis de Broglie

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée «onde de Broglie». Elle est donnée par la relation :  $\lambda = h/mv$

#### Exercice III.1.

1. La constante de Planck  $h$  a la dimension d'un travail fois temps.

$$[\text{Travail}] = [\text{Force} \times \text{distance}] = F \times L$$

$$F = M \times a = MV/T$$

$$V = L/T$$

$$\Rightarrow [\text{Travail}] = MVL/T = ML^2T^{-2} \quad \text{Unité du travail} = \text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$$

$$\text{Donc } h (\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}) \Rightarrow \frac{h}{mv} \left( \frac{\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}}{\text{kg.m.s}^{-1}} \right) m$$

La quantité  $\frac{h}{mv}$  a la dimension d'une longueur.

$$2. E_{\text{cinétique}} = \frac{mv^2}{2} \quad \text{et} \quad \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2m.E_c)^{1/2}}$$

$$\text{Pour l'électron : } \frac{6.626 \times 10^{-34}}{[2(9.109 \times 10^{-31}).(5.416 \times 10^{19})]^{1/2}} = 0.1668 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.67 \text{ \AA}$$

électron  $\text{\AA}$  Pour l'électron, la longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

balle)  $\text{\AA}$  Pour la balle, la longueur d'onde associée est non observable. Il n'y a pas de signification physique à l'échelle macroscopique. Le postulat de Broglie n'est pas applicable dans ce cas.

proton  $\text{\AA}$  Pour le proton, la longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des problèmes nucléaires.

4. L'onde associée à l'électron sera stationnaire si après avoir effectué un tour, l'électron est dans un même état vibratoire.

Pour cela, il faudrait que la circonférence de la trajectoire soit égale à un nombre entier fois la longueur d'onde.

$$2 \cdot r = n \cdot \frac{nh}{mv} \Rightarrow mvr = n \frac{h}{2}$$

**Condition de quantification de Bohr.**

### III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de déterminer avec précision simultanément la position de la particule et sa quantité de mouvement (ou impulsion).

La relation d'incertitude obéit à la relation :  $p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2}$

$\Delta x$  est l'incertitude sur la position

$p_x$  l'incertitude sur la quantité de mouvement.

#### **Exercice III. 2. 1.**

Suivant une ligne droite, on a :

$$p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2} \Rightarrow \Delta v \geq \frac{h}{2 \cdot m \cdot \Delta x} \text{ et } \Delta x \geq \frac{h}{2 \cdot m \cdot \Delta v}$$

1. Pour l'électron :  $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  et  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot (9,109 \cdot 10^{-31}) \cdot 10^{-10}} = 1,16 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\Delta v \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse ( $\Delta v$ ) est très importante.

2. Pour la bille :  $x = 1 \text{ m}$  et  $m = 10 \text{ g} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$v \geq 1,05 \cdot 10^{-26} \text{ ms}^{-1}$  Cette incertitude est trop faible (non mesurable).

Le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

**Conclusion :** On ne peut mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

### III. 3. Fonction d'onde

#### Exercice III. 3. 1.

L'onde associée à un électron est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps. Elle est donnée par une fonction mathématique appelée fonction d'onde ou orbitale

: fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger  $H = E$

La fonction d'onde n'a pas de signification physique.

Par contre, la valeur en un point de son carré  $^2$  (ou du carré de son module  $^2$ , si c'est une fonction complexe) détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point.

La probabilité de présence en un point :  $| \psi |^2$

Dans un volume dv :  $dP = | \psi |^2 dv$

Le rapport  $dP/dv$  est appelé **densité de probabilité** de présence de l'électron au point considéré (ou **densité électronique**).

Dans une sphère  $dv = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = 4 \pi r^2 dr$

$$0 < \theta < \pi \quad 0 < \phi < 2\pi \quad 0 < r < r+dr$$

$$dPr = | \psi |^2 dv = 4 \pi r^2 | \psi |^2 dr$$

1. La probabilité de présence dans un espace limité par deux sphères de rayon  $r$  et  $r+dr$  :

$$P_r = \int_0^r \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_r^{r+dr} r^2 \frac{1}{4\pi a_0^3} dr$$

2. La probabilité de présence radiale:

$$dPr = | \psi_{1s} |^2 dv = 4\pi r^2 | \psi_{1s} |^2 dr$$

$$\text{La densité de probabilité radiale est } D_r = \frac{dPr}{dr} = 4\pi r^2 | \psi_{1s} |^2$$

$$\text{Avec } \psi_{1s} = \frac{N_{1s}}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}}, \text{ nous obtenons } D_r = 4\pi r^2 N_{1s}^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

3. Le rayon de la sphère sur laquelle la densité de probabilité est maximale, correspond à  $D'_r = \frac{dD_r}{dr} = 0$

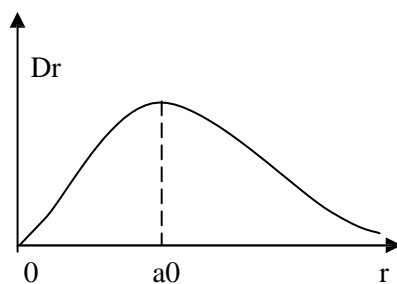
$$D'_r = \frac{dD_r}{dr} = 8\pi N_{1s}^2 r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$D'_r = 0$$

$$\Rightarrow r = 0 \Rightarrow D_0 = 0$$

$$\Rightarrow r = a_0 \Rightarrow D_{a_0} = 4\pi a_0^2 N_{1s}^2 e^{-2}$$

$$\Rightarrow r \rightarrow \infty \Rightarrow D \rightarrow 0$$



$D_r$  est maximale pour  $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  (rayon de l'atome de Bohr); car la dérivée s'annule et change de signe en ce point.



#### 4. A l'intérieur de la sphère de rayon $r = 0,2 a_0$

Le Calcul de  $N_{1s}$  est donné par les conditions de normalisation :

$$\int_0^{0,2a_0} |1s|^2 dv = 4 \pi N_{1s}^2 \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

$$\text{Or } \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{n!}{n-1} \Rightarrow N_{1s} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \Rightarrow 1s = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

La probabilité à l'intérieur de la sphère de rayon  $0,2 a_0$

$$P_{0,2a_0} = \int_0^{0,2a_0} |1s|^2 dv = \frac{4}{3} \pi \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{3} \pi \left( -\frac{a_0^2 r^2}{2} - \frac{a_0^2 r}{2} - \frac{a_0^2}{4} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{0,2a_0}$$

$$r = 0,2a_0 \Rightarrow P_{0,2a_0} = 0,008$$

Au delà de la sphère  $P = 1 - P_{0,2a_0} = 0,992$

### III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques :

#### Exercice III. 4. 1.

1. La fonction d'onde dépend de trois nombres quantiques  $n, l, m$ .

Sa désignation usuelle est  $n, l, m$

**n :** (nombre entier  $\geq 1$ ) : nombre quantique principal

Ce nombre, lié à la quantification de l'énergie, détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron.

Pour  $n = 1$ , nous avons la couche 1 ou couche appelée « K »

Pour  $n = 2$ , nous avons la couche 2 ou couche appelée « L »

Pour  $n = 3$ , nous avons la couche 3 ou couche appelée « M ».

**l :** nombre quantique secondaire ( $0 \leq l \leq n-1$ ).

Ce nombre détermine la forme générale de l'orbitale, c'est à dire de la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale).

Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en sous-couches.

Ce nombre quantique secondaire, lié à la quantification du moment cinétique orbital total, définit donc la sous couche.

Pour des raisons historiques, les valeurs  $l = 0, 1, 2$  et  $3$  sont désignées respectivement par les orbitales de type s, p, d et f.

**Exemple :**

Pour  $n=1, l=0$ , la fonction  $1, 0, m$  est appelée « orbitale 1s »

Pour  $n=2, l=1$ , la fonction  $2, 1, m$  est appelée « orbitale 2p »

Type d'orbitale	s	p	d	f
<b>l</b>	0	1	2	3

**m** : nombre quantique magnétique ( $-l \leq m \leq +l$ ).

Le nombre quantique magnétique est lié à la quantification de la projection suivant l'axe oz du vecteur moment cinétique orbital.

Ce nombre m détermine l'orientation d'une configuration spatiale par rapport à un axe défini par l'action d'un champ magnétique.

Il définit ainsi le nombre d'orbitales de même type.

Il peut prendre les valeurs de  $-l$  à  $+l$  :

$$m = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$$

**Exemple :**

$n=1 ; l=0 ; m=0$  une seule orbitale de type s : 1s

$n=2 ; l=0 ; m=0$  une seule orbitale de type s : 2s

$l=1 ; m=-1, 0, 1$  trois orbitales de type p : 2px, 2py, 2pz

Cependant ces trois nombres quantiques ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans l'atome.

En effet l'électron tourne autour de lui-même. Il est assimilé à un barreau aimanté, ayant un pôle nord et un pôle sud.

Ce mouvement est appelé « spin ». C'est le quatrième nombre quantique appelé « nombre quantique magnétique de spin » noté « **m<sub>s</sub>** » qui spécifie la direction du spin dans l'espace.

**m<sub>s</sub>** : nombre quantique magnétique de spins ( $m_s = \pm 1/2$ ) qui quantifie le moment cinétique propre à l'électron.

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>m</b>	<b>orbitale</b>
1	0	0	1,0,0 (1s)
2	0	0	2,0,0 (2s)
	1	-1	2,1,-1 (2px)
		0	2,1,0 (2py)
		1	2,1,1 (2pz)
3	0	0	3,0,0 (3s)
	1	-1	3,1,-1 (3px)
		0	3,1,0 (3py)
		1	3,1,1 (3pz)
	2	-2	3,2,-2 (3d)
		-1	3,2,-1 (3d)
		0	3,2,0 (3d)
		1	3,2,1 (3d)
		2	3,2,2 (3d)

Dans la couche  $n = 1$ , nous avons une orbitale atomique (O.A)  $\Rightarrow n^2 = 1$

Dans la couche  $n = 2$ , nous avons quatre orbitales atomiques  $\Rightarrow n^2 = 4$

Dans la couche  $n = 3$ , nous avons neuf orbitales atomiques  $\Rightarrow n^2 = 9$

**2.** Le nombre d'O.A pour chaque valeur de  $n$  (ou niveau) est de  $n^2$ .

Dans chaque orbitale, nous avons deux électrons au maximum. Donc le nombre d'électrons maximum que peut contenir la couche de nombre quantique est égal à  $2n^2$ . (Ceci n'est plus valable pour  $n > 4$ ).

**3.** La fonction d'onde (ou orbitale) est déterminée par trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ .

3,0,0	$n, l, m$	$n = 3, l = 0$ (orbitale s) et $m = 0$	orbitale 3s
3,2,0	$n, l, m$	$n = 3, l = 2$ (orbitale d) et $m = 0$	orbitale 3d
2,1,-1	$n, l, m$	$n = 2, l = 1$ (orbitale p) et $m = -1$	orbitale 2p

### **Exercice III. 4. 2.**

1. Les règles de remplissage électronique sont :

- Règle de stabilité : les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
- Règle de Pauli : principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
- Règle de Hund : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.
- Règle de Klechkowski : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant.

Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de  $n$  se remplit la première.

#### **Exemple :**

Pour l'orbitale 2p ;  $(n + l) = 2 + 1 = 3$

Pour l'orbitale 3s ;  $(n + l) = 3 + 0 = 3$

Dans ce cas, l'orbitale 2p se remplit avant l'orbitale 3s.

#### **Règle de Klechkowski**

Valeur de l Sous couche Couche n		0 s	1 p	2 d	3 f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

L'ordre de remplissage en fonction de l'énergie croissante: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s.....

La règle de Klechkowski est aussi appelée « règles des diagonales » : l'ordre de remplissage est celui qu'indiquent les flèches en commençant par le haut.

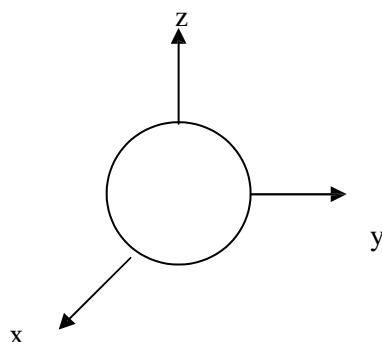
## **2. Orbitale de type s**

Lorsque  $l = 0$ , nous sommes en présence d'une orbitale type s.

Il y a une seule orbitale puisqu'il n'y a qu'une valeur possible de  $m$  ( $m = 0$ ) et aucune orientation préférentielle.

L'orbitale s est donc une sphère centrée sur le noyau.

Le rayon de la sphère dépend du nombre quantique  $n$  et augmente avec ce dernier.



Représentation spatiale de l'orbitale de type s

### **Les orbitales de type p :**

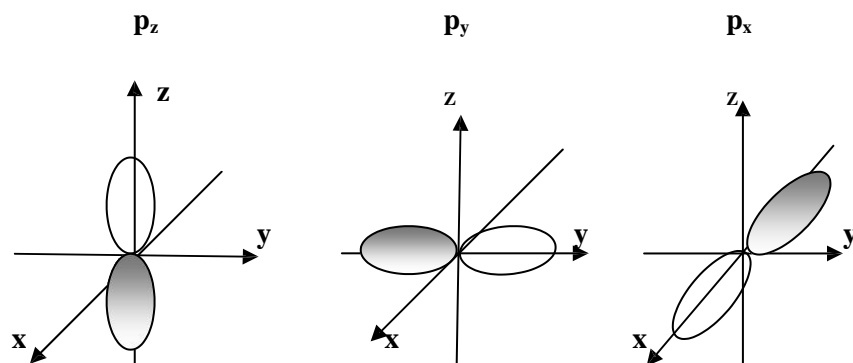
Lorsque  $l = 1$ , nous sommes en présence d'orbitales de type p.

Il y a trois orbitales puisqu'il y a trois valeurs possibles de  $m$  ( $m = -1, 0, +1$ ).

Les orbitales p n'ont plus une symétrie sphérique.

Les figures ci-dessous présentent les vues perspectives de ces orbitales selon les trois directions x, y, et z de l'espace.

Ces orbitales ont des symétries axiales.



3. Au cours du remplissage, l'orbitale 4s se remplit avant celle des 3d car son énergie est plus faible.

D'après la règle de Klechkowski, nous avons :

$$3d : (n + l) = (3+2)=5$$

$$4s : (n + l) = (4+0)=4$$

L'orbitale 4s a la plus petite valeur de  $(n+l)$ . Elle se remplit la première.

#### **Exercice III. 4. 3.**

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^1$	Etat fondamental
$1s^2$	$2s^2$	$2p^7$	$3s^2$	Etat inexacte (6 électrons au maximum sur p)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$3s^1$	Etat excité
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$2d^{10}$	$3s^2$ Etat inexacte (pas d'orbitale d pour $n=2$ )
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$ $3d^{10}$ $3f^6$ Etat inexacte (pas d'orbitale f pour $n=3$ )

#### **Exercice III. 4. 4.**

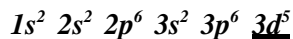
- Etat inexacte : il faut que les deux spins soit opposés (règle de Pauli).
- Etat fondamental
- Etat excité
- Etat fondamental
- Etat excité
- Etat inexacte. La règle de Hund et le principe de Pauli ne sont pas respectés (voir exercice III. 4. 2)
- Etat fondamental

### **Exercice III. 4. 5.**

**V (Z=23)**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $4s^2 3d^3$  d'après la règle de Klechkowski

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $3d^3 4s^2$  d'après la disposition spatiale

**Remarque :** *En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure serait la suivante :*



*Cette structure est inexacte.*

*Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante.*

*Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur à celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau (4s) devient supérieur au niveau 3d.*

Pour les éléments de transition, les électrons de valence occupent la dernière couche et la sous couche **d** en cours de remplissage.

Pour le vanadium, il y a cinq électrons de valence (de type s et de type d)

3d correspond à  $n = 3$ ,  $l = 2$   $m = -2, -1, 0, 1, 2$   $m_s = +1/2$

4s correspond à  $n = 4$   $l = 0$   $m = 0$   $m_s = \pm 1/2$

**Ga (Z = 31)**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$   $4s^2 4p^1$

Trois électrons de valence (type s et type p)

4s correspond à  $n = 4$ ,  $l = 0$   $m = 0$   $m_s = \pm 1/2$

4p correspond à  $n = 4$ ,  $l = 1$   $m = -1, 0, 1$   $m_s = +1/2$