

# Chapitre 1

# Le modèle quantique de l'atome

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

# Chapitre 1.

## Le modèle quantique de l'atome

- I. Les limites du modèle de Bohr
- II. Le modèle de Schrödinger
- III. Représentation des orbitales atomiques (OA)

# I) Les limites du modèle de Bohr

- Contradiction avec la mécanique classique
- N'explique pas toutes les raies des spectres d'émission des atomes polyélectroniques
- Incompatibilité avec un principe naturel fondamental (principe d'incertitude d'Heisenberg (Heisenberg, prix Nobel de physique 1932)) qui obligea les scientifiques à abandonner l'idée de trajectoire pour un électron.

Principe d'incertitude d'Heisenberg : pour une particule de masse très faible, il n'est pas possible de déterminer simultanément et avec précision, sa position et sa vitesse.

La mécanique quantique va se substituer à la mécanique classique en définissant l'électron par son énergie et sa probabilité de présence en un point de l'espace au sein d'un nuage électronique.

Description probabiliste : ce modèle n'autorise plus la schématisation de l'atome

## II) Le modèle de Schrödinger



Prix Nobel de  
physique (1933)

Equation de Schrödinger (1926) : relation fondamentale de la mécanique quantique, adaptée aux particules de masse très faible.

$$\hat{H}(\Psi) = E \cdot \Psi$$

$\hat{H}$  : opérateur hamiltonien

$\Psi$  : fonction d'onde décrivant l'électron

$E$  : énergie de l'électron

II.1) Energies propres et fonctions propres

II.2) Energies propres et doublet quantique ( $n, \ell$ )

II.3) Orbitales atomiques et triplet quantique ( $n, \ell, m$ )

II.4) Le quadruplet quantique ( $n, \ell, m, m_s$ )

## II.1) Energies propres et fonctions propres

$$\hat{H}(\Psi) = E \cdot \Psi$$

$\hat{H}$  : opérateur hamiltonien

$\Psi$  : fonction d'onde décrivant l'électron

$E$  : énergie de l'électron

La résolution permet d'obtenir les valeurs d'énergie accessibles à l'électron et les fonctions mathématiques pouvant régir le comportement de l'électron.

L'équation de Schrödinger n'a de solutions que pour certaines valeurs d'énergie (→ **énergie quantifiée**) appelées **énergies propres**.

Les fonctions associées, appelées fonctions propres ou **orbitales atomiques (OA)**, permettent d'accéder à la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace (mais pas à sa position exacte).

Pour une valeur d'énergie propre, il est possible d'avoir plusieurs fonctions propres qui vérifient l'équation de Schrödinger → on parle de fonctions propres dégénérées ou d'**OA dégénérées**.

## II.2) Energies propres et doublet quantique ( $n, \ell$ )

$E(n, \ell)$  : les énergies propres dépendent de 2 nombres quantiques

«  $n$  » : nombre quantique principal       $n \in \mathbb{N}^*$        $n > 0$

«  $\ell$  » : nombre quantique secondaire       $\ell \in \mathbb{N}$        $0 \leq \ell \leq (n - 1)$

Le doublet  $(n, \ell)$  définit une valeur d'énergie associée à une **sous-couche**

nomenclature des sous-couches :  
valeur de  $n$  suivie d'une lettre  
associée à la valeur de  $\ell$ .

valeur de $\ell$	0	1	2	3
lettre associée	s	p	d	f
Sous-couche de type	ns	np	nd	nf

## II.2) Energies propres et doublet quantique ( $n, \ell$ )

### Exemples de sous-couches

$n > 0$	$0 \leq \ell \leq (n - 1)$	Sous-couche	$E_{n,\ell}$
1	0	1s	$E_{1,0}$
2	{ 0 1	2s	$E_{2,0}$
		2p	$E_{2,1}$
3	{ 0 1 2	3s	$E_{3,0}$
		3p	$E_{3,1}$
		3d	$E_{3,2}$

## II.3) Orbitales atomiques et triplet quantique ( $n, \ell, m$ )

Les orbitales atomiques (fonctions propres) dépendent de 3 nombres quantiques :

«  $n$  » : *nombre quantique principal*

$$n \in \mathbb{N}^*$$

$$n > 0$$

«  $\ell$  » : *nombre quantique secondaire*

$$\ell \in \mathbb{N}$$

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

«  $m$  » : *nombre quantique magnétique*

$$m \in \mathbb{Z}$$

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

Le triplet ( $n, \ell, m$ ) définit une orbitale atomique



## II.3) Orbitales atomiques et triplet quantique (n, $\ell$ , m)

### Exemples d'OA

$n > 0$	$0 \leq \ell \leq (n-1)$	Sous-couche	$E_{n,\ell}$	$-\ell \leq m \leq +\ell$	OA
1	0	1s	$E_{1,0}$	0	1s
2	0	2s	$E_{2,0}$	0	2s
	1	2p	$E_{2,1}$	-1, 0, +1	2p <sub>-1</sub> , 2p <sub>0</sub> , 2p <sub>1</sub> (3 OA dégénérées)
3	0	3s	$E_{3,0}$	0	3s
	1	3p	$E_{3,1}$	-1, 0, +1	3p <sub>-1</sub> , 3p <sub>0</sub> , 3p <sub>1</sub> (3 OA dégénérées)
	2	3d	$E_{3,2}$	-2, -1, 0, +1, +2	3d <sub>-2</sub> , 3d <sub>-1</sub> , 3d <sub>0</sub> , 3d <sub>1</sub> , 3d <sub>2</sub> (5 OA dégénérées)

## II.4) Le quadruplet quantique ( $n, \ell, m, m_S$ )

$(n, \ell)$  caractérise une sous-couche (un niveau d'énergie)

$(n, \ell, m)$  caractérise une OA dont on peut déduire la probabilité de présence de l'électron.

Un 4<sup>ème</sup> et dernier nombre quantique rend compte des propriétés magnétiques de l'électron.

L'électron possède un mouvement de révolution sur lui-même appelé « spin »

$$s = 1/2$$

Le sens de rotation est caractérisé par le « moment magnétique de spin »

$$m_S = + 1/2 \text{ ou } - 1/2$$

$m_S$  (4<sup>ème</sup> nombre quantique) : nombre quantique (magnétique) de spin

L'état de tout électron est défini par la donnée du quadruplet  $(n, \ell, m, m_S)$

# III) Représentation des orbitales atomiques (OA)

Il est intéressant pour comprendre ultérieurement comment les atomes s'unissent de connaître « la forme » des OA.



Représentation des densités de probabilité de présence d'un électron à un niveau d'énergie donné.

III.1) OA de type ns

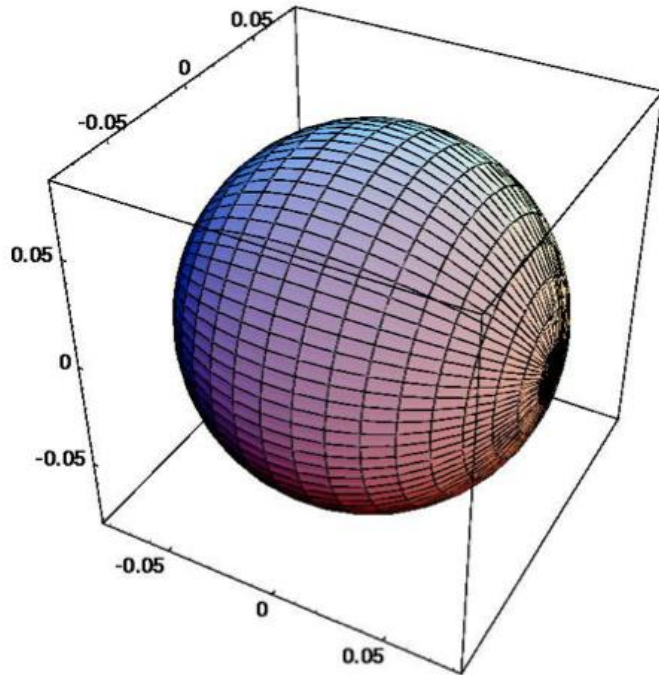
III.2) OA de type np

III.3) OA de type nd

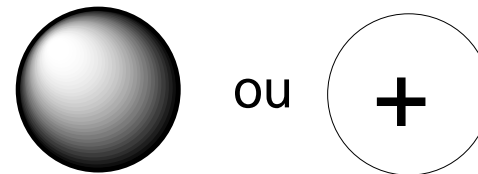
« n » ne va préciser que le volume global de l'OA, «  $\ell$  » sa forme, « m » son orientation

# III.1) Orbitales atomiques (OA) de type ns

Courbe d'isodensité :



Représentation d'une OA de type ns



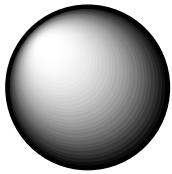
La fonction propre est positive

### III.1) Orbitales atomiques (OA) de type ns

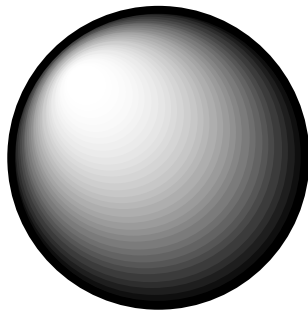
#### Rayon des orbitales ns

Le rayon de l'OA est la distance électron – noyau la plus PROBABLE.

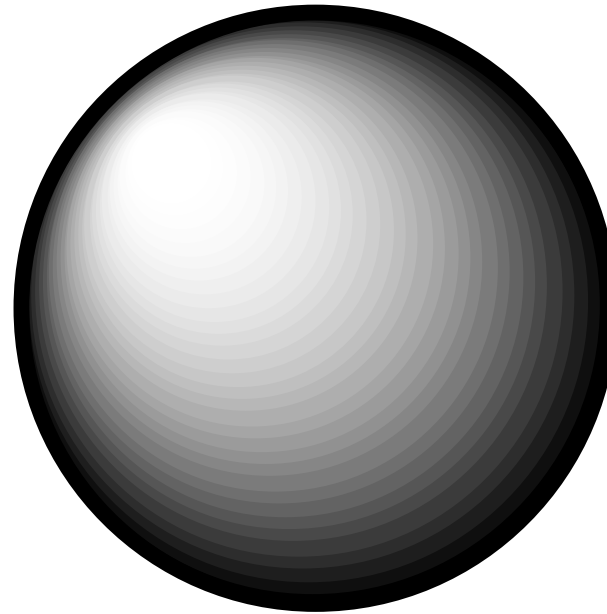
Le rayon augmente quand n augmente.



Orbitale 1s



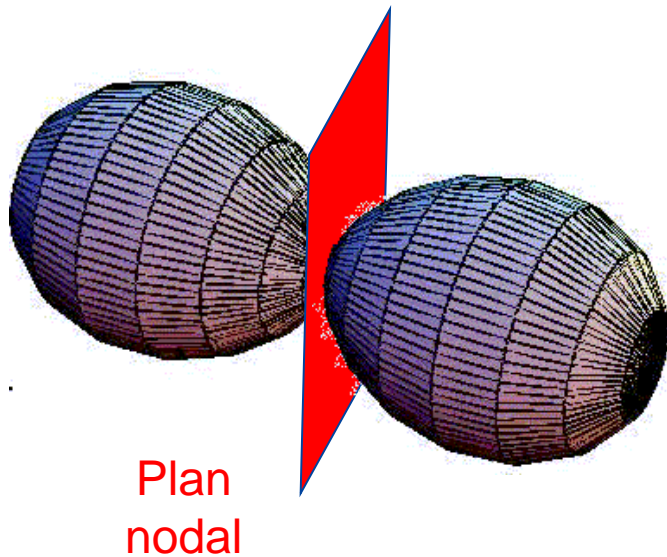
Orbitale 2s



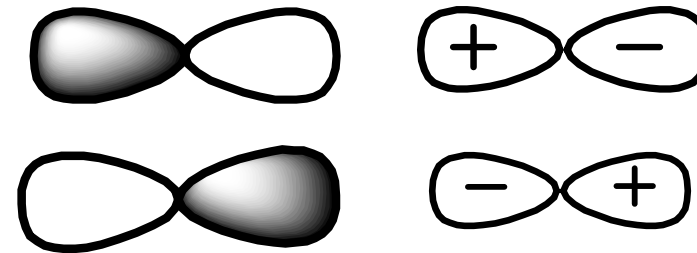
Orbitale 3s

## III.2) Orbitales atomiques (OA) de type np

Courbe d'isodensité :



Représentation d'une OA de type np



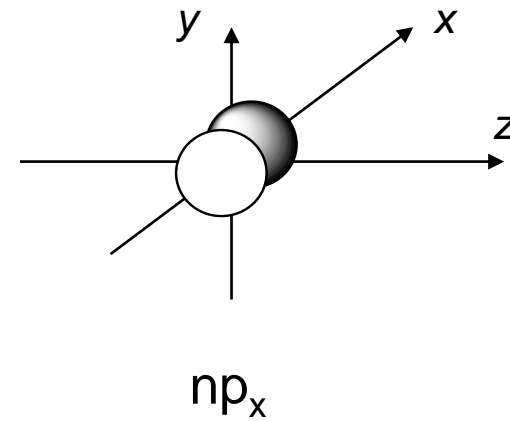
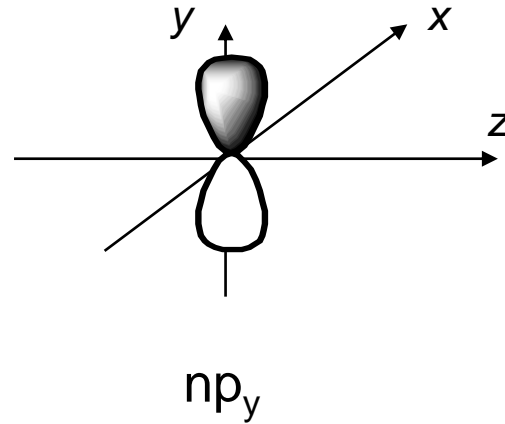
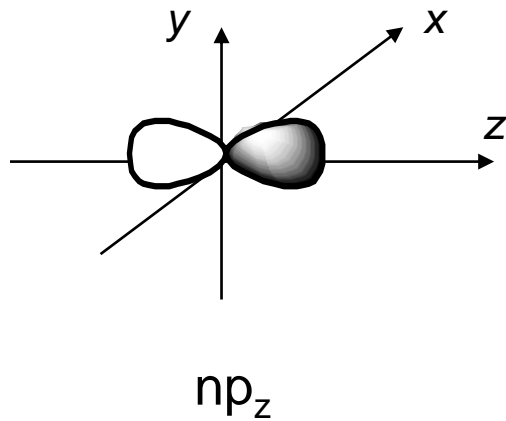
La fonction propre est de signe opposée des deux côtés du plan nodal

Là encore, la *taille* des orbitales augmente quand n augmente.

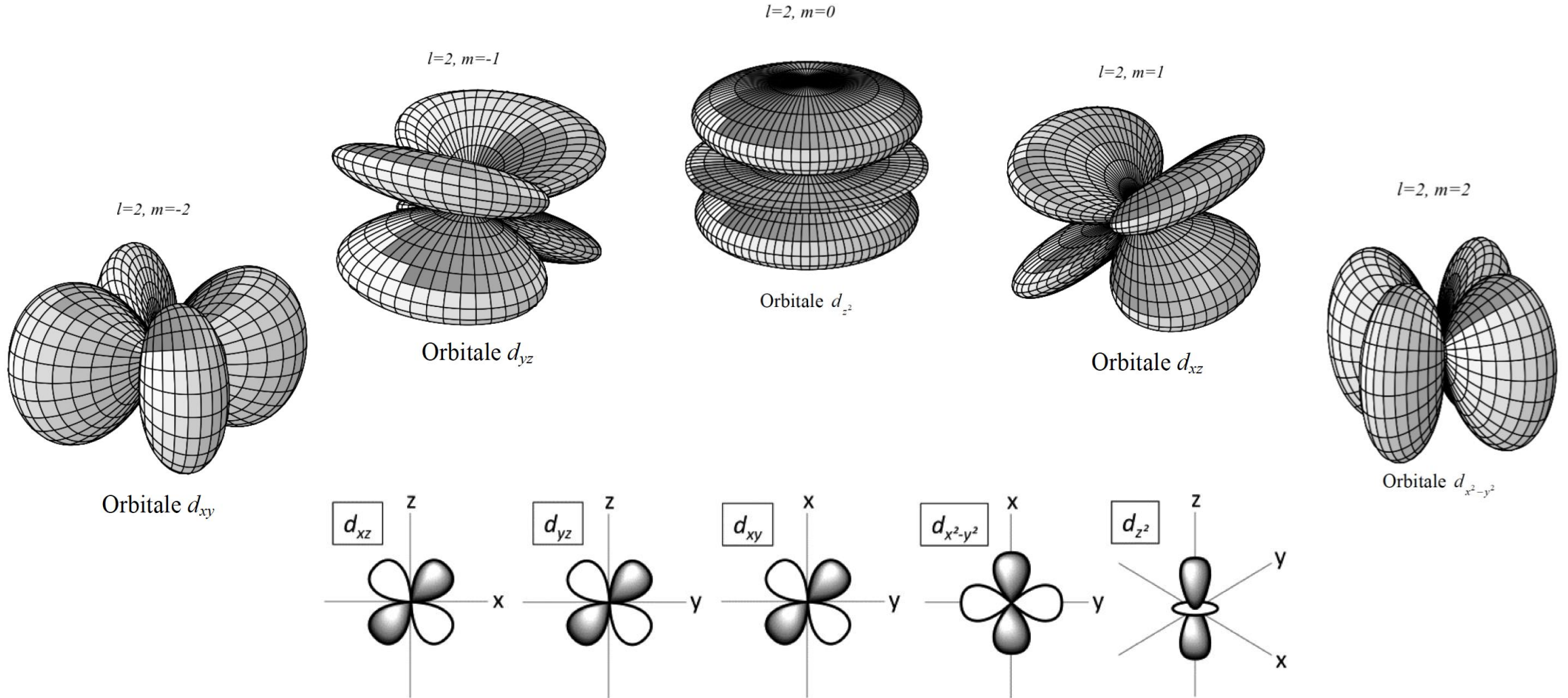
### III.2) Orbitales atomiques (OA) de type np

Sous-couche np :  $\ell = 1$

Sous-couche np :  $m = -1, 0, +1 \rightarrow 3$  OA dégénérées (  $np_{-1}$ ,  $np_0$ ,  $np_1$  )



# III.3) Orbitales atomiques (OA) de type nd





# L'essentiel

La mécanique quantique prouve que l'état probabiliste d'un électron est caractérisé par 4 nombres quantiques :

«  $n$  » : *nombre quantique principal*

$$n \in \mathbb{N}^*$$

$$n > 0$$

«  $\ell$  » : *nombre quantique secondaire*

$$\ell \in \mathbb{N}$$

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

«  $m$  » : *nombre quantique magnétique*

$$m \in \mathbb{Z}$$

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

«  $m_s$  » : *nombre quantique (magnétique) de spin*

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

$n, \ell \rightarrow$  sous-couche

énergie de l'électron

$n, \ell, m \rightarrow$  OA

fonction qui décrit l'électron :  $OA = f(n, \ell, m)$

permet d'accéder à la probabilité de présence de l'électron

$n, \ell, m, m_s \rightarrow$

caractérise complètement l'électron.

# L'essentiel

$$0 \leq \ell \leq n-1$$

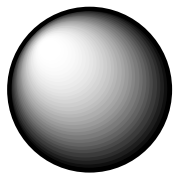
$\ell$	0	1	2	3
Sous-couche de type	ns	np	nd	nf

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

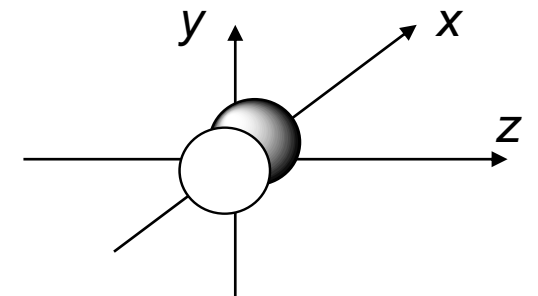
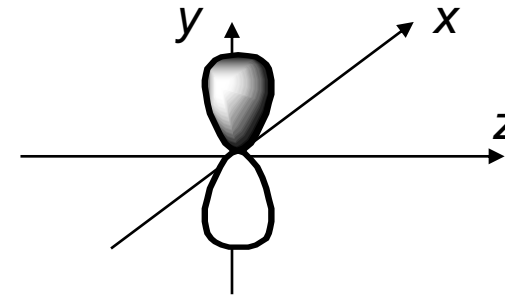
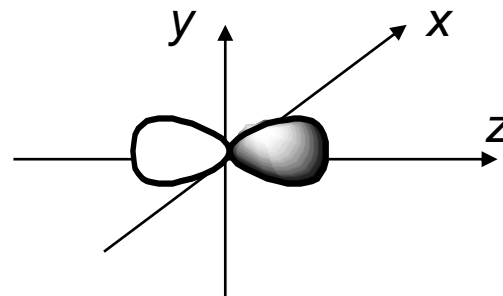
nb OA dégénérées	1	3	5	7
------------------	---	---	---	---

Représentation des OA : densité de probabilité de présence de l'électron

« n » ne va préciser que le volume global de l'OA, «  $\ell$  » sa forme, « m » son orientation



OA ns



3 OA OA np dégénérées

# Exercices

**Exercice 1.** Quelle(s) proposition(s) est(sont) vraies ?

- A. Un couple  $(n, \ell)$  caractérise une orbitale atomique
- B. A une valeur de  $\ell = 1$  correspondent des orbitales atomiques de type d
- C. Le nombre quantique de spin (ou moment magnétique de spin)  $m_s$  peut-être égale à 0.
- D. Pour une OA 3d, un nombre quantique magnétique  $m$  égal à 3 est possible
- E. Le nombre d'orbitales atomiques dégénérées d'une sous-couche de type donné vaut  $(2\ell + 1)$
- F. Le nombre quantique principal d'une OA de type  $f$  peut être 3.

**Exercice 2.** Parmi les triplets de nombres quantiques  $(n, \ell, m)$  suivants, déterminer celui (ceux) qui est (sont) possible(s)

- A.  $(2, 1, -2)$
- B.  $(3, 2, -1)$
- C.  $(3, 0, 0)$
- D.  $(2, 2, -1)$
- E.  $(0, 0, 0)$

# Exercices (correction)

## **Exercice 1.** D et E

Pour D.

Sous-couche d donc  $\ell = 2$  ; les valeurs accessibles pour m sont alors -2, -1, 0, 1 et 2

Pour E.

Le nombre d'orbitales atomiques dégénérées d'une sous-couche de type donné donc pour  $\ell$  donné est le nombre de valeurs accessibles à m donc  $(2\ell + 1)$

Pour F.

$\ell = 3$  pour une OA de type f or  $\ell < n$  donc n peut prendre n'importe quelle valeur entière à partir de 4

## **Exercice 2.** B (OA 3d<sub>-1</sub>) et C (OA 3s)

# Mentions légales

---

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.