

ATOMISTIQUE

Structure Electronique de l'atome

Objectifs:

- Connaitre le modèle atomique de Bohr
- Connaitre les 4 nombres quantiques
- Avoir des notions sur les fonctions d'ondes
- Savoir déterminer la configuration électronique des atomes légers
- Associer la configuration électronique et classification

I. Composants de l'atomes

- Premiers modèles atomique
 - Perrin: électrons Rutherford: noyau atomique
 - **Z électrons**
Charge $e = -1,6 \cdot 10^{-19} C$ | Masse = $9,110 \cdot 10^{-31} kg$
 - **Noyaux**
 - Z protons
Charge $e = -1,6 \cdot 10^{-19} C$ | Masse = $1,6724 \cdot 10^{-27} kg$
 - N neutrons
Charge = 0 | Masse = $1,6747 \cdot 10^{-27} kg$
 - A nucléides (avec $A = Z + N$)
- Limites des premiers modèles atomiques
 - Stabilité des atomes
 - Emission de rayonnements
 - Raies spectrale (ex: H)
 $Ry = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$
 - Rydberg , n et m entier : $\mu = R_y c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$

II. Modèles atomique de Bohr

- Postulats de Bohr
 - **L'énergie de l'électron (H) est quantifié**
 - **Chaque énergie correspond à une orbite circulaire stable**
 - **Un changement d'énergie** s'effectue par **saut** d'une orbite à une autre appelé **transition**
 - **La fréquence du rayonnement émis ou absorbé est** $h\nu = \Delta E$
 - Il y a une **correspondance** entre nouvelle mécanique (**quantique**) et mécanique **classique** quand le **nombre quantique devient très grand**.

- Mécanique de l'électron:

$$F = \frac{e^2}{(4\pi \epsilon_0 r^2)} = \frac{(mv^2)}{r} \quad E_c = \frac{1}{2}(mv^2) = \frac{e^2}{(8\pi \epsilon_0 r)}$$

$$E_p = \frac{-e^2}{(4\pi \epsilon_0 r)} \quad E = E_c + E_p = \frac{-e^2}{(8\pi \epsilon_0 r)}$$

$$\text{Quantification: } E = \frac{-hcR_y}{n^2}$$

ATOMISTIQUE

- **Correspondance** : quantification du **moment cinétique (L= r vec p)**

$$mvr = n \frac{h}{(2\pi)} = n\hbar \quad \text{avec} \quad \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{(8\pi\epsilon_0 r)} \quad \text{on obtient}$$

$$V = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 \hbar n)} = \frac{V_1}{n} \quad r = n^2 \frac{(4\pi\epsilon_0 \hbar^2)}{me^2} = n^2 r_1$$

- Calcul de l'énergie

$$R = n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar \frac{^2}{me^2} \quad \text{et} \quad E = \frac{-e^2}{(8\pi\epsilon_0 r)}$$

$$E = \frac{-me^4}{(8\epsilon_0^2 h^2 n^2)} = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{soit} \quad R_y = \frac{me^4}{(8\epsilon_0^2 ch^3)} = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$$

- Valeurs numériques

- $E_1 = -2,28 \cdot 10^{-18} \text{ Joule}$
- $r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} m$

- Etat fondamental, états excités

- $n = 1$ = minimum d'énergie: état stable, fondamental
- $n > 1$: états excités
- $n \rightarrow \infty$: ionisation

- **Equilibre thermique: Loi de Boltzman**

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\left[\frac{-E_i - E_j}{kT}\right]}$$

$$\text{avec} \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad ; \quad T = 293^\circ\text{K}$$

- Seul le niveau fondamental est peuplé à l'équilibre thermique

- Etats fondamental et excités, transitions

- Atome de Bohr: $\Delta E = h\nu$
- Transition: Absorption, Emission spontanée, Emission stimulée (si il y a plus d'électron excité: phénomène d'inversions des populations)

III. Modèle quantique de l'atome

1. Limites du modèle de Bohr

- Modèle de Bohr: H, He+, Li++, Hydrogénoïde

Si plusieurs électrons sont présent, impossibilité de déterminer leurs interaction électriques

A montré que les lois de la mécanique classique ne sont plus applicables au niveau atomique

- **Développement de la Mécanique Quantique.**

ATOMISTIQUE

2. Dualité onde - corpuscule

- Relation particule en mouvement – onde électromagnétique
- Relation de De Broglie:

- $mc = \frac{h}{\lambda}$

- Relation vraie pour toute particules: on lui associe une longueur d'onde de λ lié à sa quantité de mouvement $p=mv$ par la relation

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

- Application à l'électron dans le modèle de Bohr:

- Moment cinétique : $mvr = \frac{nh}{(2\pi)} = n\hbar$

- Relation de De Broglie: $mv = \frac{h}{\lambda}$

- $2\pi r = n\lambda$

L'onde associée est stationnaire sur une orbite stable: le périmètre vaut $n \times$ longueur d'onde, donc même **phase**.

3. Equation de Schrodinger

- Mécanique classique: électrons (particules) décrits comme des masses ponctuelles sur une trajectoire.
- Mécanique quantique: électrons décrits par une fonction d'onde Ψ dont le carré Ψ^2 représente la densité de probabilité de présence

$$dP = \Psi^2 dV$$

Intégration sur tout l'espace = normalisation de $\Psi : \int_{\text{espace}} dP = 1$ = On est sûr de trouver un électron

- Ψ est déterminé par la résolution de l'équation

$$H\Psi = E\Psi$$

H est un opérateur (hamiltonien) qui agit sur Ψ et la transforme en autre fonction

E est l'énergie (scalaire) de l'électron ???

- Résoudre cette équation permet de connaître l'ensemble des énergies E et des fonctions d'ondes possibles de tout système subatomique, tel qu'un électron dans un atome
Cette équation est la base de la mécanique quantique

4. Energies et fonctions propres de l'électron de l'atome d'hydrogène

- Equation appliquée à l'électron de l'atome d'hydrogène

Energie propre: $E_n = \frac{-13,6}{n^2} eV$

Fonction propres: leur expression analytique fait apparaître 3 nombres quantiques n, l, m

Dans l'atome de Bohr, les rayons des orbites sont circulaires, en mécanique quantique, les positions ne sont pas toutes circulaires.

ATOMISTIQUE

5. Nombres quantiques

- **Principal n**
 - Entier Positif : 1,2,3...
 - **Secondaire (azimuthal) l**
 - Entier, positif ou nul : $0 \leq l < n$
 - **Magnétique m**
 - Entier relatif : $-l \leq m \leq +l$
-
- n est associé à l'énergie de l'électron E
 - l est associé à son moment cinétique avec L (orbital)
$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$
 - m est associé à l'orientation de L
 - La projection de L dans une orientation donnée possède $2l + 1$ valeurs = $m \hbar$
 - L'énergie de l'électron dépend de **n et de l**
 - Dans un champs magnétique,
 - L'énergie dépend aussi de m
 - Chaque niveau d'énergie est
 - déterminé par [n,l]
 - possède [2l+1] sous niveau (dégénéré si B=0)

6. Description des fonctions propres de H

- Fonctions 1s (n=1, l=0, m=0)
Radiale: la fonction d'onde ne dépend que de r, la distance au noyau

$$\Psi_{1s} = \frac{2}{\sqrt{4\pi a_0^3}} e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)}$$

- $a_0 = 53 \text{ pm}$: rayon de Bohr
- Densité de probabilité de présence de l'électron

$$\frac{dP}{dr} = \Psi^2 4\pi r^2 = 4 \frac{r^2}{a_0^3} e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}$$

- Si $r=0$, $\Psi = 0$: il n'y a pas d'électron sur le noyau.
- Fonction 1s: (n=1, l=0, m= 0) Probabilité de présence de l'électron maximale à a_0
- Fonction 2p (n=2, l=1, m= -1, 0, +1): 3 fonctions orthogonales
- Convention de couleurs des orbitales atomiques: jaune si $\Psi > 0$, bleu si $\Psi < 0$

ATOMISTIQUE

IV. Configuration électronique des atomes à plusieurs e-

1. Le spin de l'électron

- Electron:
 - particule de masse m et de charge e
 - possède un moment cinétique et un moment magnétique intrinsèque (indépendant de son mouvement)
 - cette propriété est appelée spin S
 - Le moment cinétique de spin peut prendre $2s+1$ orientation (impair)
 - Observation: 2 orientation possible, d'où $S = \frac{1}{2}$
 - Aux 2 orientations, on associe deux valeurs du nombre quantique magnétique du spin:

$$m_s = -\frac{1}{2} \text{ ou } +\frac{1}{2}$$
 - L'énergie de l'électron dans un champ magnétique dépend de m_s
 - Chaque électrons est caractérisé par 4 nombres quantiques: n, l, m, s ou m_s

2. Principe d'exclusion de Pauli

- Dans un atome, 2 électrons diffèrent par au moins 1 nombre quantique.
- Une même orbitale ne peut contenir que 2 électrons de spins opposés
- Orbitale $s = 2e$; $p = 6e$; $d = 10e$; $f = 14e$

3. Approximation des orbitales atomiques

- La fonction propre Ψ dépend de tous les électrons
- Ψ est solution de $H\Psi = E\Psi$ est calculée sous forme du produit de fonction ψ d'un électron
- Chaque fonction ψ est une orbitale atomique
- L'énergie des orbitales atomiques dépend des nombres quantiques n et l

4. Règle de remplissage de Klechkowsky

- Les orbitales se remplissent par valeurs croissantes de $n+l$. Pour des valeurs égales, c'est l'orbitale de plus petit n qui se remplit en premier:

n+l	1	2	3	3	4	4	5	5
Orbitale	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p

- S'arrête à partir de $Z = 24$
- Configuration électronique = répartition des électrons sur
 - Couches (toutes les orbitales de même n)
 - et sous couches (orbitale de même n et l)
- Le nombre d'électrons est noté en exposant
Exemple de configuration électronique
O ($Z=8$) $1s^2 2s^2 2p^4$
Ca ($Z=20$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

5. Règle de HUND

- Lorsque plusieurs électrons occupent une même sous couche, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal
Exemple $N=7$ $1s^2 2s^2 2p^3$

ATOMISTIQUE

6. Electrons de valence

- Electrons de valence: ceux qui ont le n le plus élevé
 - Exemple C (Z=6) : $1s^2 2s^2 2p^2$ possède 4 électrons de valence
 - Exemple P (Z=15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ possède 5 électrons de valence
- Notation simplifiée: $\{\text{Ne}\} 3s^2 3p^3$

7. Niveaux excités des atomes: émissions et absorption

- Exemple: néons de Z=10 configuration d'équilibre pour $1s^2 2s^2 2p^6$
L'hélium excité va transmettre son énergie à une orbital 5s ou 4s du néons.
Les désexcitation se font d'orbital s en p.
 - 5s vers 4p et 3p
 - 4s vers 3p
 - 3p vers 3s et 3s vers 2s

8. Classification périodique

- Analyse par périodes
 - Chaque ligne (période) commence par le remplissage d'une sous couche s et se termine par celui d'un sous couche p (sauf période 1 saturée avec 2 e⁻)
 - N augmente de 1 entre chaque ligne
 - 2ième ligne: de Li à Ne
 - 3ième ligne de Na à Ar
 - 4ième Ligne de K à Kr
 - Série de transition: remplissage de 3d
- Analyse par colonnes
 - chaque colonne regroupe des éléments de configuration électronique de valence analogue
 - les éléments d'une colonne ont des propriétés chimiques voisines: ils constituent une famille.
 - Colonne 18 ($ns^2 np^6$) gaz rare peu inertes
 - Colonne 17 ($ns^2 np^5$): halogène
 - dimères stables (I₂), s'associent à H (HCl), captent un e⁻ (Cl⁻)
 - Colonne 1 (ns^1) Alcalins
 - s'associent aux halogènes (NaCl) perdent 1e⁻ (K⁺)

9. Conclusion

- Mécanique quantiques
 - Modèle d'hydrogène
 - Notion de fonction
 - Organisation de liaisons