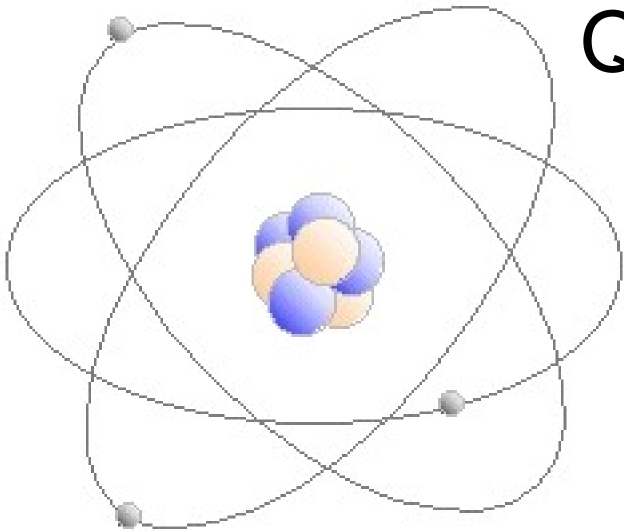
ATOMISTIQUE

Hubert Klein
CiNaM UPR CNRS 3118
klein@cinam.univ-mrs.fr



Qu'est ce que l'atome ?

Atome : constituant de base de la matière

constitué
- d'un noyau (essentiel de la masse) chargé >0
- d'électrons chargés <0 (-e)

Le noyau contient A nucléons
- Z protons (charge +e)
- A-Z neutrons (charge =0)

charge d'un électron :	$-e = -1,602.10^{-19}$ C
masse d'un électron :	$m_e=9,109.10^{-31}$ kg
masse d'un proton :	$m_p=1,673.10^{-27}$ kg
masse d'un neutron :	$m_n=1,675.10^{-27}$ kg

Qu'est ce que l'atome ?

l'atome est électriquement neutre
Un atome contenant Z protons contiendra donc Z électrons

Représentation d'un atome : $^{A}_{Z}X$

- X : nom de l'élément (ex H, hydrogène)
- A : nombre de masses du noyau
- Z : numéro atomique (nombre protons / électrons)

isotopes : Z identique, A différent (même propriétés chimiques)

élément : constituants de base de la matière (113 en tout)
composé : substance de composition constante que l'on peut décomposer en éléments

Quel est le but de l'atomistique ?

Description de la répartition des électrons pour tous les éléments

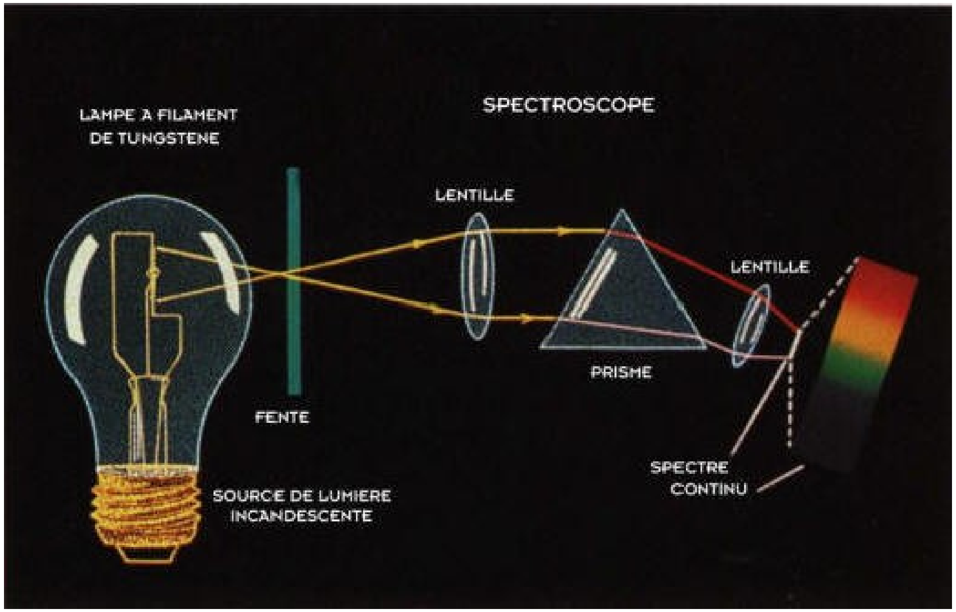
Etude des conséquences de cette répartition sur les propriétés physico-chimiques des éléments.

Nous commencerons par l'élément le plus simple, l'**hydrogène...**

...puis nous nous intéresserons aux autres atomes...

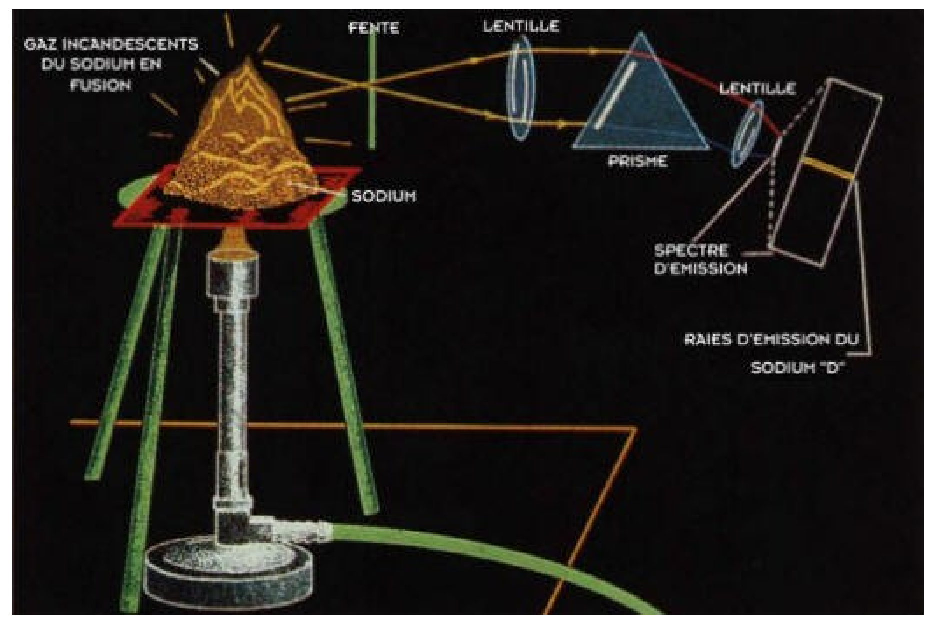
...puis à la construction de molécules à partir de ces éléments.

Les atomes émettent de la lumière



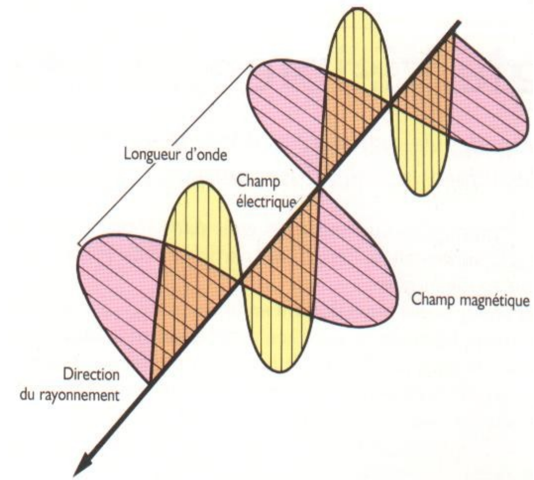
Lampe : spectre d'émission **continu**

Un élément pur : spectre de raies



Rayonnement électromagnétique

forme de propagation d'énergie dans l'espace
comportement ondulatoire



Dans le vide, vitesse de propagation c=2,9979.10^8 m.s^{-1}

longueur d'onde λ distance séparant 2 crêtes ou 2 creux consécutifs, unité m

fréquence de l'onde ν nombre de longueurs d'ondes par seconde en un point de l'espace, unité Hz (s^{-1})

$$\lambda = c/\nu$$

la lumière

lumière monochromatique : une seule longueur d'onde
lumière polychromatique : superposition de plusieurs longueurs d'ondes

la lumière est un rayonnement électromagnétique, mais des expériences montrent également que la lumière est de nature corpusculaire !
(Einstein, 1905)

La lumière est composée de photons (particules de masse nulle), et peut être décrite comme une onde ou un faisceau de particules...

La longueur d'onde λ est reliée à la quantité de mouvement p de la particule par l'équation de De Broglie

Onde → $\lambda = h / p$ ← Particule

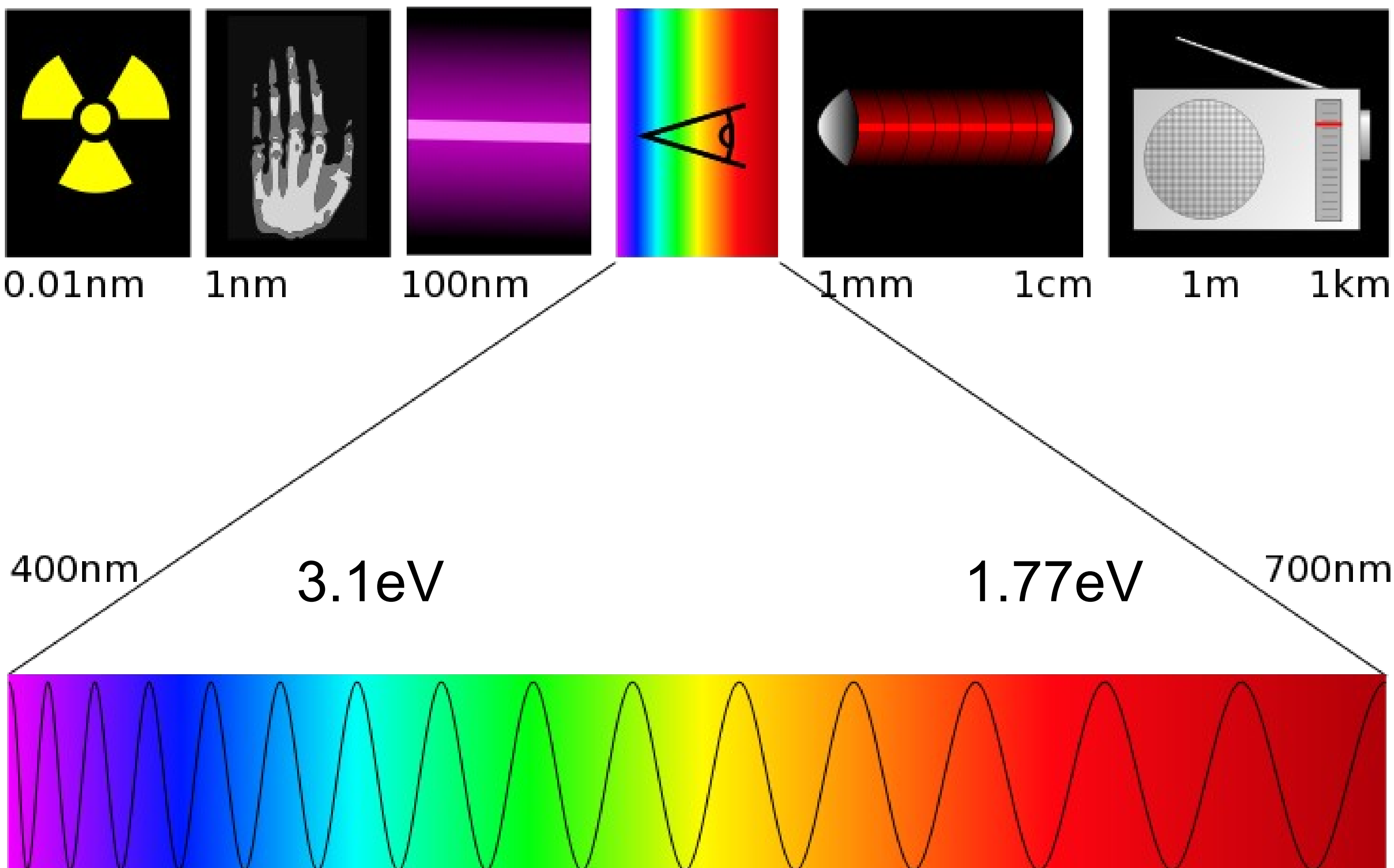
h = 6,62.10^{-34} J.s : constante de Planck

la lumière

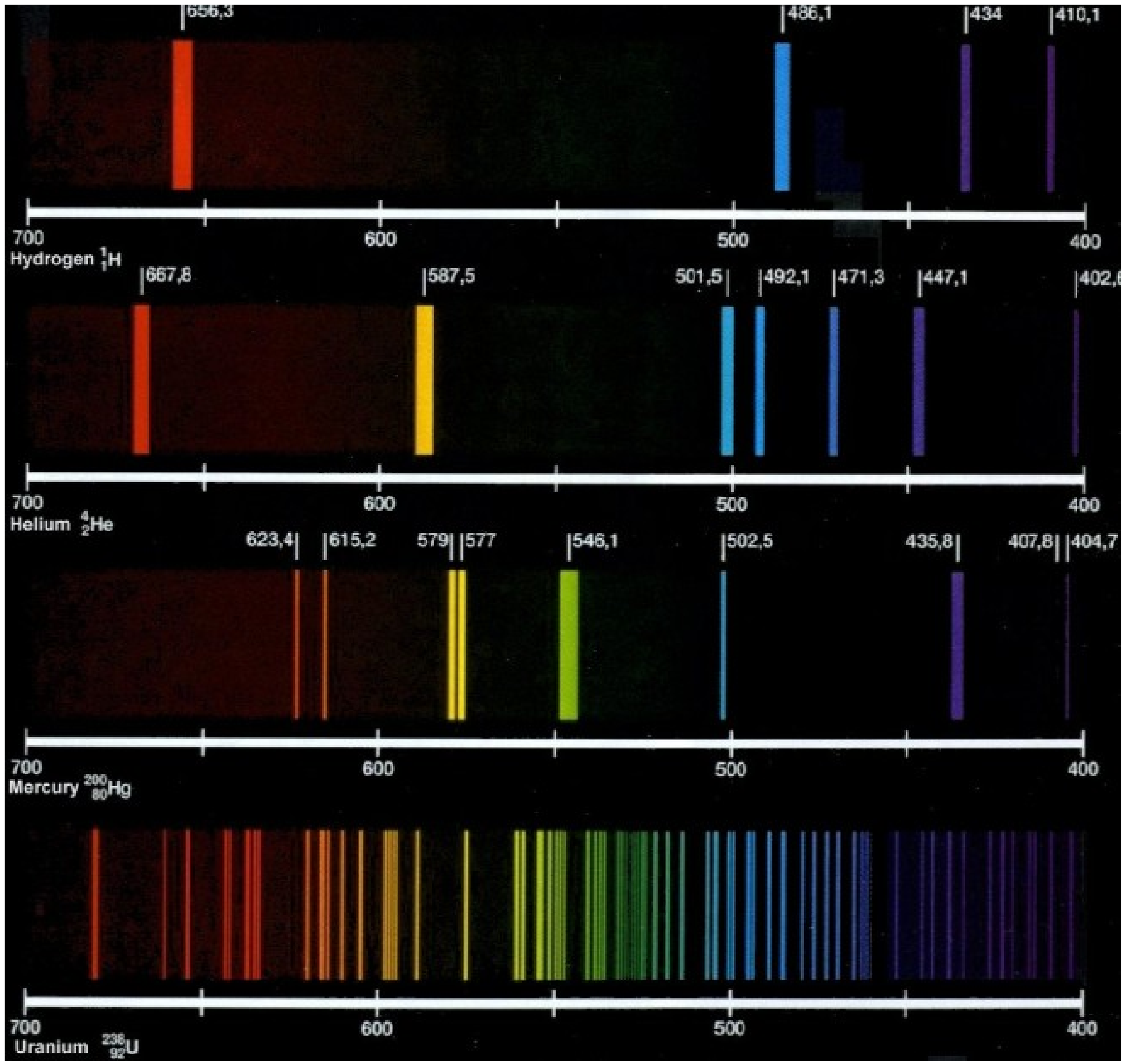
Pour la lumière considérée comme un faisceau de photons, l'énergie des photons est proportionnelle à la fréquence de la lumière considérée comme une onde

$E = h\nu$

$h\nu$ est le quantum d'énergie

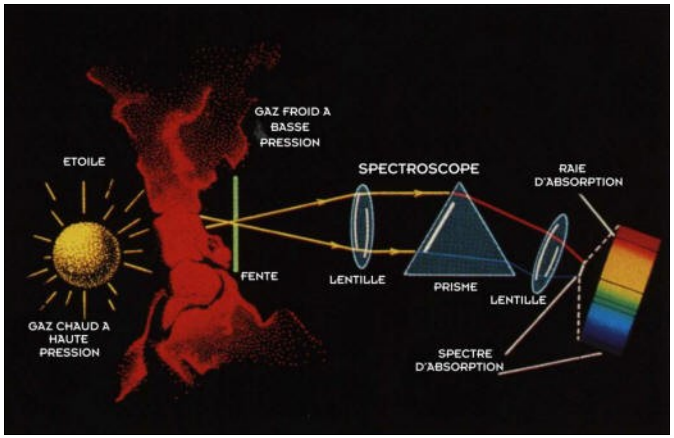


Les atomes émettent de la lumière



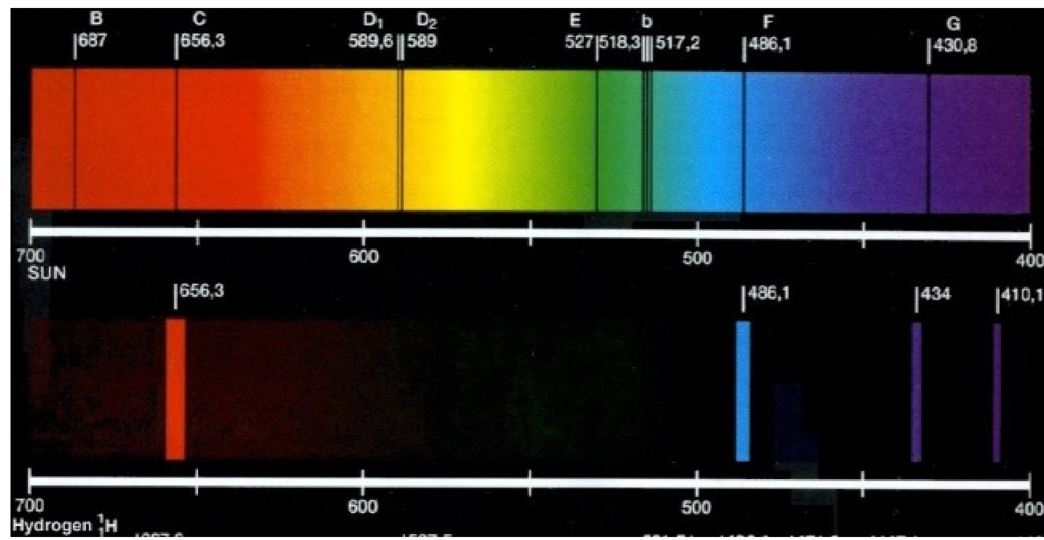
Chaque élément a un spectre caractéristique

A quoi cela peut-il servir ?



Spectre d'absorbtion du soleil

Spectre d'émission de l'hydrogène



Permet une analyse chimique des éléments

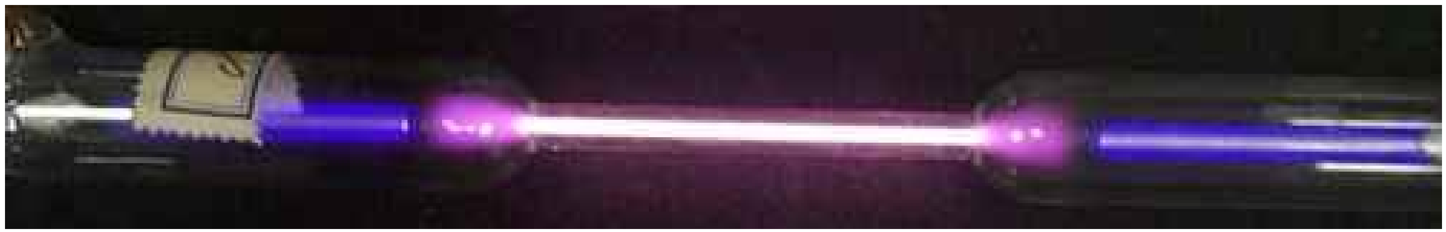
L'atome d'hydrogène

C'est l'élément le plus simple ^1_1H : 1 proton et 1 électron

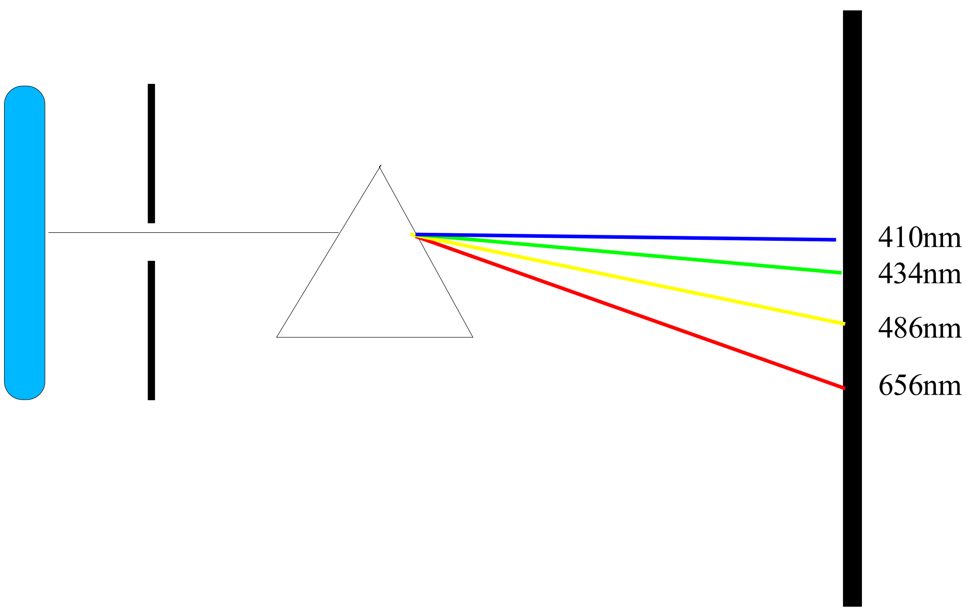
- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène
- Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène
  - quantification de l'énergie des électrons
- Le modèle quantique de l'atome d'hydrogène
  - des certitudes aux probabilités

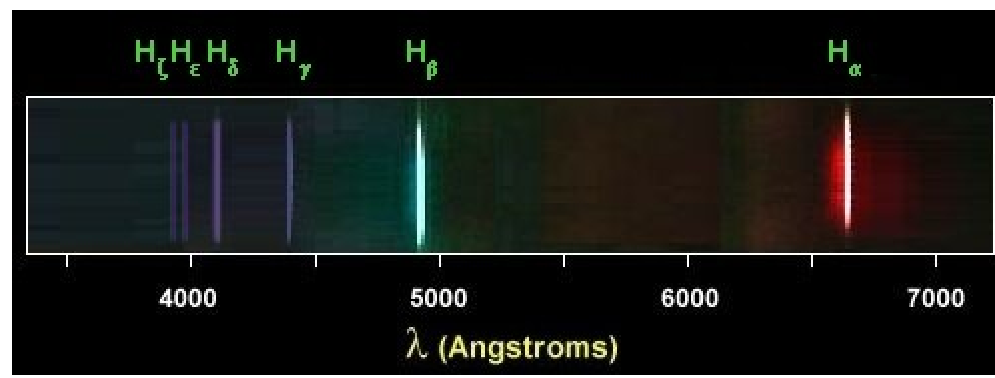
spectre d'émission de l'hydrogène

hydrogéne gazeux dans un tube à décharge, émission de lumière



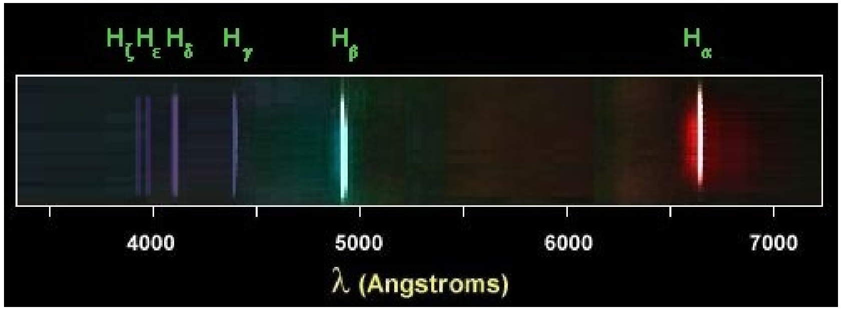
la matière acquiert de l'énergie, les électrons sont dans un état excités instable
ils retournent à l'état fondamental (+ basse énergie) en émettant des photons



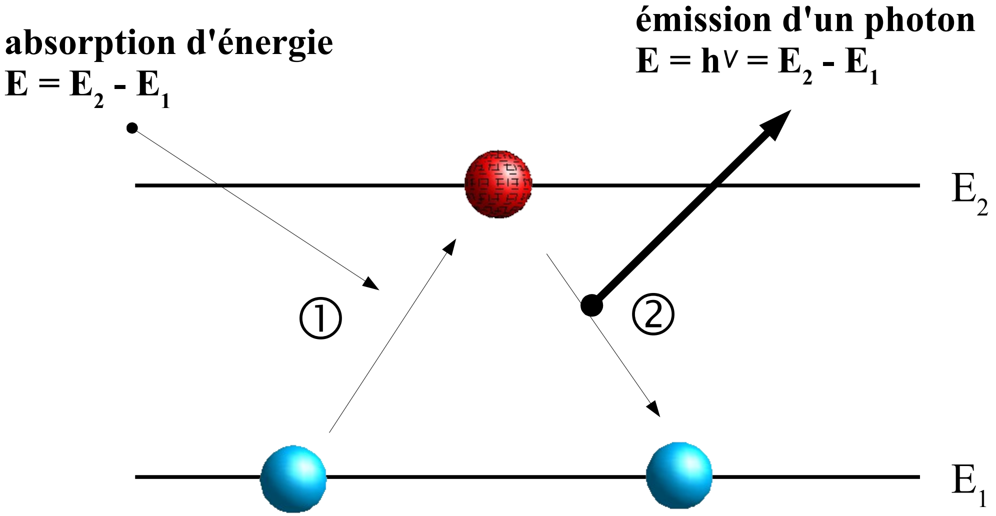


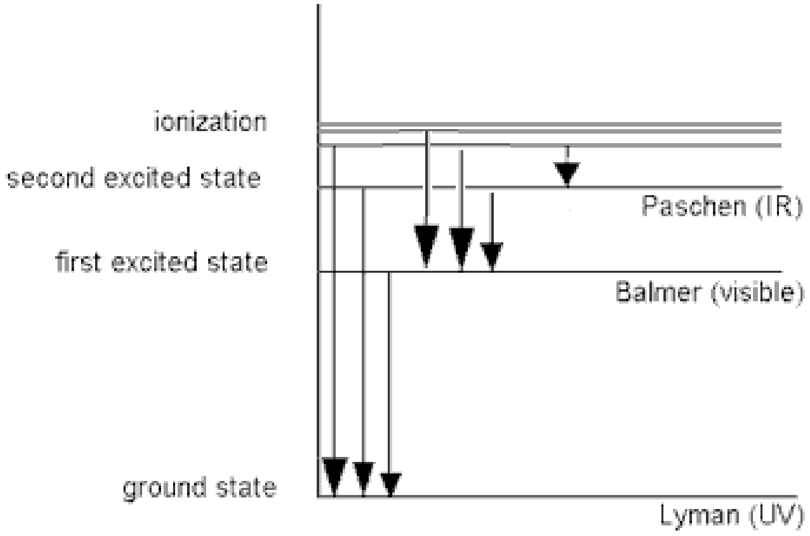
spectre contenant un petit nombre de raies
spectre d'émission discontinu

spectre d'émission de l'hydrogène



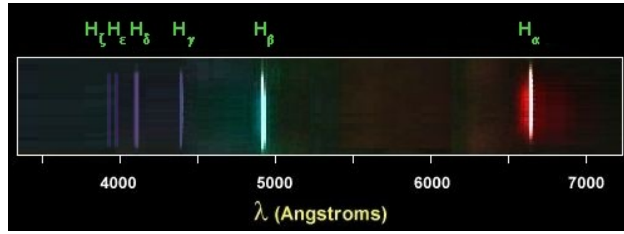
obtention d'un spectre de raies : l'énergie des électrons est QUANTIFIEE c.a.d. que seules certaines valeurs de l'énergie sont permises, on parlera de niveaux d'énergie





chaque raie du spectre correspond à une transition entre 2 niveaux d'énergies

spectre d'émission de l'hydrogène



Les longueurs d'onde correspondant aux transitions entre un niveau *m* et *n* vérifient une loi empirique (*n* et *m* sont des entiers)

$$\frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

- $\lambda_{n,m}$ longueur d'onde associée à la transition
- R_H constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène R_H = 109737 cm^{-1}

n caractérise une **série**, c.a.d. l'ensemble des transitions vers le niveau *n*
m (m>n) caractérise une **raie** dans une série

- n=1 série de Lyman (UV)
- n=2 Balmer (visible)
- n=3 Paschen (IR)
- n=4 Brackett (IR)
- n=5 Pfund (IR)

énergie du niveau *n* de l'atome d'hydrogène $E_n = \frac{-hcR_H}{n^2}$

cette énergie prend des valeurs discrètes (*n* entier), elle est **quantifiée**

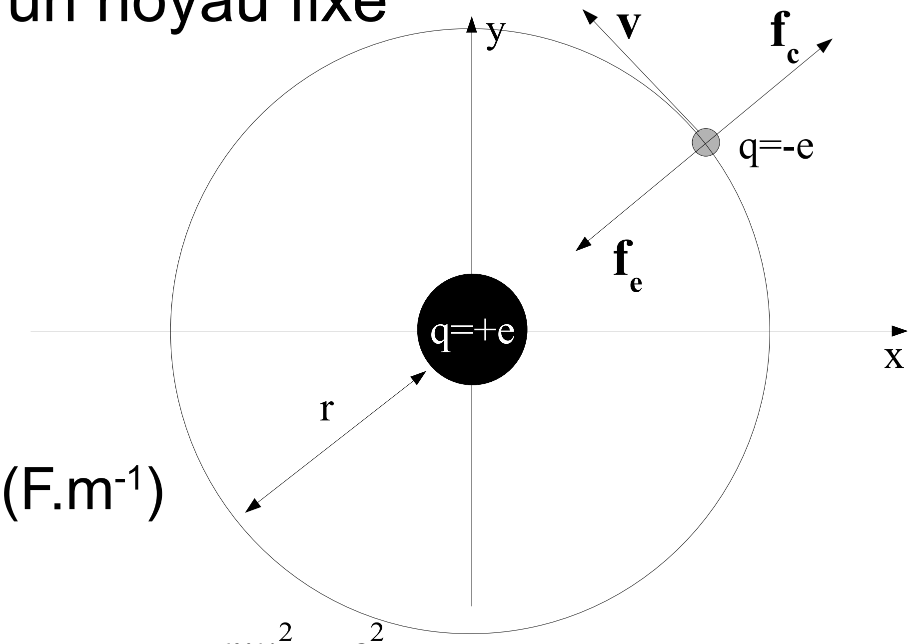
L'expérience suggère donc que les niveaux d'énergies occupés par l'électron dans l'atome sont quantifiés

Ceci ne peut être expliqué par la mécanique classique
nous avons donc besoin d'une nouvelle description, d'un nouveau modèle

le modèle de l'atome de Bohr (1913)

Modèle atomique “classique”

modèle classique : 1 e^- orbite autour d'un noyau fixe



projection des forces sur r

force centrifuge

$f_c = mv^2 / r$

force interaction coulombienne

$f_e = -e^2 / (4\pi \varepsilon_0 r^2)$

ε_0 pemittivité du vide $8{,}85.10^{-12}\ J^{-1}.C^2.m^{-1}$ ($F.m^{-1}$)

trajectoire circulaire à l'équilibre : $\mathbf{f_c + f_e = 0}$ **==>** $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4}\pi \epsilon_0 r^2$

E = f(r) , si *r* varie de façon continue, toutes les énergies sont possibles
observation d'un spectre continu !

Nécessité d'un nouveau modèle : **postulat quantique de Bohr**

Modèle atomique de Bohr (1913)

Echec de la mécanique classique :

- un électron peut posséder n'importe quelle énergie
- électron en orbite autour du noyau = soumis à une accélération permanente
  - perte d'énergie + émission de lumière
    - l'électron doit tomber sur le noyau ! (pas d'atomes stables)

Cela ne correspond pas aux observations : problème
nécessité d'un modèle expliquant les observations

Modèle quantique

- postulat : moment angulaire de l'e^- (m.r.v) ne peut prendre que certaines valeurs
  - seules certaines énergies sont possibles pour l'électron
  - sur une orbite stable (stationnaire), l'électron ne rayonne aucune énergie
    - rayonnement lors des transitions entre niveaux stables

Modèle atomique de Bohr (1913)

atome d'hydrogéne = système planétaire, sur une orbite stable l'e^- ne rayonne pas
à chaque orbite est associée un niveau d'énergie
l'e^- passe d'une orbite à l'autre (m -> n) en émettant un photon d'énergie E_n-E_m = nh

quantification du moment cinétique orbital $\vec{\sigma} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$ $\sigma = mvr = \frac{nh}{2\pi}$

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, v = \frac{nh}{2\pi m r} \rightarrow \frac{nh^2}{\pi r m} = \frac{e^2}{\epsilon_0}$$

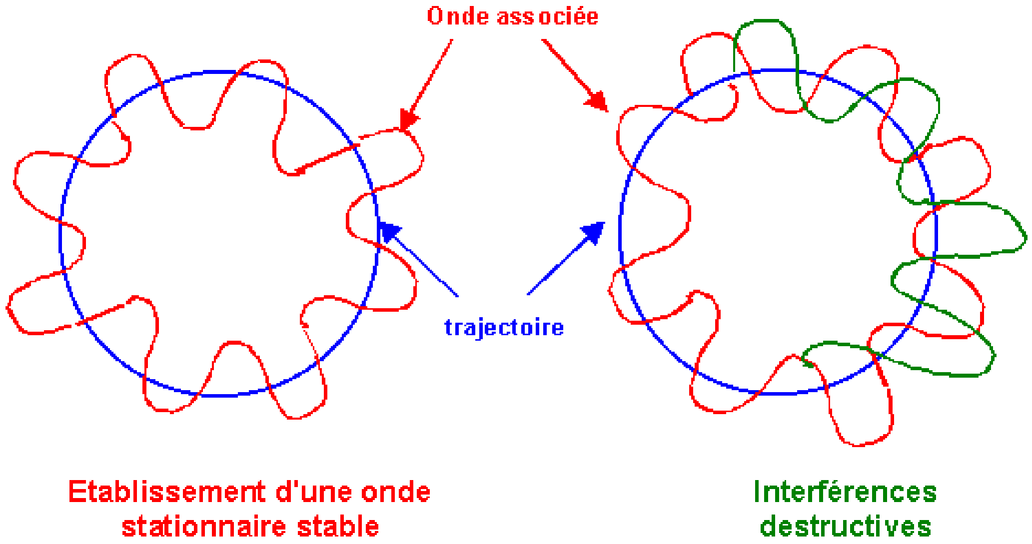
$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m}$ quantification des rayons des orbites stationnaires

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi e^2 m}{n^2 h^2 \epsilon_0}$$

$$E_n = \frac{-me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

quantification de l'énergie

Plus simplement



niveau fondamental n=1

ε_0=8,85.10^{-12} J^{-1}.C^2.m^{-1} , h=6,62.10^{-34} J.s
m = 9,1.10^{-31} kg, e = 1,6.10^{-19} C

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

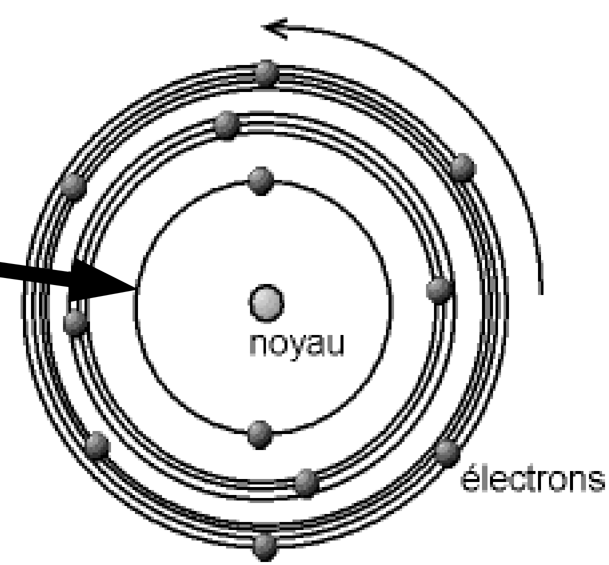
rayon de l'orbite fondamentale r_1 = 0,529.10^{-10} m

$$E_n = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{\boxed{n^2}}$$

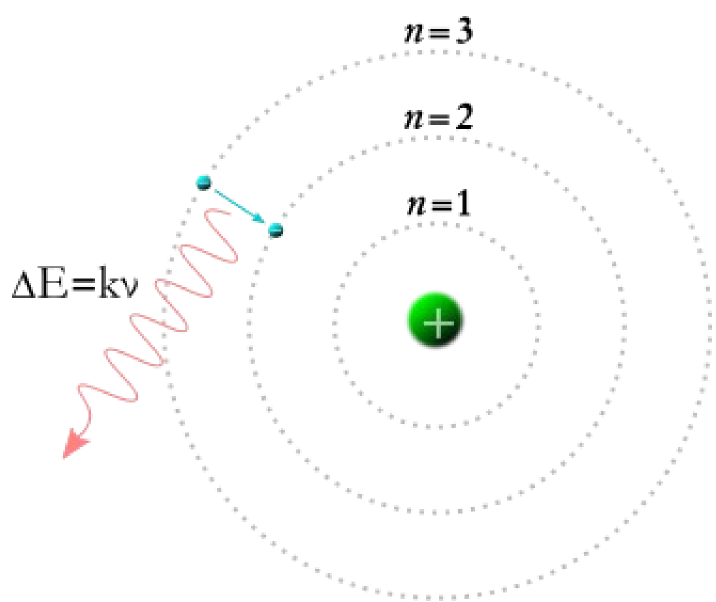
énergie de l'e$^-$ au niveau fondamental E_1 = -2,18.10^{-19} J

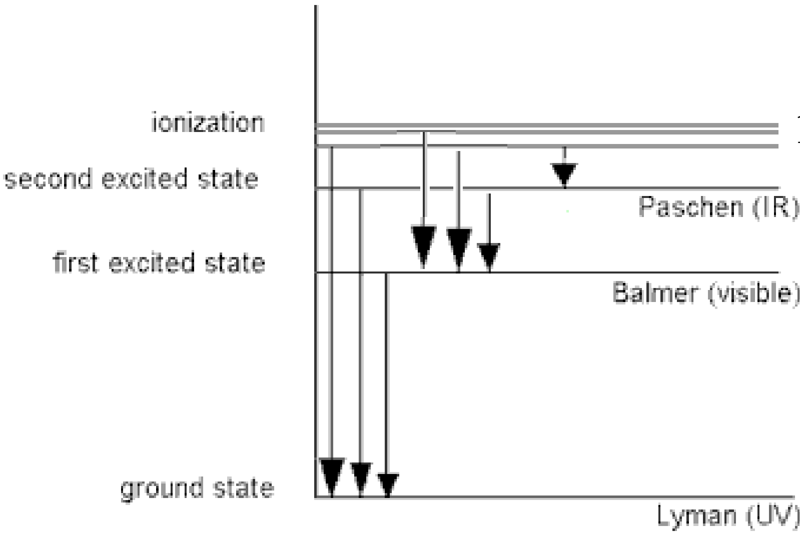
1 eV = 1,6.10^{-19}J, E_1=-13.6 eV

toutes les énergies sont négatives
n=1 niveau fondamental
n>1 niveaux excités



Un électron excité revient vers son état fondamental
Il perd son énergie sous la forme d'une émission de photons





$n=\infty$, $E_\infty=0$ eV interaction nulle avec le noyau

$n=1$, $E_1=-13.6$ eV

énergie d'ionisation : énergie nécessaire pour arracher l'e^- au noyau
$E_i = E_\infty - E_1 = 13.6$ eV

$$E_n = -\frac{hc\,R_H}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2}$$

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

énergie du photon associé à une transition *m* -->*n*...

$$E_{n,m} = h\nu_{n,m} = \frac{hc}{\lambda_{n,m}} = hc\ R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

...énergie libérée par l'électron lors de la transition du niveau excité *m* vers un niveau *n* de plus basse énergie

Echec du modèle de Bohr

Modèle simple n'expliquant pas certaines observations

ex : effet Zeeman modification du spectre d'émission en présence d'un champ magnétique

Echec du modèle pour expliquer les spectres d'émissions d'atomes possédant plusieurs électrons.

Dévellopement d'un modèle basé sur la mécanique ondulatoire

Werner Heisenberg, Louis de Broglie, Erwin Schrödinger
(~1925)

Dualité onde / corpuscule

La lumière présente un aspect tantôt ondulatoire, tantôt corpusculaire.
Un rayonnement de longueur d'onde λ peut être décrit sous son aspect corpusculaire par un photon d'énergie *E* et de quantité de mouvement *p*

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

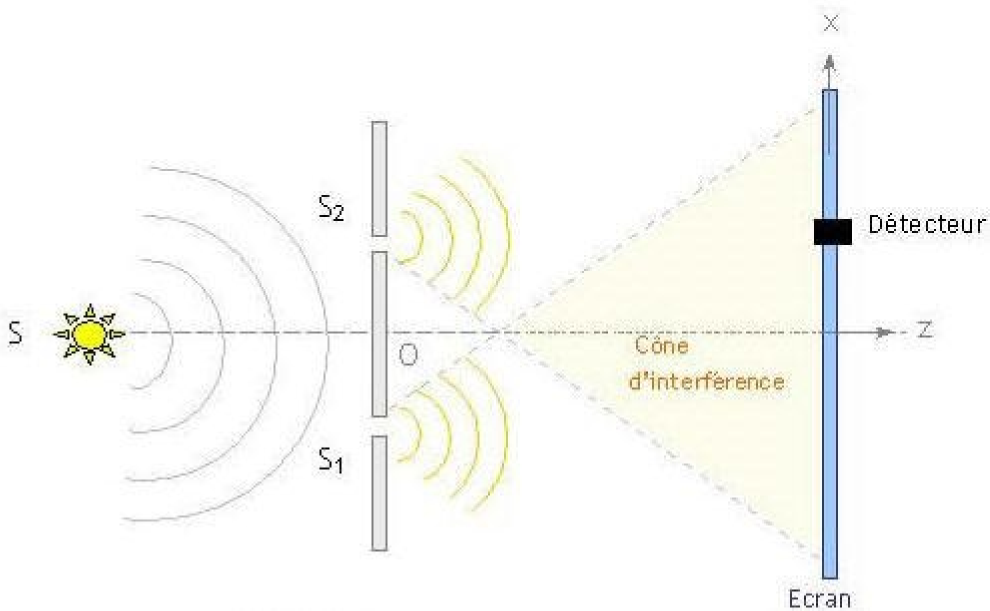
Les travaux de de Broglie en 1924 ont généralisé ce concept:

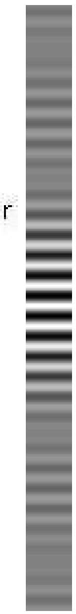
A toute particule est associée une onde plane se propageant
A toute onde est associée une particule en mouvement

la relation entre la quantité de mouvement *p* de la particule, et la longueur d'onde λ de son onde associée est

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

Expérience des fentes d'Young



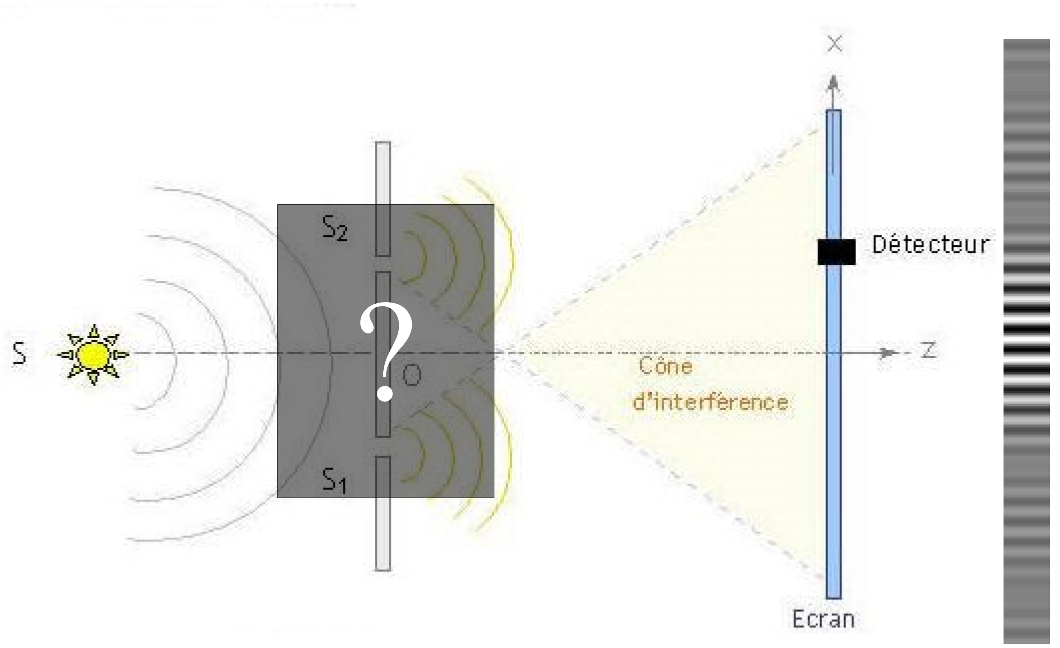


observation de franges d'interférences (ondes) sur un écran
l'intensité en 1 point de l'écran correspond au carré de l'amplitude de l'onde

remplaçons l'écran par une plaque photographique
on diminue l'intensité lumineuse, les photons arrivent 1 par 1 sur la plaque
faible temps de pose : observation d'impacts sur la plaque
temps de pose long : observation de franges d'interférences

La lumière manifeste un aspect corpusculaire (impacts des photons)
La répartition d'un grand nombre de photons est liée à la description ondulatoire

L'onde traduit un comportement statistique des corpuscules



pour un photon particulier : on ne sait pas par quel trou il passe, ni sur quelle frange il arrivera.

On sait seulement quelle est la probabilité qu'il arrive en 1 point de l'écran probabilité ~ intensité lumineuse en ce point, donc au carré de l'amplitude de l'onde

Description probabiliste

Concept de fonction d'onde

Décrivons l'onde comme une fonction $A(x, y, z, t)$

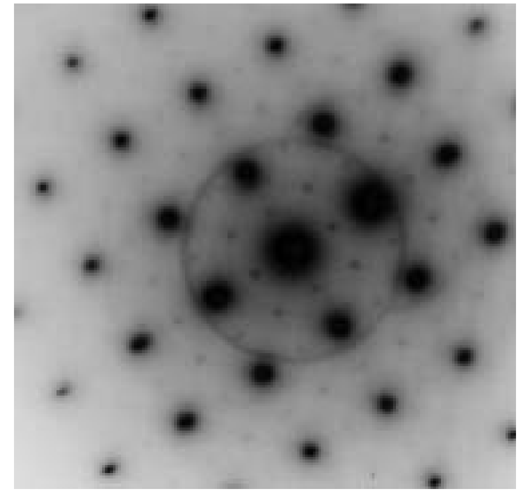
$$A(x, y, z, t)$$

fonction d'onde du photon, caractérise l'état du photon à l'instant t

$\|A(x, y, z, t)\|^2 dxdydz$ est la probabilité de trouver le photon dans le volume *dxdydz* autour du point *(x,y,z)* à l'instant *t*

Fonction d'onde d'un électron

Les mêmes expériences peuvent être réalisées avec des électrons.
(phénomène de diffraction par un cristal)
De la même manière on obtient des figures d'interférences sur un détecteur approprié.



Si l'on considère un électron donné, on ne peut prévoir en quel point il va arriver, mais la **probabilité** qu'il arrive sur une tâche est plus importante.

$\Psi(x, y, z, t)$

fonction d'onde de l'électron. Le carré de l'amplitude de la fonction d'onde mesure la probabilité de trouver l'électron en un point à un instant donné.

Equation de Schrödinger

Formalisme mathématique réalisant la connexion entre

la mécanique classique : interactions électrons/électrons, électrons/noyau
et
la vision probabiliste : fonction d'onde de l'électron

On sait:
Écrire les interactions, mesurer l'énergie d'un électron
On en déduit:
La fonction décrivant l'état d'un électron

$$H\Psi = E\Psi$$

principe fondamental de la mécanique quantique

Choix des solutions

$$H\Psi = E\Psi$$

Les fonctions solutions de cette équation doivent posséder un certain nombre de propriétés : continues, uniformes, dérivables... qui font que seules certaines sont des solutions acceptables.

Ce sont les **fonctions propres** du système

A chacune de ces fonctions est associée une énergie appelée **valeur propre**
Ces énergies forment une suite **discontinue** de valeurs E_1, E_2, E_3...

On retrouve ainsi la **quantification** qui est une conséquence de la mécanique ondulatoire.

Résolution : on donne une valeur à l'énergie, on détermine les solutions Ψ

1 solution : une seule fonction propre correspond à la valeur propre

plusieurs solutions : plusieurs fonctions propre correspondent à la valeur propre, il y a **dégénérescence**

Résolution analytique : on détermine les **valeurs propres de l'énergie** et les **fonctions d'ondes** associées correspondant aux **états stationnaires** d'un électron lié à un proton

On dit que l'électron occupe une **orbitale** (≠ orbite).

Chaque orbitale est caractérisée par une fonction d'onde Ψ.

$\|\Psi\|^2$ indique la probabilité de présence de l'électron en un point donné lorsqu'il occupe l'orbitale considérée.

Les valeurs propres de l'énergie s'expriment $E_n = \frac{-1}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV$

n est le **nombre quantique principal**, entier positif.

Nombres quantiques

Si l'on donne à l'énergie une valeur propre E_n , l'équation est résolue.

Si l'on trouve plusieurs états (fonctions d'ondes) correspondants il y a dégénérescence

$\longrightarrow$ plusieurs orbitales ont le même nombre quantique principal *n*

Schrödinger a montré qu'une fonction d'onde est caractérisée par 3 nombres quantiques : *n*, *l* et *m*. On les note

$$\Psi_{n,l,m}(x,y,z)$$

n	nombre quantique principal *définit l'éloignement par rapport au noyau*
l	nombre quantique secondaire ou azimutal
m	nombre quantique magnétique

états de l'atome

Un triplet (n,l,m) définit un état du système

$$n=0,1,2,3...$$
$$0 \leq l \leq n-1$$
$$-l \leq m \leq l$$

Chaque niveau énergétique de l'atome comprend n sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique l

Chaque sous-niveau comprend $2l+1$ orbitales caractérisées par le nombre quantique m

Un niveau caractérisé par le nombre n contiendra n^2 orbitales de même énergie

Orbitales de l'atome d'hydrogène

convention utilisée : un nombre + 1 lettre.
Le nombre est *n*, la lettre dépend des valeurs de *l*
les valeurs de *m* indiquent le nombre d'orbitales

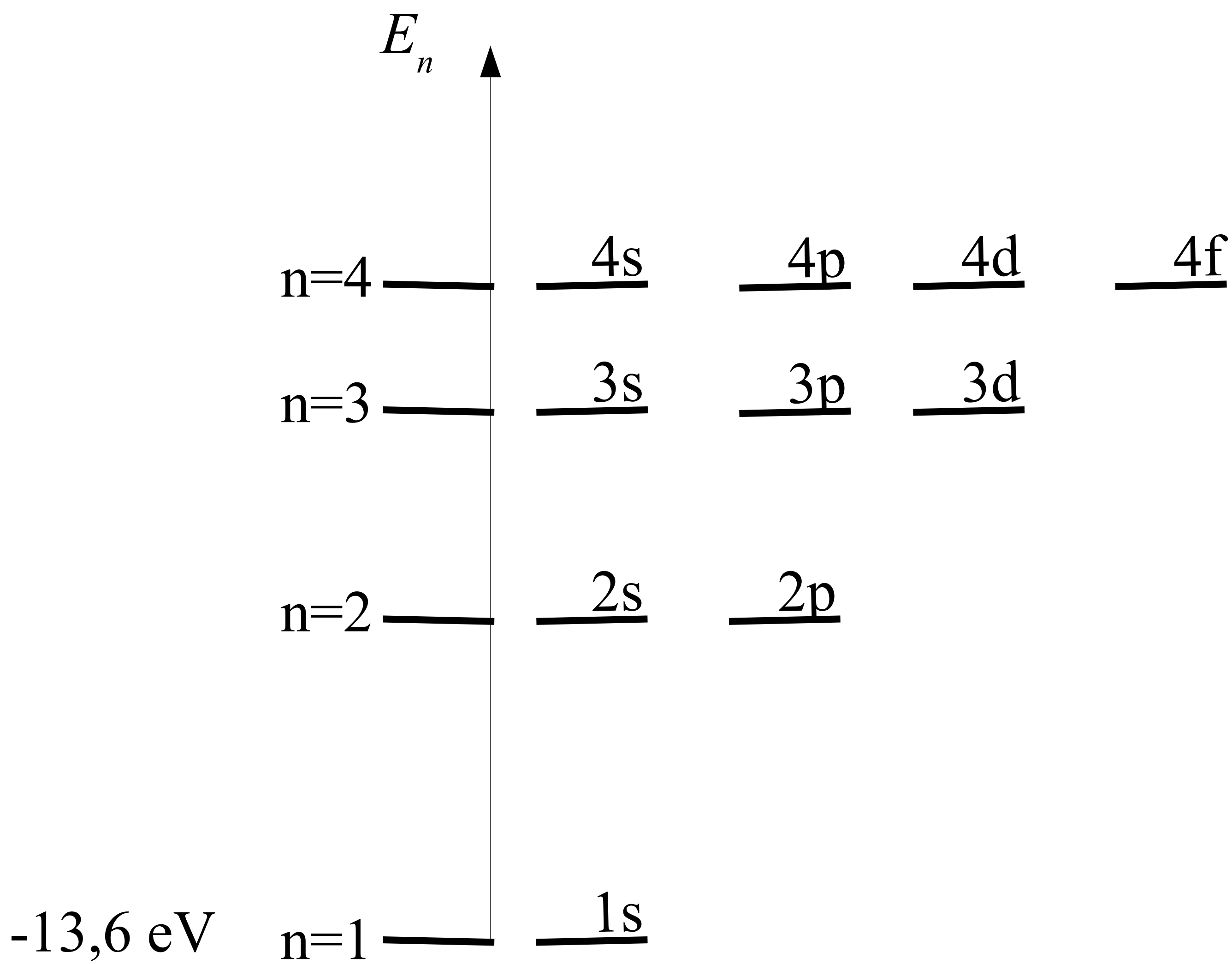
l=0	orbitale s
l=1	orbitale p
l=2	orbitale d
l=3	orbitale f

$n=1$	$l=0$	$m=0$	1 orbitale	1s	
$n=2$	$l=0$	$m=0$	1 orbitale	2s	
	$l=1$	$m=-1,0,1$	3 orbitales	2p	
					total 4 orbitales
$n=3$	$l=0$	$m=0$	1 orbitale	3s	
	$l=1$	$m=-1,0,1$	3 orbitales	3p	
	$l=2$	$m=-2,-1,0,1,2$	5 orbitales	3d	
					total 9 orbitales
$n=4$	$l=0$	$m=0$	1 orbitale	4s	
	$l=1$	$m=-1,0,1$	3 orbitales	4p	
	$l=2$	$m=-2,-1,0,1,2$	5 orbitales	4d	
	$l=3$	$m=-3,-2,-1,0,1,2,3$	7 orbitales	4f	
					total 16 orbitales

Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

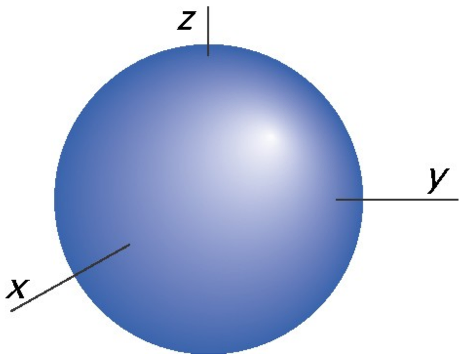
$$E_n = \frac{-1}{n^2}\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{13,6}{n^2}\,eV$$

l'énergie ne dépend que de *n*



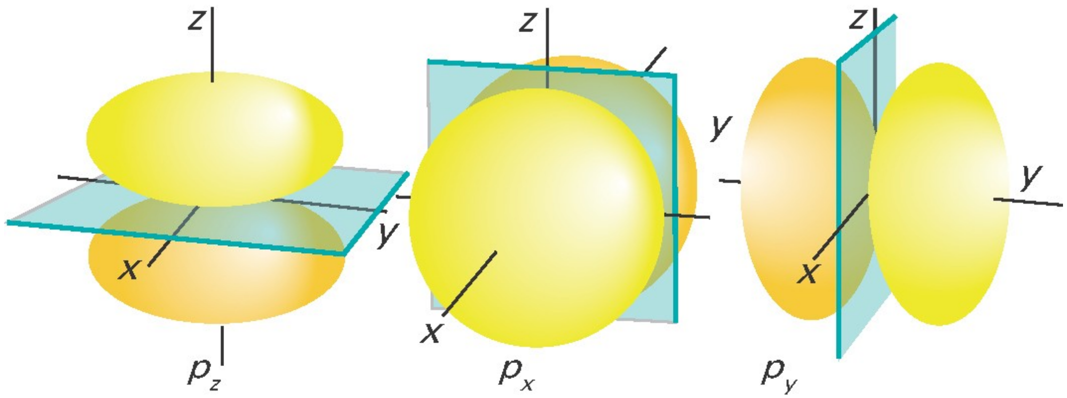
Orbitales s et p

Représentation dans l'espace
de la zone de présence la plus probable de l'électron

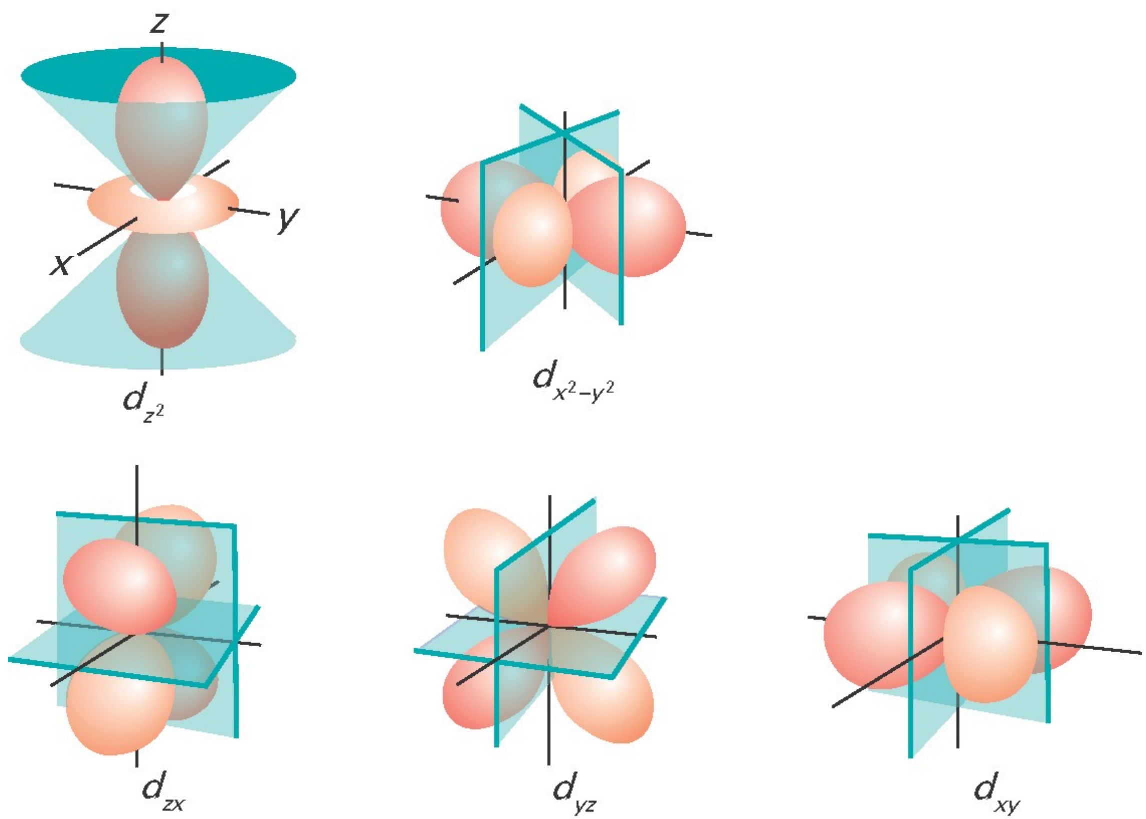


s

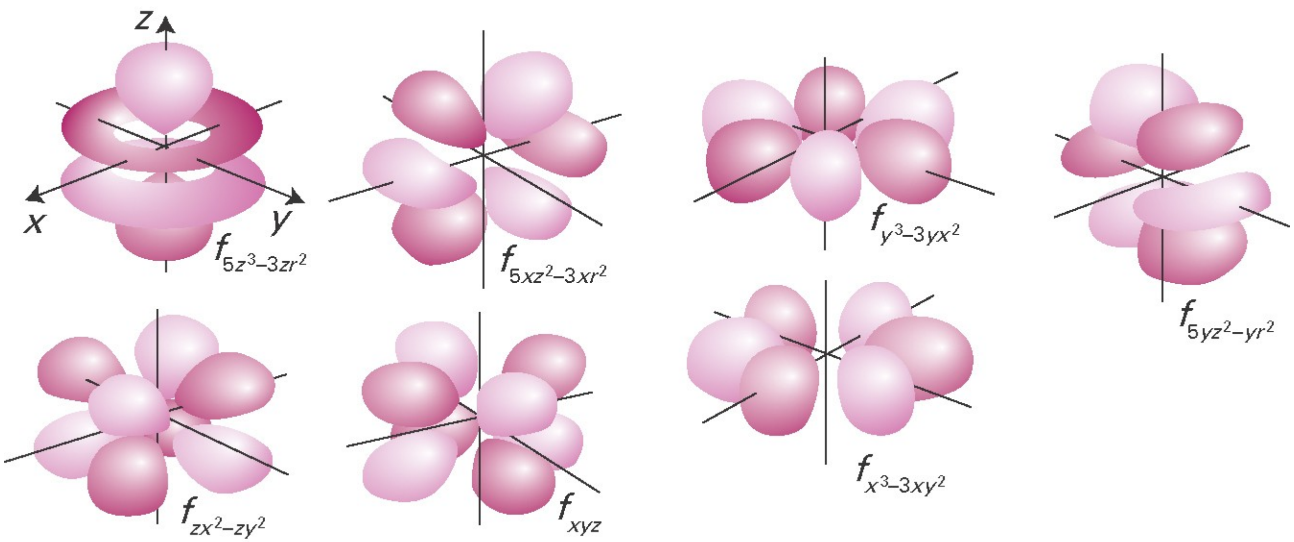
p



Orbitales d



Orbitales f



z
x
y
$f_{5z^3-3zr^2}$
$f_{5xz^2-3xr^2}$
$f_{y^3-3yx^2}$
$f_{5yz^2-yr^2}$
$f_{zx^2-zy^2}$
f_{xyz}
$f_{x^3-3xy^2}$

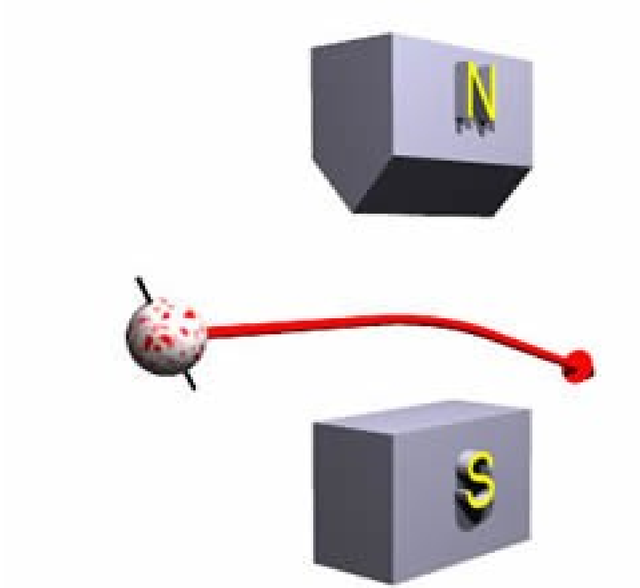
Le spin de l'électron

Lorsque l'on fait passer des atomes possédant un électron célibataire dans un champ magétique on observe une séparation en 2 du faisceau (Stern et Gerlach, 1922)
L'électron se comporte comme s'il possédait un moment magnétique
Cela a conduit à l'introduction d'une nouvelle variable pour la description de la fonction d'onde : **la variable de spin**
Cette variable ne varie pas continument, elle ne prend que des valeurs discrètes

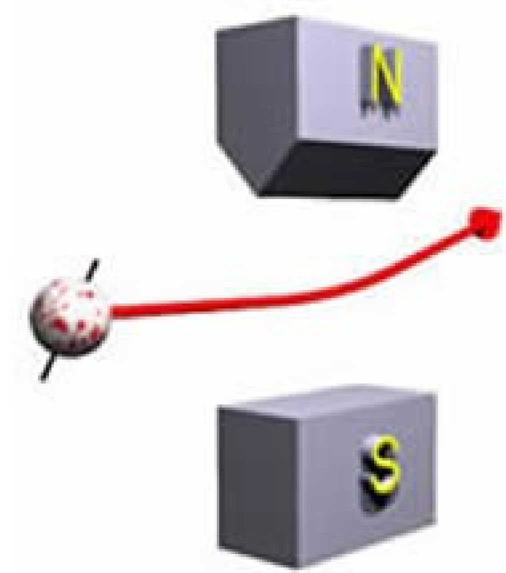
dans le cas de l'électron s=1/2 et s=-1/2
pour l'électron, à un nombre quantique principal n donné correspondent $2n^2$ états différents

4 nombres quantiques sont nécessaires pour caractériser un électron
n,l,m,s

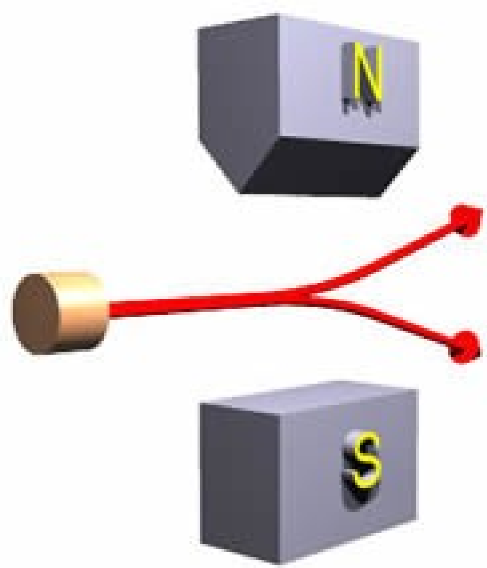
Spin “down”



Spin “up”



Déflection d'un faisceau d'électrons



s=1/2

s=-1/2