

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

3.1 Principes de la mécanique quantique

3.2 Spectres atomiques

l'atome

3.1 Principes de la mécanique quantique

Rappel historique: La notion d'atome

-5e siècle	Démocrite
-4e siècle	Aristote
1808	John Dalton
1887	H. Hertz découvre l'effet photoélectrique
1895	C. Röntgen découvre les rayons X
1896	H. Becquerel découvre la radioactivité par sérendipité
1897	J. J. Thompson démontre l'existence de l'électron
1900	M. Planck propose la théorie du quantum d'énergie
1905	A. Einstein explique l'effet photoélectrique
1914	N. Bohr propose le premier modèle atomique quantique
1924	L. de Broglie propose la dualité onde/particule
1926-	W. Heisenberg (principe d'incertitude), P. Dirac
1930	E. Schrödinger propose l'équation fondamentale de la mécanique quantique

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

La structure électronique de l'atome définit les propriétés chimiques des divers éléments. La nature de la liaison chimique entre deux atomes dépend de **l'énergie et des mouvements des électrons apportés par chaque atome**. Une connaissance, même partielle, de la structure atomique est donc indispensable pour comprendre et modéliser la liaison chimique entre deux atomes afin de prédire les propriétés (réactivité, géométrie, stabilité) des molécules d'intérêt biologique. Cependant, l'atome n'est la

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Principes de la mécanique quantique

Système noyaux/électrons

- Énergie : quantifiée et mesurable
- Noyaux ? fixes (Born-Oppenheimer)
- e⁻ a deux mouvements orbitale et intrinsèque (spin)
- e⁻ assimilable à une onde (de Broglie)



$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js

- une fonction d'onde non observable, est associée à chaque électron

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

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

- Ψ^2 est **mesurable** et représente la probabilité de trouver l'électron au point (x, y, z) au temps t . C'est la **densité électronique**.
 $\Psi^2 =$ orbitale
- Ψ , resp. Ψ^2 sont caractérisées par 4 nombres quantiques :
 - n 1,2,3,4..... principal
 - ℓ 0 à (n-1) angulaire (azimutal)
 - m $-\ell$ à $+\ell$ magnétique
 - s $1/2, -1/2$ spin
- Orbitale \approx espace à disposition de l'électron :

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

n	expansion de l'orbitale
ℓ	forme de l'orbitale
m	orientation dans l'espace
s	sens de rotation de l'électron

- Principe de Pauli :

2 e^- ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques

Conséquence : 1 orbitale peut être associée à (c'est-à-dire « contenir ») un maximum de 2 électrons de spin opposé

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Couches et sous-couches électroniques

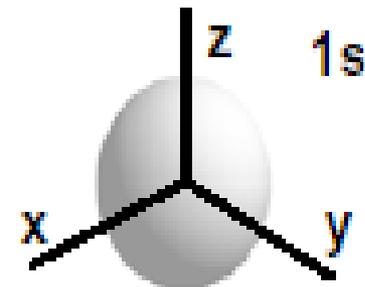
Une **couche électronique** est l'ensemble des orbitales ayant même n

Une **sous-couche électronique** est l'ensemble des orbitales ayant même ℓ . Chaque sous-couche comprend $(2\ell + 1)$ orbitales, donc un maximum de $2(2\ell + 1) = 4\ell + 2$ électrons

Notation et forme des orbitales

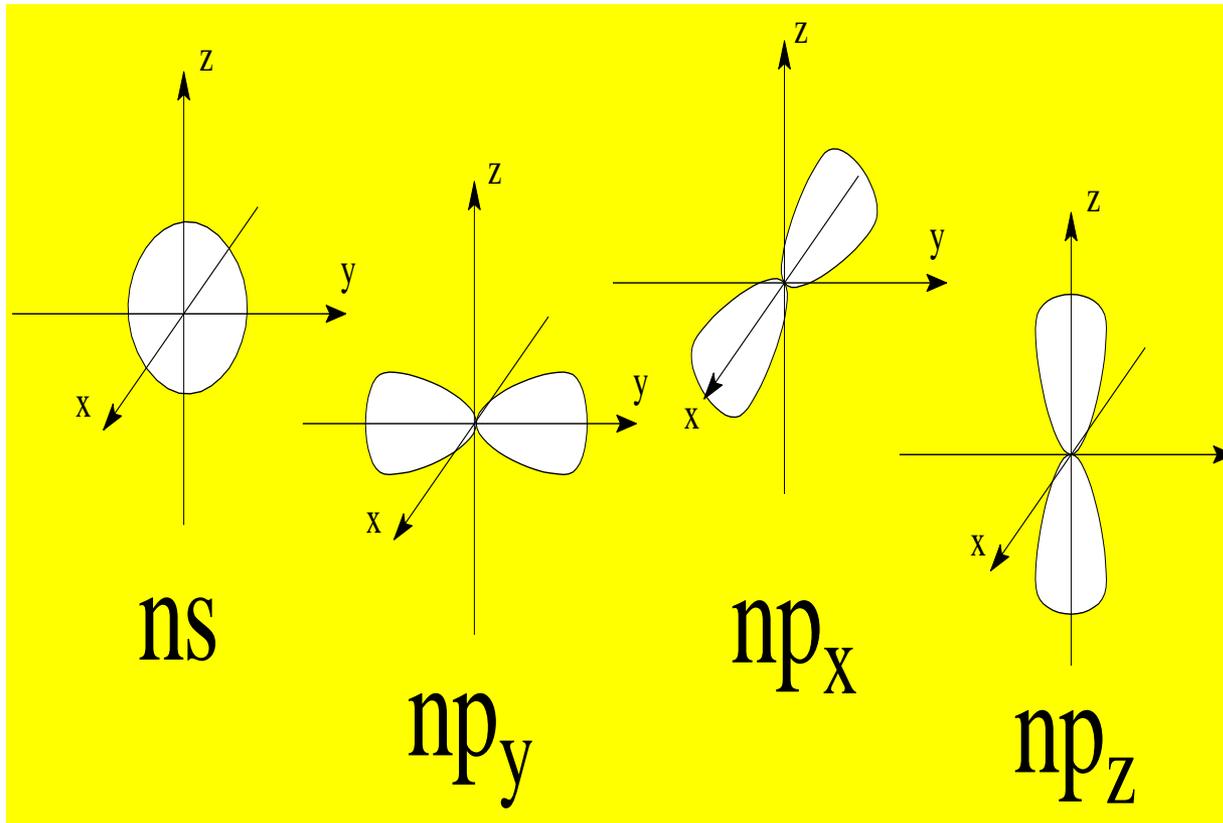
Pour un nombre quantique n

$\ell = 0$	s	sphère	1 orbitale 1s , 2s , 3s , etc.
$\ell = 1$	p	“haltère” ou “8”	3 orbitales np_x , np_y , np_z
$\ell = 2$	d	plusieurs lobes (4 pour 3d):	5 orbitales
$\ell = 3$	f	plusieurs lobes:	7 orbitales
Etc.			

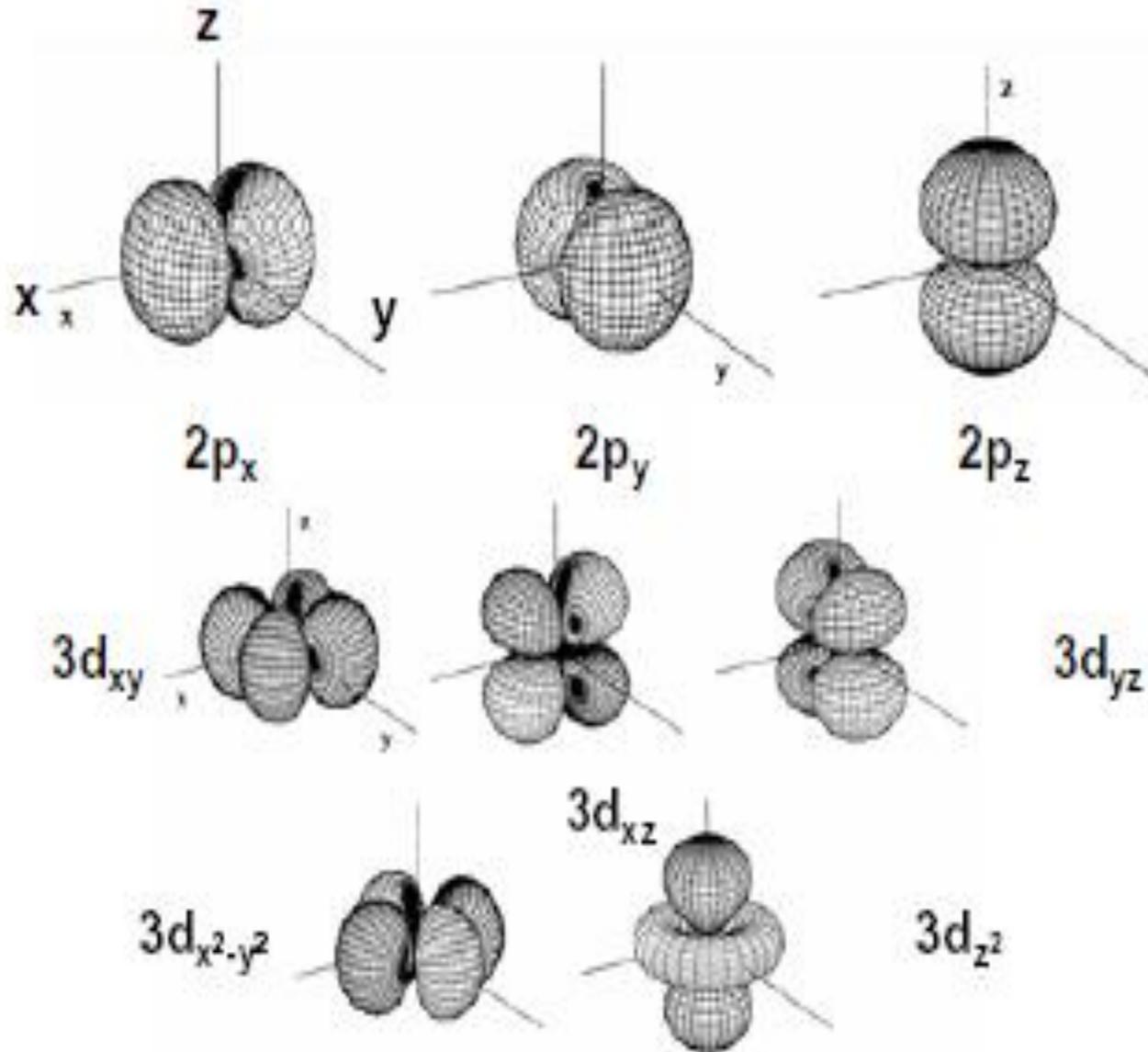


Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Quelques schémas d'orbitales



Chap. 3. Structure électronique de l'atome



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Propriétés de la fonction d'onde Ψ

Signes + et - Ψ (fonction d'onde)
 $\Psi^2 > 0$!

Ψ bi-univoque

continue

orthonormée $\iiint \Psi^2 dv = 1$

$$\iiint \Psi \Psi' dv = 0$$

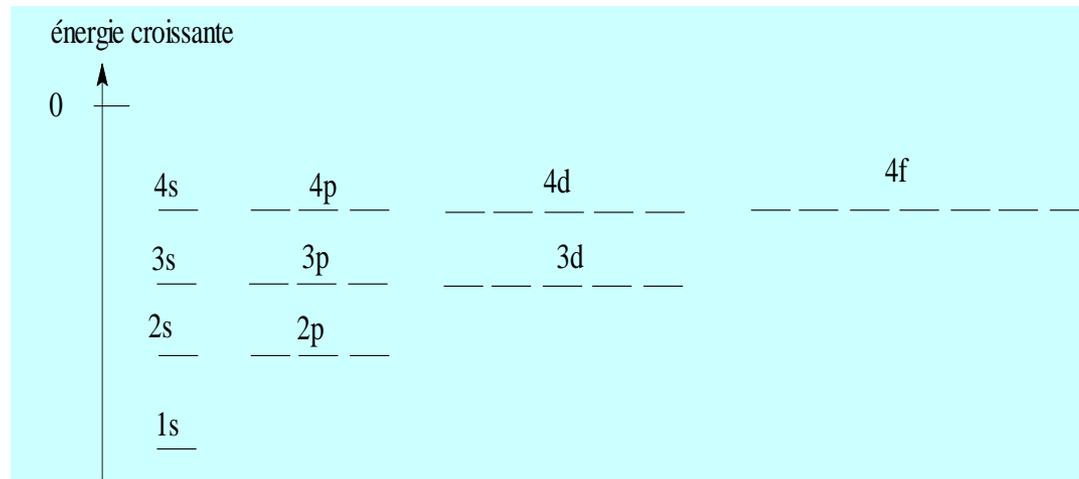
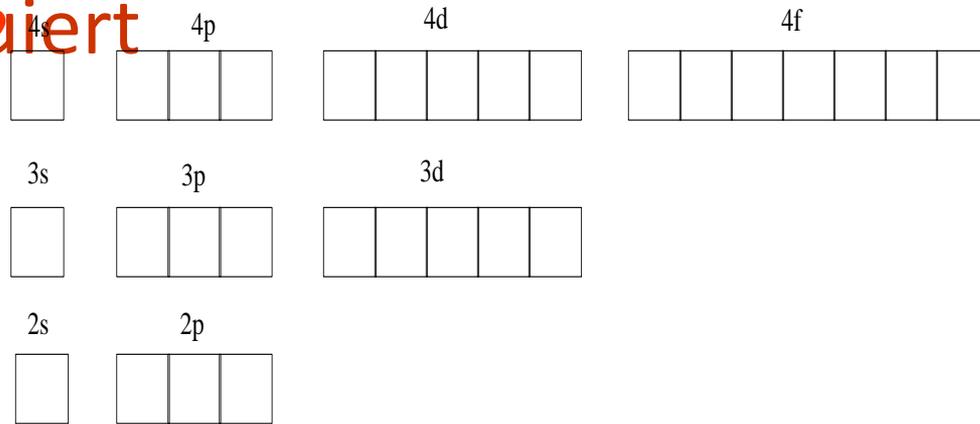
possède des surfaces
nodales

(= endroits où $\Psi = 0$)

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

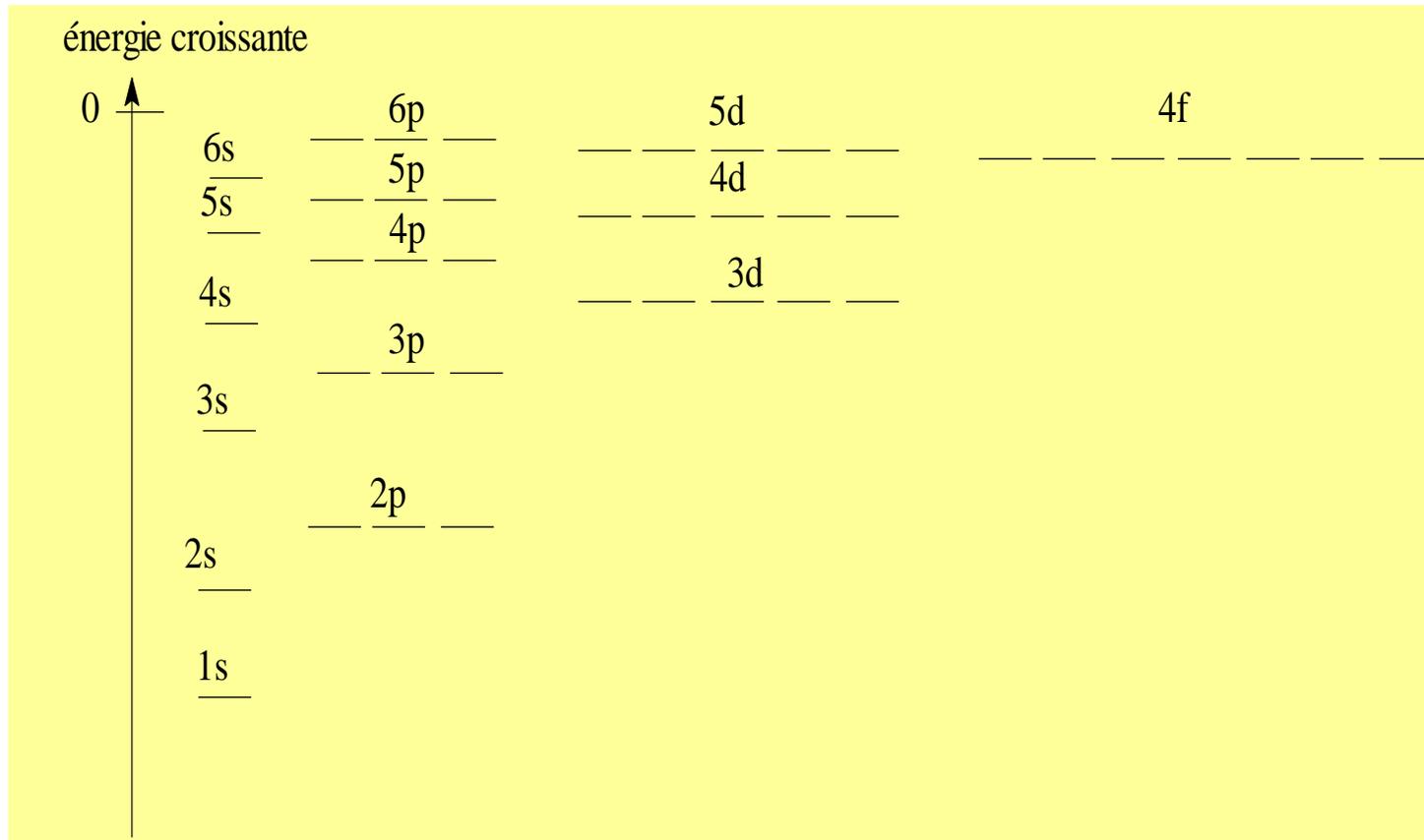
A chaque fonction d'onde est associée une énergie potentielle que l'électron associé acquiert

niveaux d'énergie associés



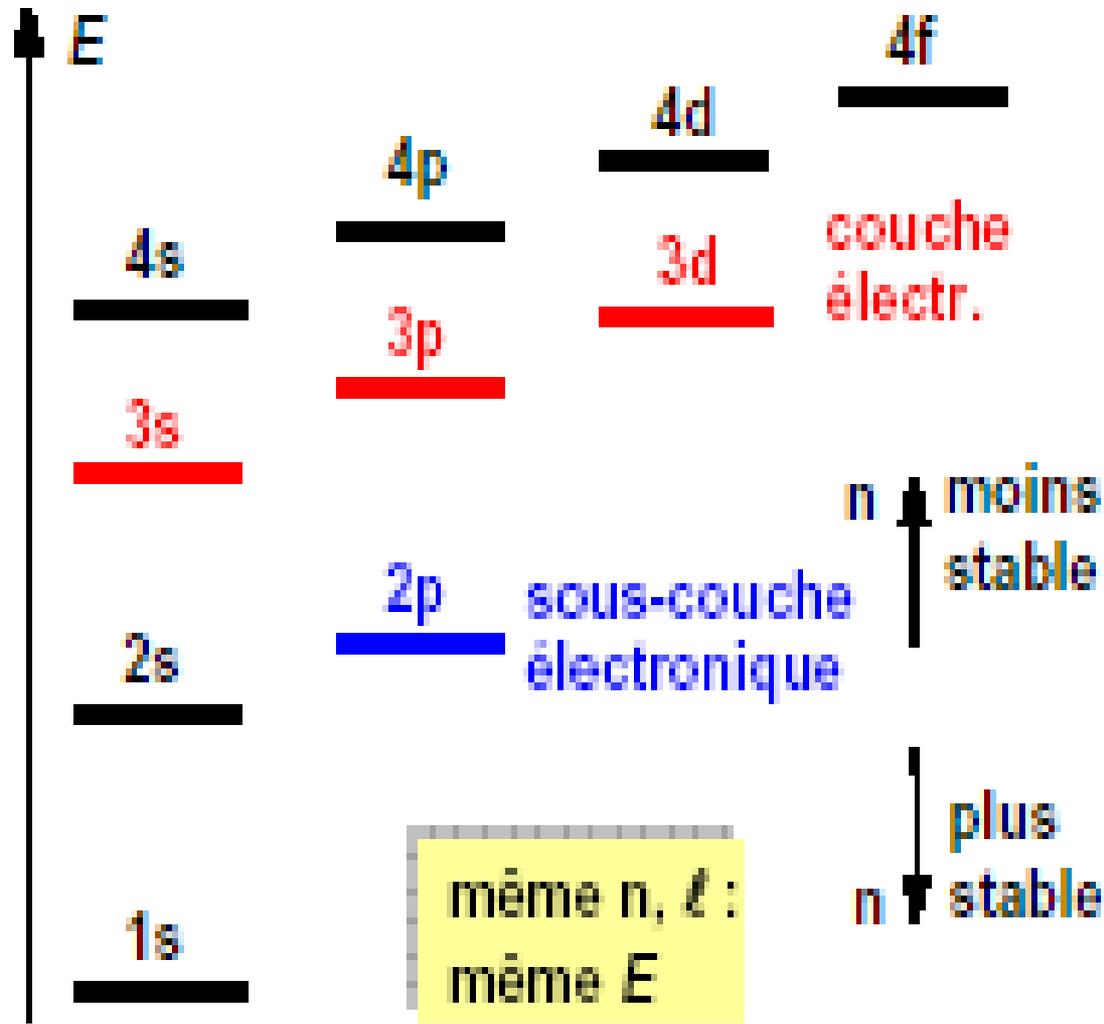
Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Le schéma énergétique devient :



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Énergie des sous-couches



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

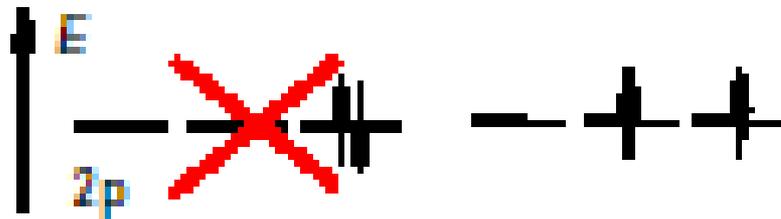
Ordre de remplissage des sous-couches

- Dans l'ordre d'énergie croissante

Le remplissage doit respecter 3 règles :

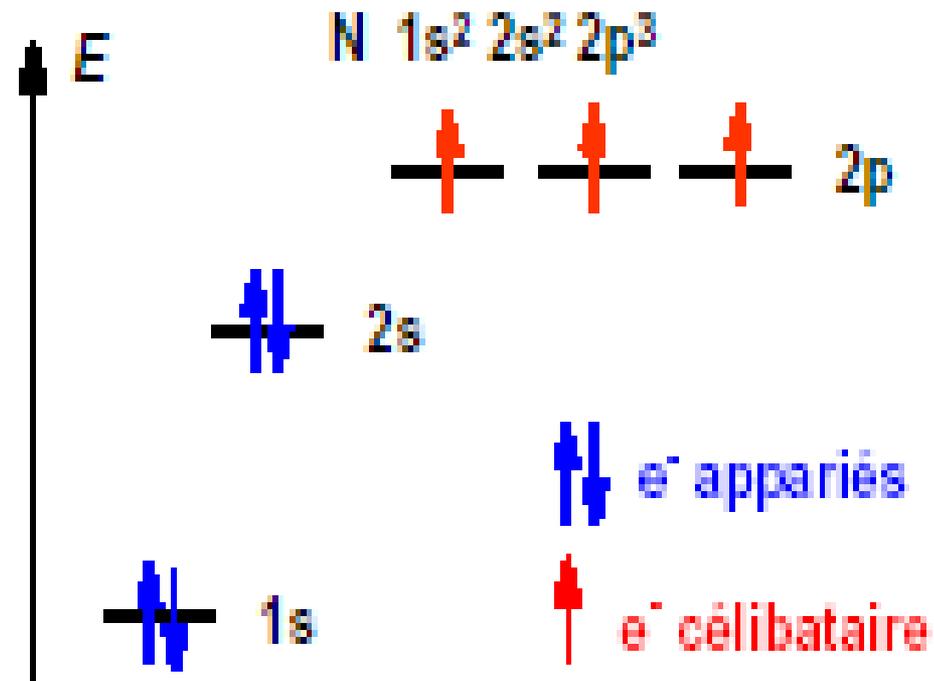


- En respectant la règle de Pauli
- En respectant la règle de Hund :
d'abord 1 e par orbitale d'une même sous-couche



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

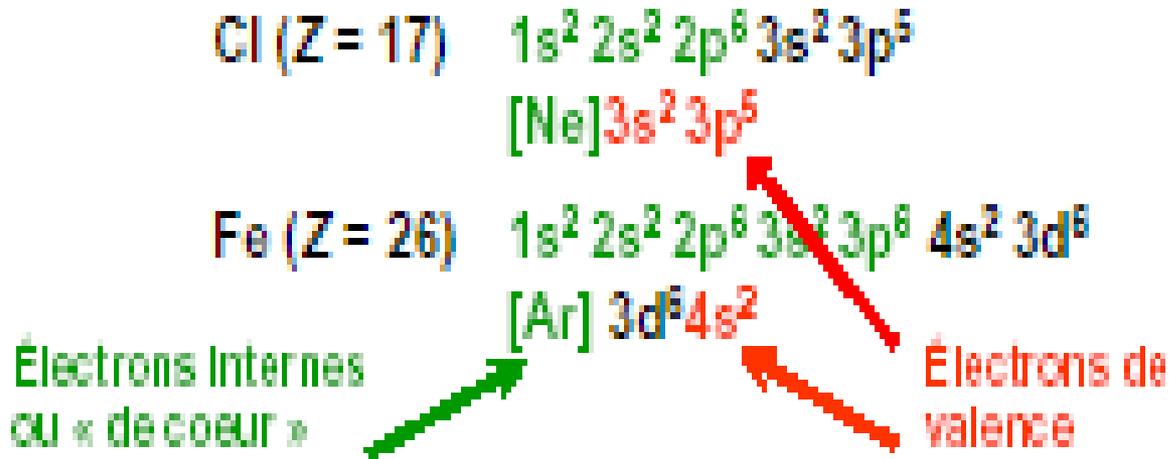
Exemple: l'azote



La flèche symbolise le spin

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Simplification de notation



Structure électronique des cations

Enlever les électrons ayant le plus grand n puis le plus grand l

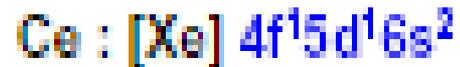


Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Remarque

L'ordre de remplissage n'est pas « immuable » pour les éléments

Interversions : début, milieu, fin de période pour les éléments lourds

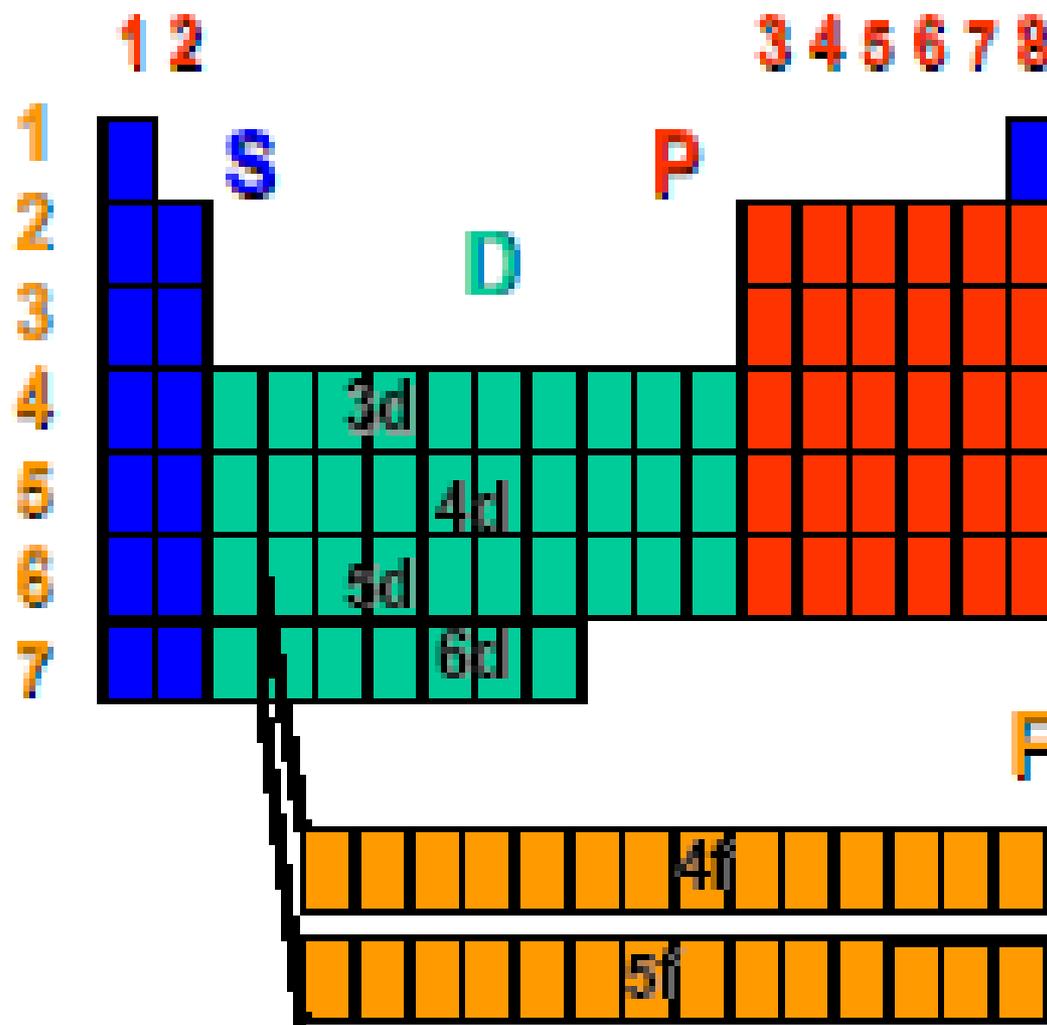


Pour les cations par contre, il n'y a pas d'exception



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Classification des éléments



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

3.2 Spectres atomiques

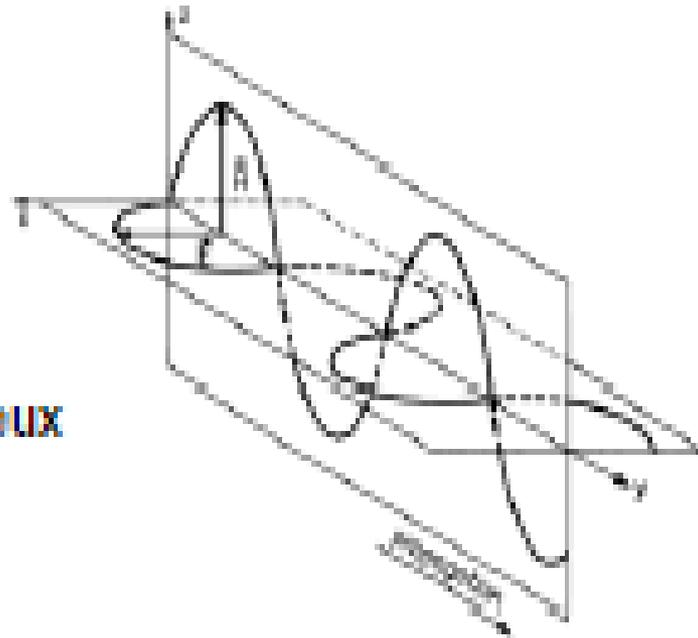
Preuve de la théorie atomique (et de la quantification de l'énergie).

Lumière : onde électromagnétique

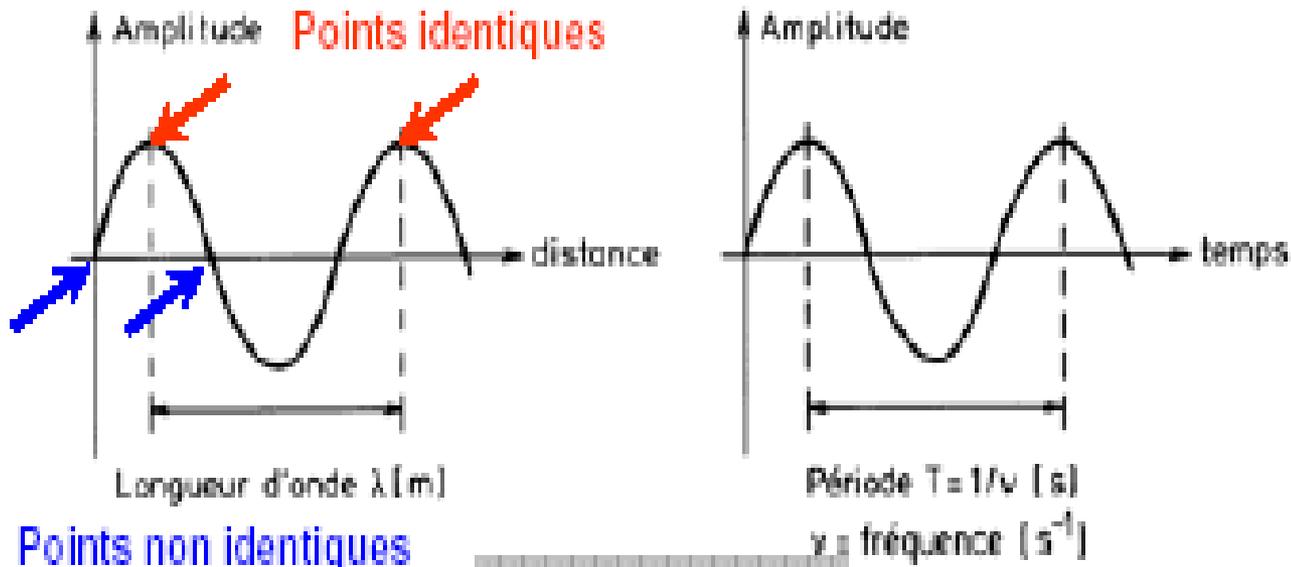
Champs électrique et magnétique oscillants.

L'énergie se transmet à travers l'espace

L'onde est définie par deux grandeurs: la longueur d'onde et la fréquence



Chap. 3. Structure électronique de l'atome



$$E = h \cdot \nu$$

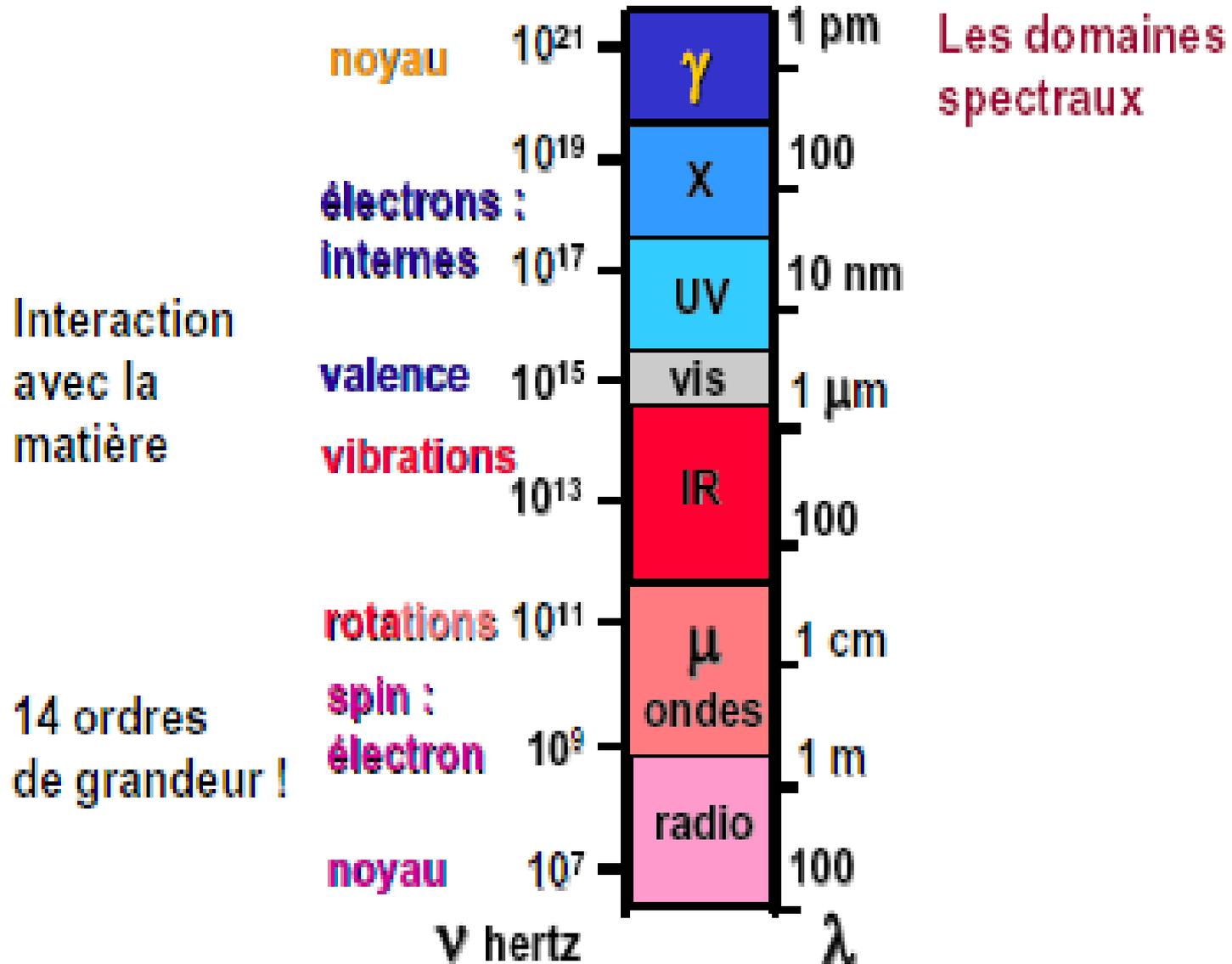
$$\nu = \lambda \cdot \nu = c/n$$

h = cste de Planck $6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s
 c = vitesse lumière $3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹
 ν = fréquence en hertz (s⁻¹)
 λ = longueur d'onde en m (ou nm)
 $n = c/\nu$ = indice de réfraction

Unités de E

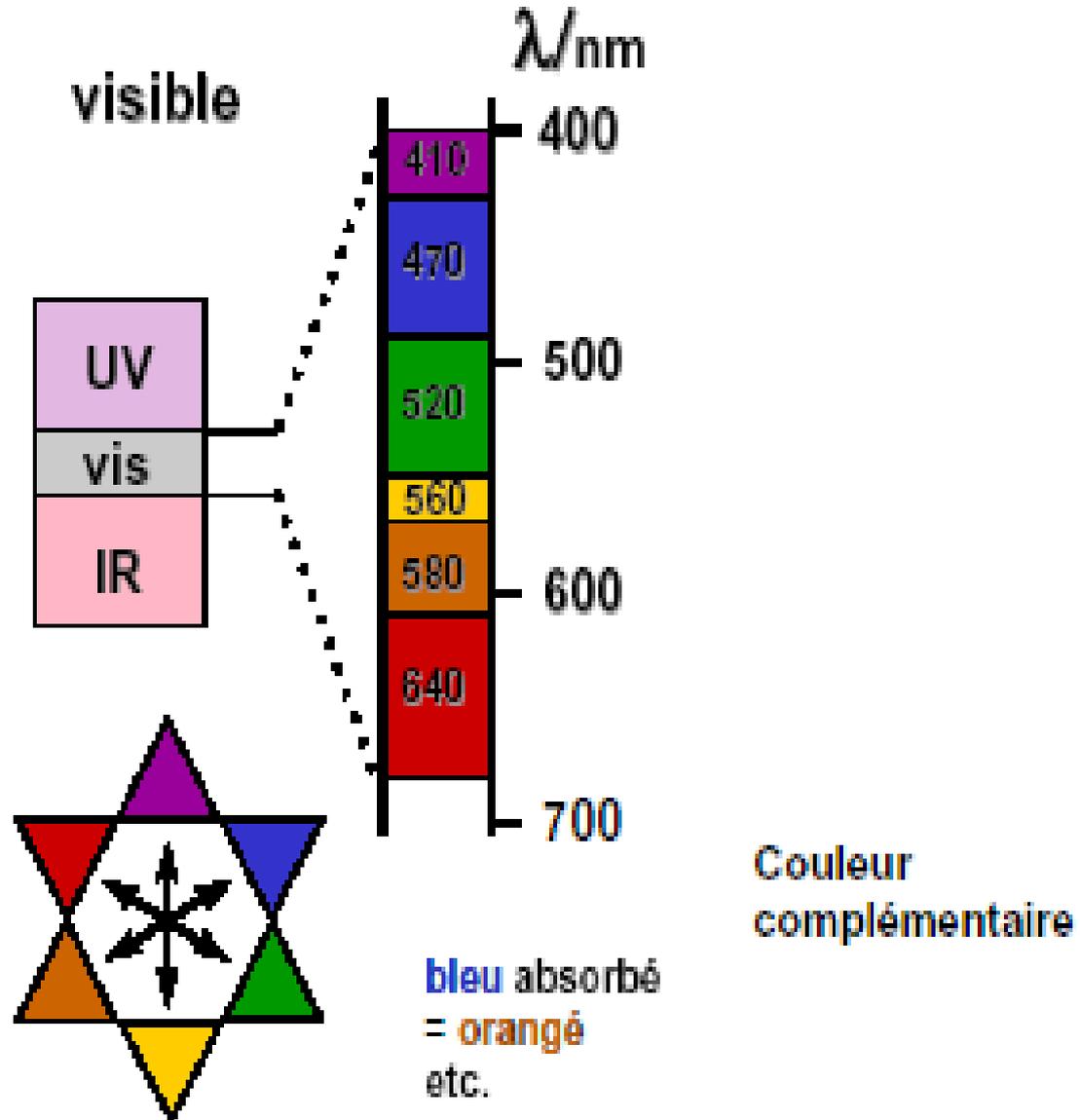
eV $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J ou $96,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 cm^{-1} $E = hc/\lambda$ (vide)
 $1 \text{ cm}^{-1} = 2 \cdot 10^{-23}$ J ou $12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Chap. 3. Structure électronique de l'atome



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

La lumière visible



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Absorption de lumière

Un photon $h\nu$ est absorbé par un électron (énergie E_1) qui passe dans une orbitale d'énergie supérieure (E_2)

Émission de lumière

Phénomène inverse : l'électron retourne dans son orbitale initiale, plus stable en émettant l'énergie excédentaire sous forme de lumière

Condition (de résonance)

$$E_2 - E_1 = h\nu$$



Spectre continu



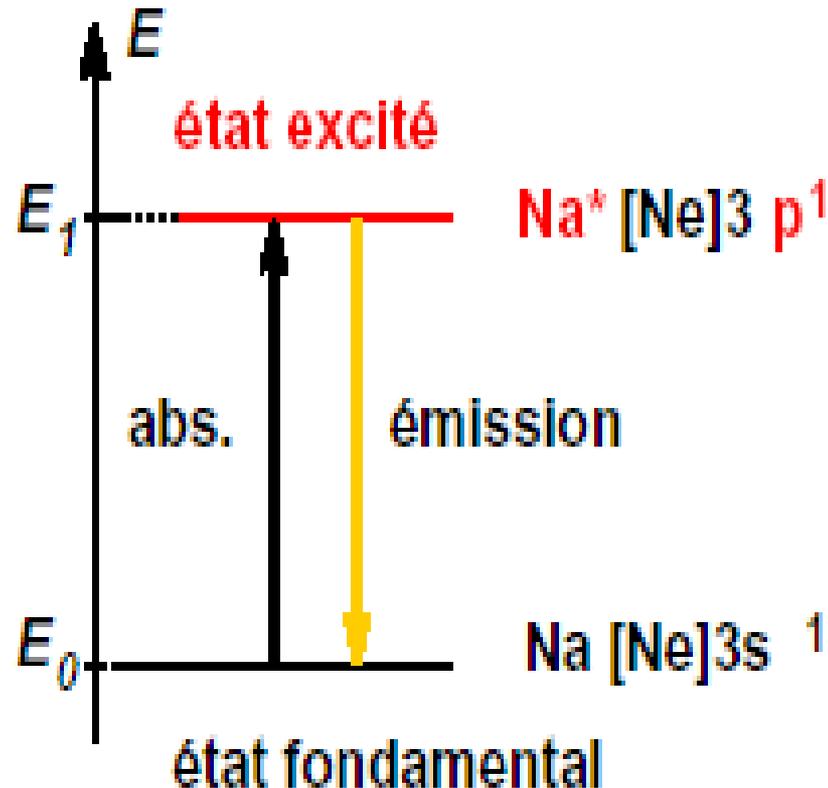
Spectre d'émission



Spectre d'absorption

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Exemple : Raie jaune du sodium :



$E_1 - E_0$ correspond à 589 nm

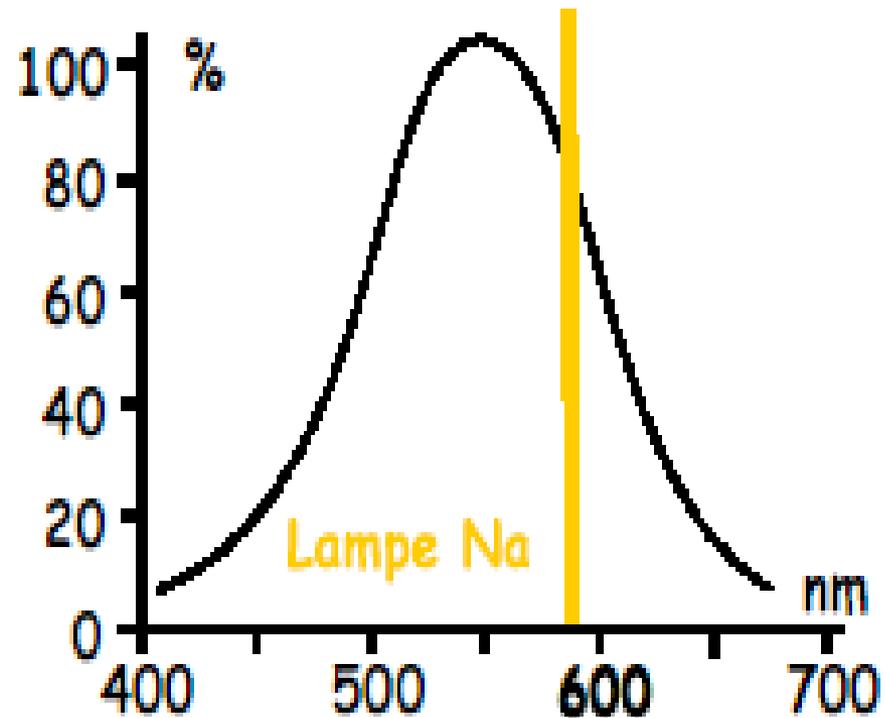
Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Lampes à
décharge à haute
intensité
utilisant la
vapeur de Na
(éclairage public)



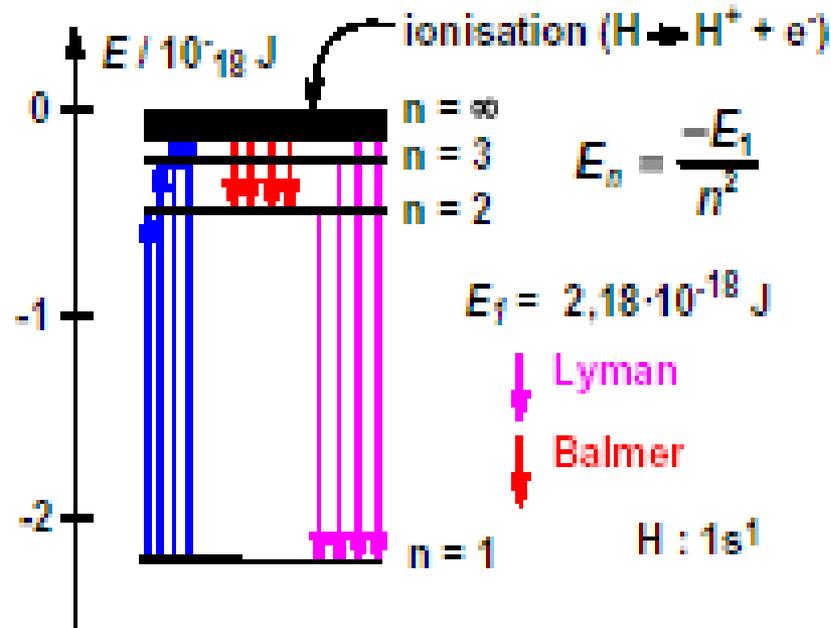
180 lumen/watt

Sensibilité relative de l'œil humain



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Le spectre de l'atome d'hydrogène H



Longueur d'onde des raies de Balmer ?

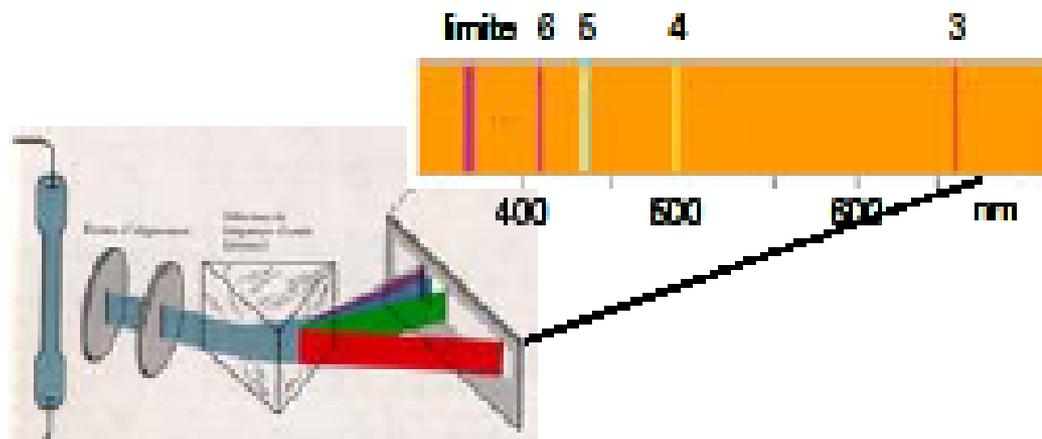
$$h\nu = E_n - E_2 = E_1 \left(-\frac{1}{n^2} + \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_1 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)} = \frac{6,63 \cdot 3 \cdot 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ J}}$$

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

$$\lambda = 9,12 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

n	λ/nm	n	λ/nm
3	656,6	6	410,1
4	486,4	7	397,2
5	432,3	8	389,1



Chap. 3. Structure électronique de l'atome

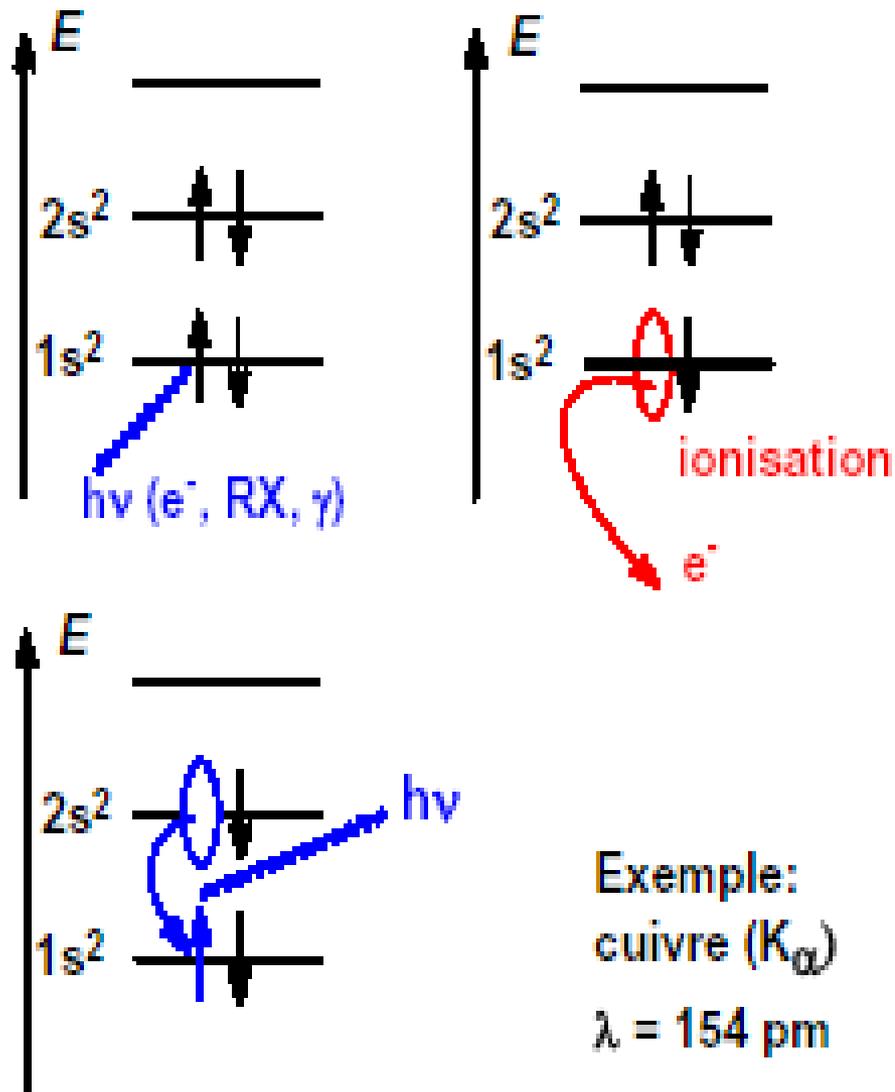
Spectres atomiques dans l'UV-visible

- Chaque atome ou ion possède un nombre élevé de niveau d'énergie
Il en résulte un spectre caractéristique avec de nombreuses raies fines ; Fe(III) : 285 raies!
- Toutes les transitions ne sont pas permises. Il y a des règles, appelées règles de sélection, dictées par la mécanique quantique.

règle de sélection : $\Delta\ell = \pm 1$

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

Spectres de rayons X



Exemple:
cuivre (K_{α})
 $\lambda = 154 \text{ pm}$

Chap. 3. Structure électronique de l'atome

- Chaque élément possède un spectre de rayons X caractéristique composés de nombreuses raies, mais une d'entre elles est généralement plus intense.
- Utilité:
 - radiographies (absorption de RX)
 - détermination de structures (diffraction de RX)
 - analyses élémentaires (émission de RX)