

Partie I Structure de l'atome

V. Michaud (MX)

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

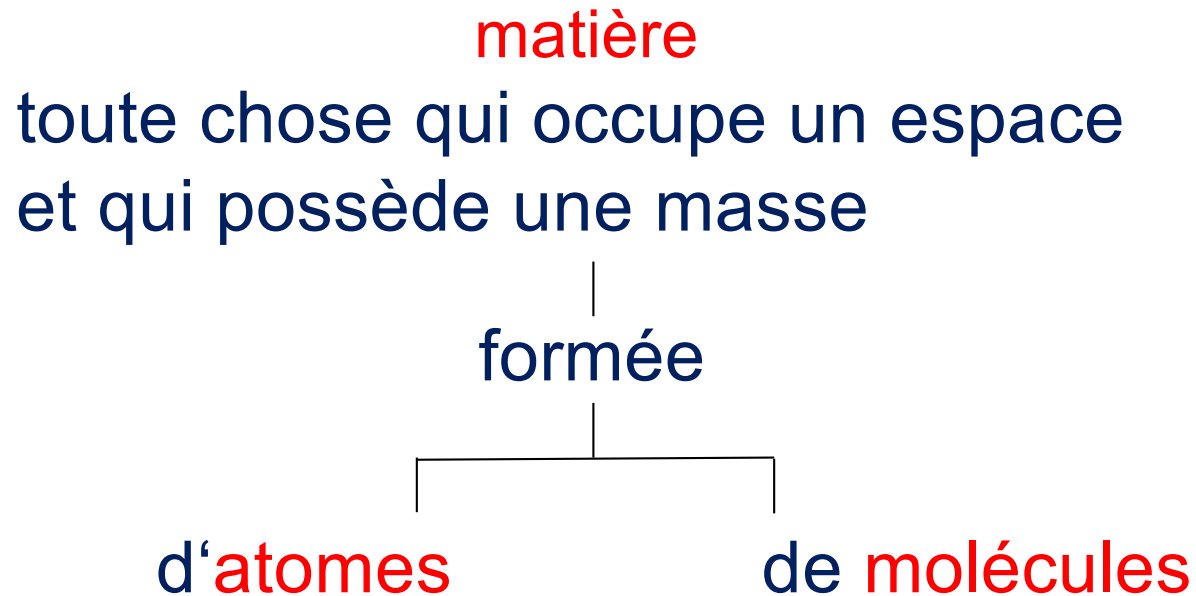
EPFL

Table des matières

- Introduction, objectif du cours
- Les atomes
- Modèle de Bohr
- Dualité onde particule
- Mécanique quantique: les orbitales

Objectifs du cours

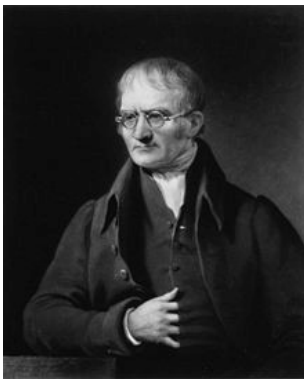
- Rappel sur la structure des atomes, les orbitales atomiques.



Les pionniers de l'hypothèse atomique



Au 4^{ème} siècle avant notre ère, le philosophe Démocrite pense que la matière est formée de petites particules indivisibles. Il a nommé ces particules atomes (du grec *atomos* : indivisible).



John Dalton
1766-1844

Au début du 19^{ème} siècle, Dalton élabore un modèle atomique:

- Les atomes d'un même élément sont identiques (en masse) mais les atomes d'un élément donné diffèrent de ceux des autres éléments.
- Les composés résultent de l'association, selon des proportions fixes, d'atomes d'éléments différents (CO₂ H₂O etc)
- Lors d'une réaction chimique, aucun atome n'est créé, ni détruit, ni divisé.

Les pionniers de l'hypothèse atomique

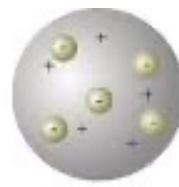
Plusieurs grandes découvertes au XIX et début XXème siècle (voir annexes du cours) ont permis de comprendre que l'atome est constitué lui-même d'éléments distincts, protons et neutrons qui forment le noyau, et les électrons, qui peuvent être aussi arrachés de l'atome si on bombarde avec assez d'énergie. Les électrons ont une charge négative et sont attirés par le noyau qui a une charge positive (protons).



1809

John Dalton

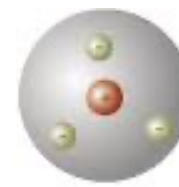
une boule



1897

Joseph J. Thomson

un pain aux raisins



1910

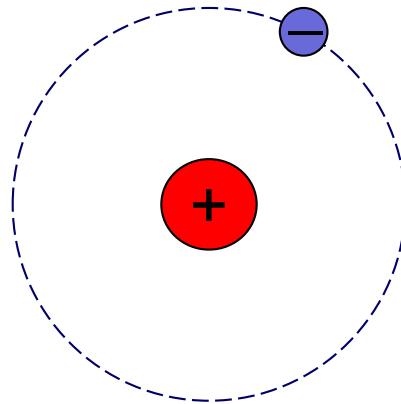
Ernest Rutherford

les électrons autour du noyau formé de protons

Organisation des électrons dans un atome

- Le modèle de Rutherford est cependant instable, si l'électron émet continuellement de l'énergie, alors il perd de l'énergie et il irait s'écraser sur le noyau. De plus, cela n'explique pas les raies d'absorption ou d'émission discrètes observées expérimentalement (que l'on va voir juste après).
- Bohr, en 1913 tout en gardant une vision classique, a postulé la quantification de l'énergie et, par intuition, du moment cinétique.

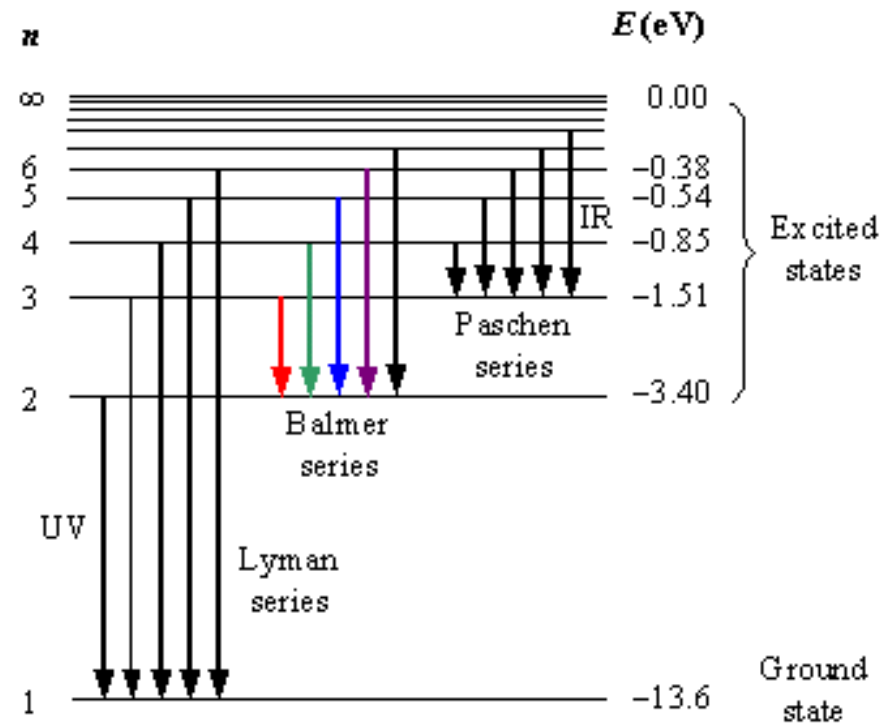
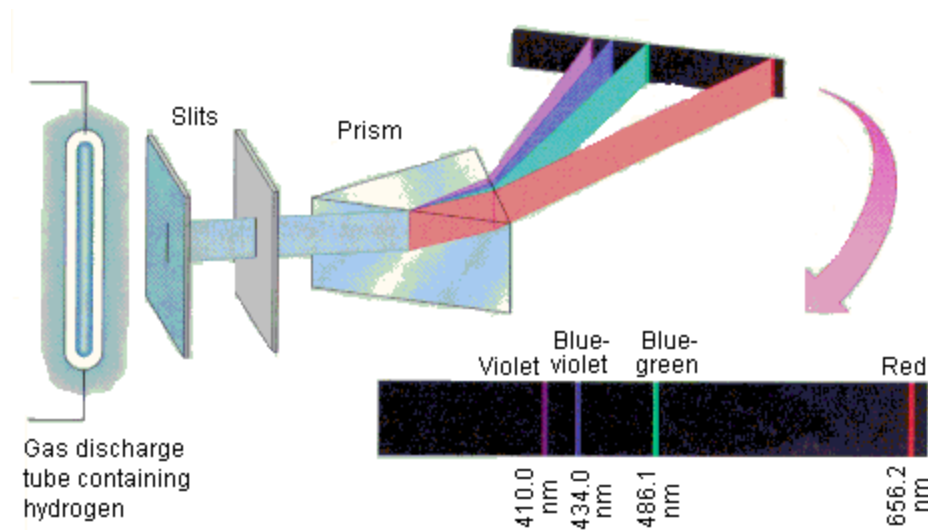
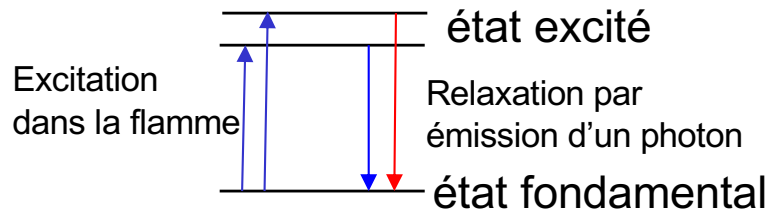
Hydrogène



$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Réponse d'un atome d'hydrogène

Radiations émises par des atomes d'hydrogène excités



Spectre de l'hydrogène atomique

$$E_n = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Photons et quantas

L'énergie ne peut être transférée que par quantités discrètes appelées **quanta** (non continue).

Les radiations électromagnétiques transportent de l'énergie à travers l'espace.

➔ Une raie de radiation électromagnétique est un flux de nombreux « paquets » d'énergie électromagnétique appelés **photons** (pour la lumière).

$$E = h\nu$$

E : énergie du photon en Joules

ν : fréquence en Hz, (s⁻¹)

h : constante de Planck = 6.63 x 10⁻³⁴ J.s

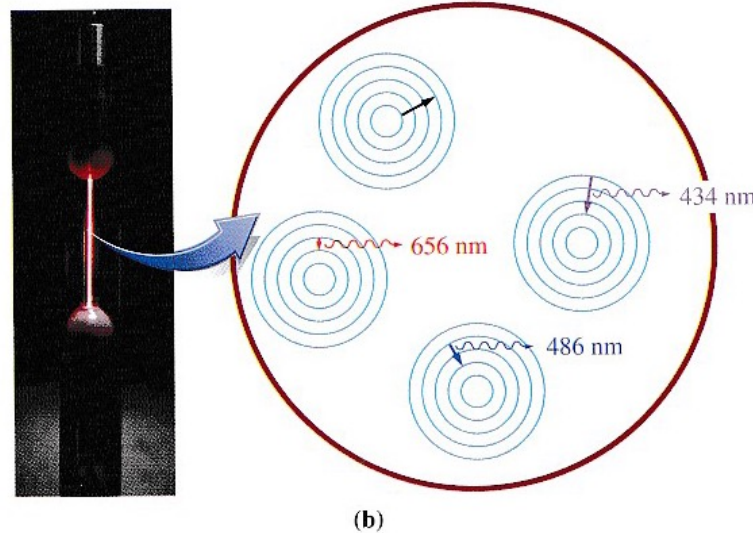
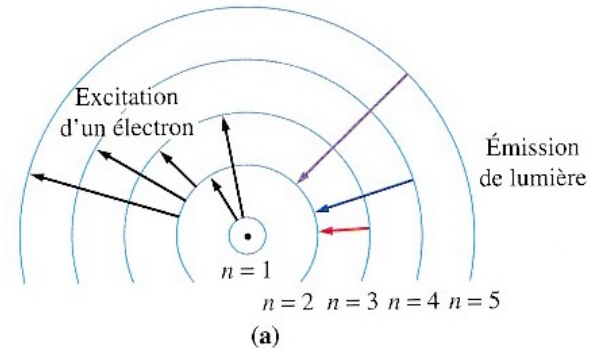
color	approximate temperature		
	°F	°C	K
dark red	500	500	773
blood red	1075	630	855
dark cherry	1175	635	910
medium cherry	1275	660	990
cherry	1375	675	1020
bright cherry	1450	679	1050
salmon	1550	685	1115
dark orange	1650	680	1160
orange	1725	684	1215
lemon	1830	1000	1270
light yellow	1975	1080	1355
white	2200	1205	1480



Lumière émise par un métal chauffé

Modèle de Bohr pour l'hydrogène

Modèle: l'électron tourne autour du noyau, sur une couche/orbite électronique bien définie. Si on excite l'atome, l'électron passe à une orbite supérieure, et émet de la lumière (longueur d'onde λ) quand il redescend à sa position initiale.



◀ **Figure 4.17**
Modèle de Bohr relatif à l'atome d'hydrogène

(a) Le schéma représente une partie du modèle de l'atome d'hydrogène, dans lequel le noyau occupe le centre de l'atome, et l'électron se trouve sur l'une des orbites discrètes: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ Lorsque l'atome est excité, l'électron passe à un niveau d'énergie plus élevé (les flèches noires). La transition d'un électron à un niveau d'énergie inférieur s'accompagne de l'émission de lumière.

(b) Représentations de transitions électroniques associées à la couleur violacée d'une lampe à hydrogène. Dans le sens des aiguilles d'une montre, en commençant par le haut, excitation d'un électron du niveau $n = 1$ au niveau $n = 4$; chute d'un électron du niveau $n = 5$ au niveau $n = 2$; chute d'un électron du niveau $n = 4$ au niveau $n = 2$; chute d'un électron du niveau $n = 3$ au niveau $n = 2$.

Niveau d'énergie:
$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

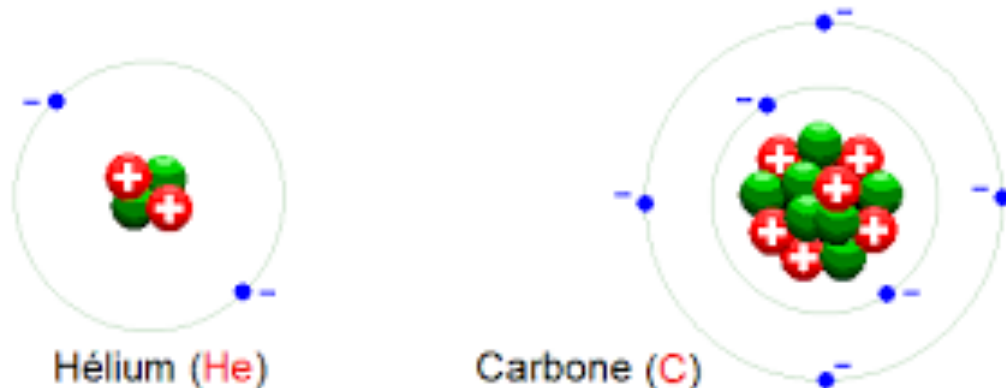
Rayon atomique :
$$r_{\text{Bohr}} = 0.53 \text{ \AA}$$

Constante de Rydberg R_∞ (empirique):
$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

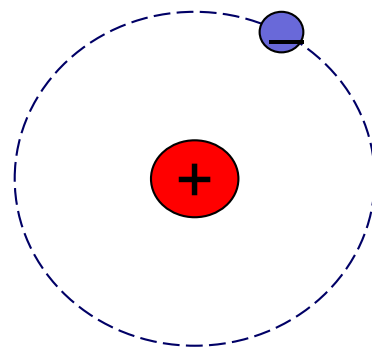
Problème du modèle de Bohr

Le modèle n'arrive pas à expliquer le spectre d'éléments à plusieurs électrons, ni la nature des liaisons chimiques. La mécanique quantique, à partir de 1925, va prendre le pas pour expliquer les atomes et les liaisons entre atomes, et ce jusqu'à ce jour.

Atomes autre que hydrogène?



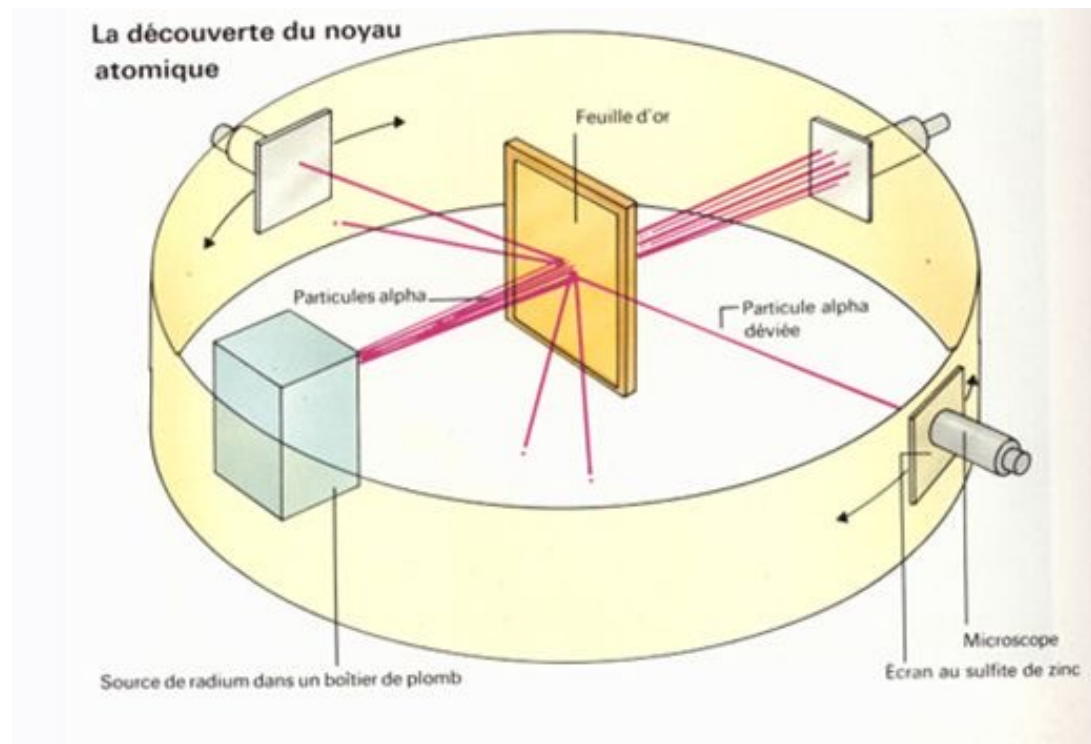
Hydrogène, ok



$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Présence des neutrons

- Problème: la masse totale de l'atome ne peut pas seulement s'expliquer par la masse des protons.
- Hypothèse: le noyau contient également des particules dont la masse est à peu près identique à celle du proton, mais qui ne portent pas de charge électrique.
- Découverte: 1932 par J. Chadwick (bombardement d'atomes de Be avec des particules α qui sont du He^{2+})



Structure de l'atome

→ Toute la charge positive et presque toute la masse sont concentrées dans le minuscule noyau, et les électrons chargés négativement entourent le noyau. Le numéro atomique est donné par le nombre de protons dans le noyau.

Particule	Symbole	Masse relative approximative	Charge relative	Position dans l'atome
Proton	p ⁺	1u	1+	noyau
Neutron	n	1u	0	noyau
Électron	e ⁻	0,000545u	1-	autour du noyau

Les électrons

Qu'est ce qu'un électron:
Une particule?
Une onde?
A la fois, onde et particule?
Autre chose: ni onde, ni particule?

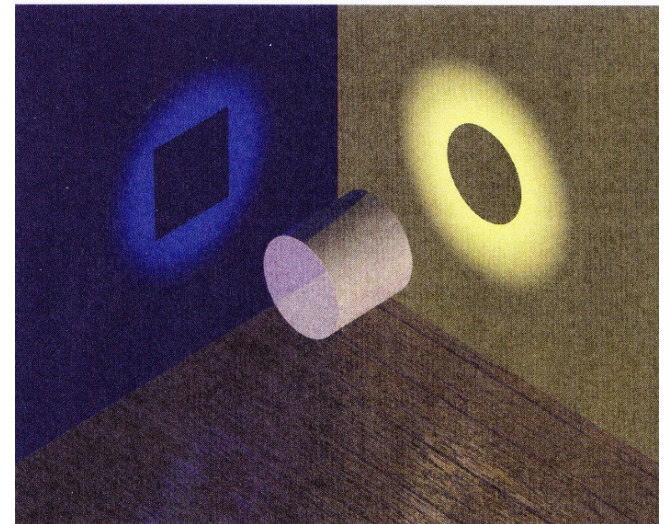
Dualité onde - particule de l'électron:

L'électron ne ressemble à rien de macroscopique.

Suivant comment on l'observe il apparaît soit plutôt comme une onde, soit plutôt comme une particule.

Pour comprendre comment les électrons sont disposés autour du noyau, il faut analyser la lumière émise par les atomes quand ils ont été «énergisés».

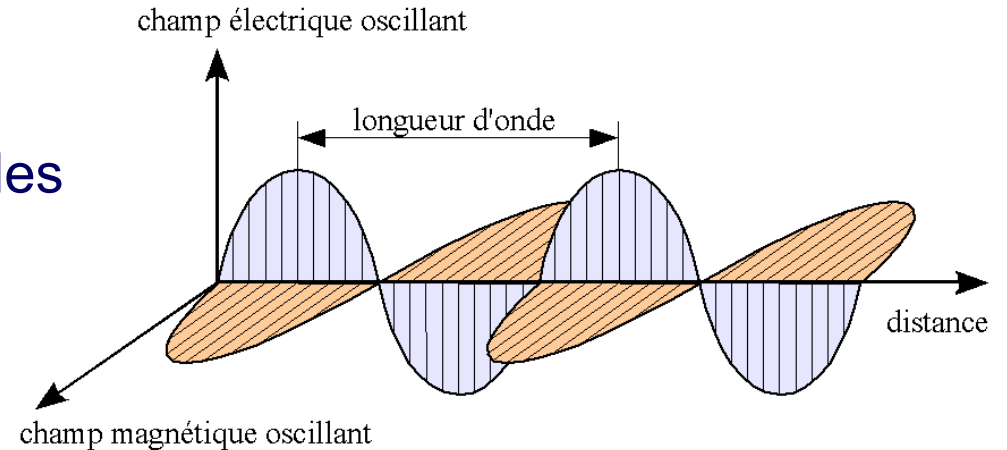
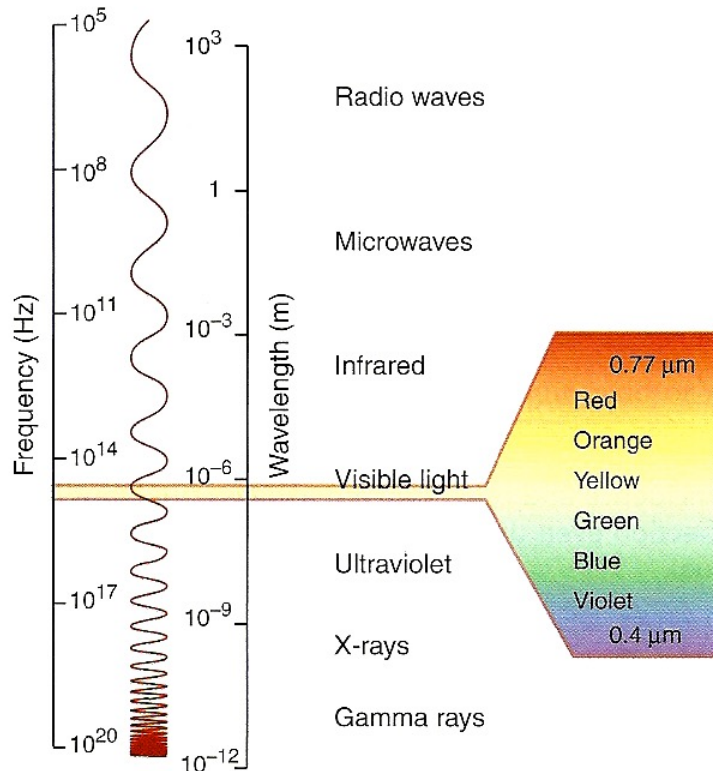
une analogie



Qu'est-ce que la lumière?

C'est une onde électromagnétique qui résulte du mouvement de charge électriques.

Ce mouvement produit des oscillations des champs électrique et magnétique, qui se propagent dans l'espace.



Dans le vide:

$$\lambda \nu = c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

vitesse c

longueur d'onde λ

perméabilité du vide μ_0

permittivité du vide ϵ_0

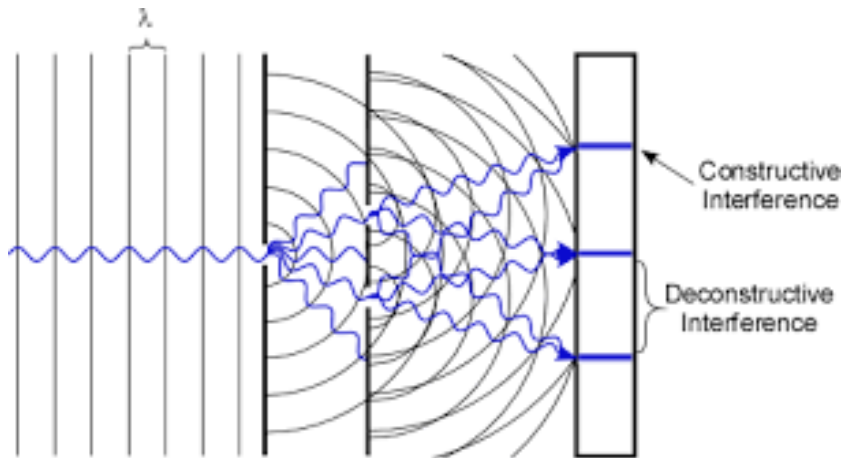
fréquence: $\nu = 7.5 - 3.75 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$E = 1.25 - 2.5 \text{ eV}$

Dualité onde-particule

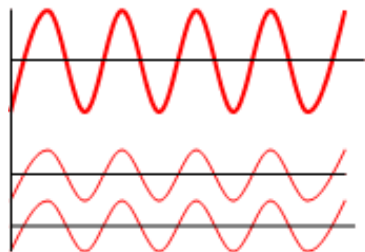
ONDE

Observation de la diffraction

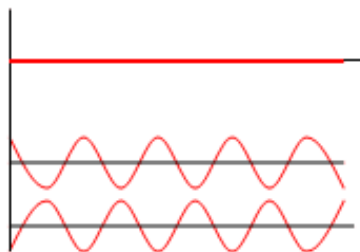


Interférence

constructive

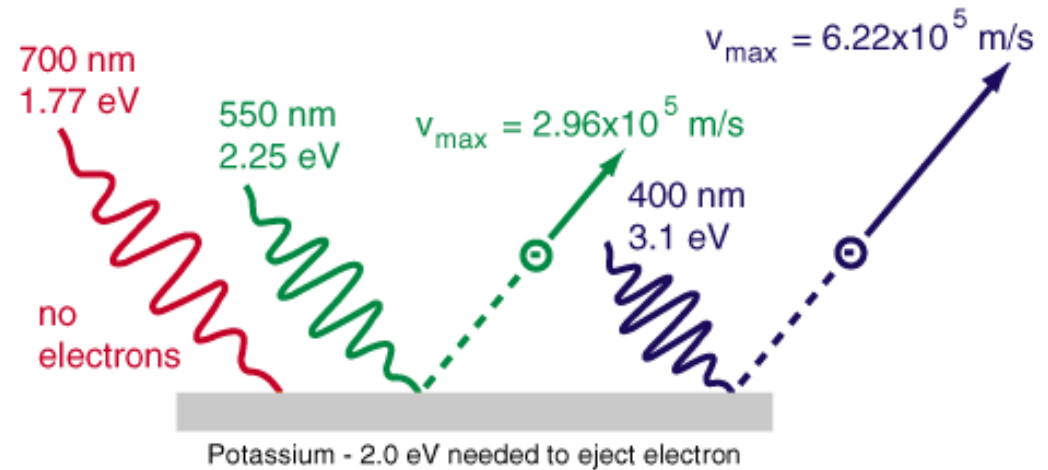


destructive



PARTICULE

Effet photoélectrique (potassium)



Un seul photon doit transmettre suffisamment d'énergie à un électron pour le déloger.

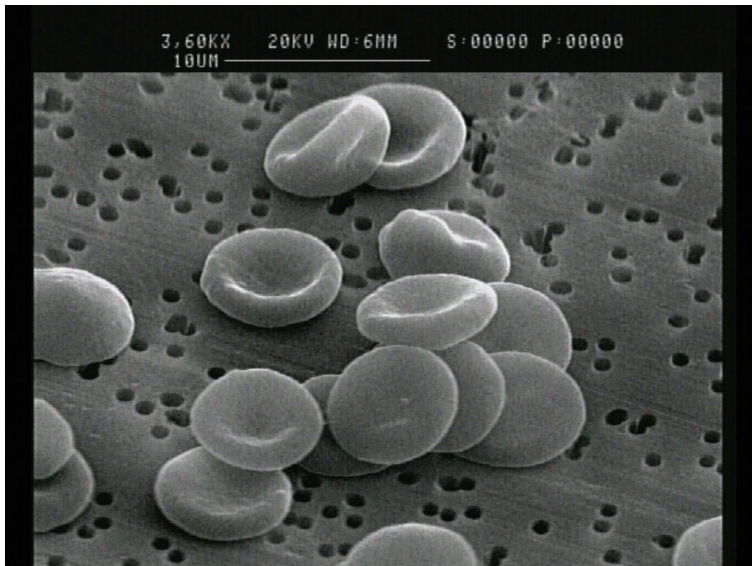
<https://www.youtube.com/watch?v=puT36rd9dkQ>

Nature ondulatoire de la matière

On a vu que la lumière est une onde et une particule (photons), mais est ce que la matière, qui est formée de particules, peut aussi être considérée comme une onde?

Suppositions de **Louis de Broglie** en 1923: une particule de masse m , qui se déplace à la vitesse v se comporte comme une onde de longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \text{ où } h : \text{ constante de Planck} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$



L'hypothèse fut vérifiée quelques années plus tard, et a permis de développer le microscope électronique (faisceaux d'électrons au lieu de faisceaux de lumière à travers des lentilles, donc petite longueur d'onde et meilleure résolution)

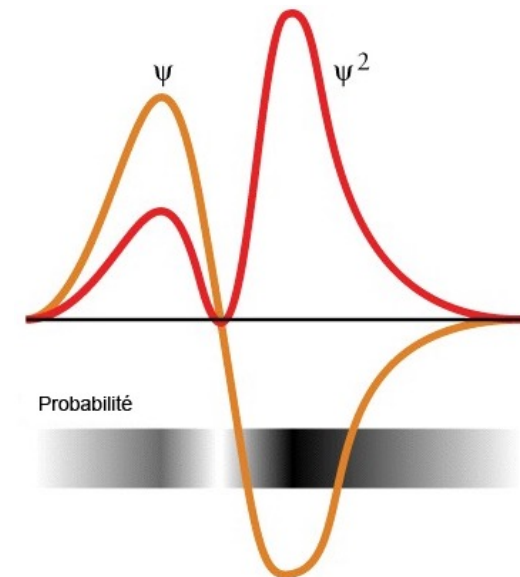
Mécanique quantique: la fonction d'onde

Schrödinger (1926):

$$\begin{aligned} \text{énergie cinétique} + \text{énergie potentielle} &= \text{énergie totale} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi &= E\psi \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{H\psi} &= E\psi \end{aligned}$$

(H: hamiltonien; ψ = fonction d'onde)

La fonction d'onde ψ , décrit les états d'énergie de l'atome, et est solution de l'équation donnée ici.



Interprétation de ψ :

$\Psi^2(x)$ densité de probabilité de présence de l'électron.

On ne parle plus de position précise d'un électron, mais de probabilité de présence d'un électron dans un espace donné.

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx$$

Mécanique quantique: L'incertitude

Heisenberg (1925) : Il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse d'une particule aussi petite qu'un électron. En voulant mesurer la position, on modifie sa vitesse et vice-versa.

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

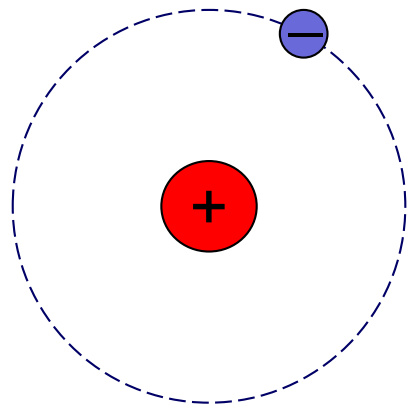
Δx : incertitude sur la position

$\Delta p = m\Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement donc sur la vitesse

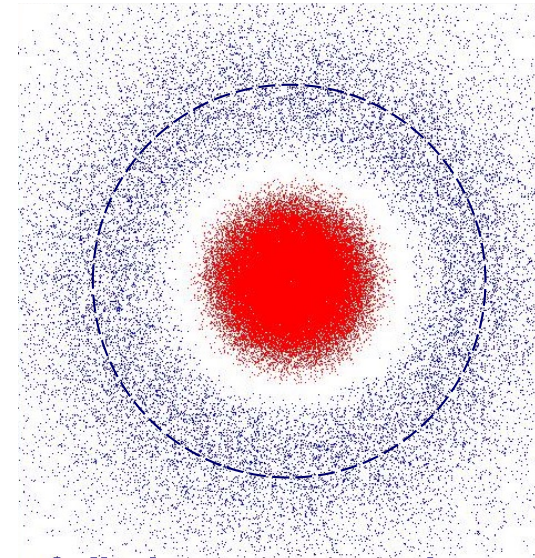


Modèle actuel de structure de l'atome

La physique quantique a permis de comprendre la structure électronique des atomes



Hydrogène

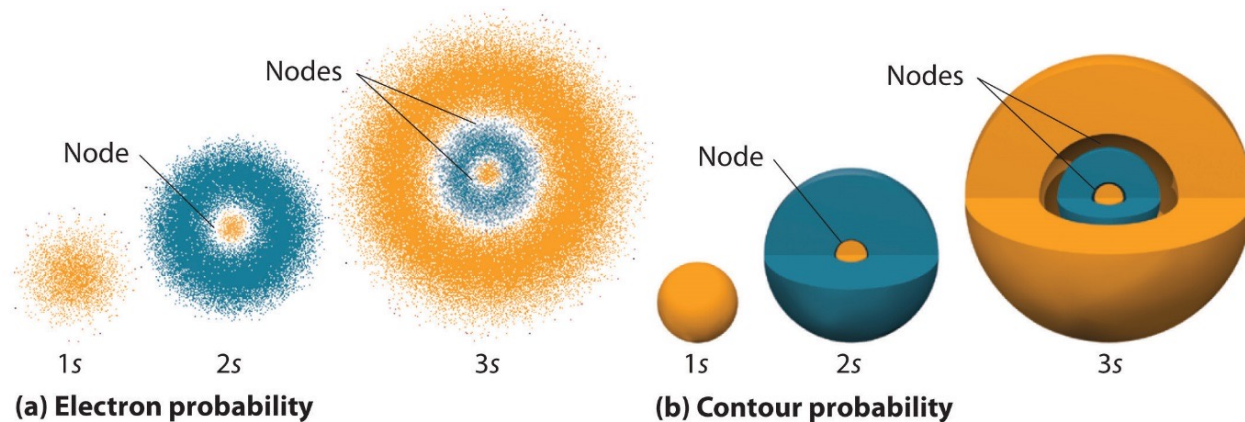


Vision quantique

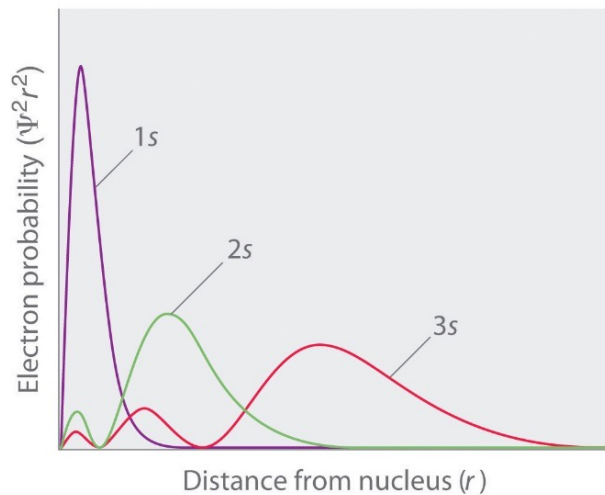
L'électron est représenté par une fonction $\psi(\mathbf{r},t)$ telle que $||\psi||^2 dV$ représente la probabilité de le trouver dans un élément de volume dV

Solution de l'équation de Schrodinger: orbitales

Les diverses solutions de l'équation de Schrödinger sont des orbitales (ψ_{n,l,m_l}) définies par 3 nombres entiers (appelés nombres quantiques): n , l , m_l



Une orbitale est une expression mathématique.



(c) Radial probability

La fonction de distribution radiale donne la densité de probabilité de présence de l'électron pour un rayon donné sommée dans toutes les directions.

Cette description qualitative suffit à expliquer la configuration électronique et la réactivité chimique de la plupart des éléments (définie par les électrons de valence)

Résumé

- Les atomes sont constitués de protons, neutrons et électrons. Le noyau se compose de protons et de neutrons et il constitue la quasi-totalité de la masse de l'atome.
- L'énergie d'un rayonnement électromagnétique (caractérisée par sa fréquence ν , longueur d'onde λ et la vitesse c) est nécessairement un multiple entier d'une quantité fondamentale, le quantum (pour la lumière: photon).
- Le spectre d'émission d'un atome hydrogène est expliqué par la théorie de Bohr où un électron peut seulement occuper certaines orbites (= niveau d'énergie) autour du noyau.
- Le traitement de la structure atomique par la mécanique ondulatoire permet de considérer les électrons comme une onde de matière qui entoure le noyau. Cette propriété est représentée par une équation d'onde et les solutions de cette équation sont appelées fonctions d'onde.

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Savoir ce qu'est un atome, un proton, un neutron, un électron*
- *Savoir ce qu'est un quantum d'énergie et comment cela se traduit pour un atome.*
- *Savoir faire quelques calculs simples avec l'équation de Broglie*
- *Pas besoin de connaître l'équation de Schrodinger! Vous verrez cela en physique plus tard...*

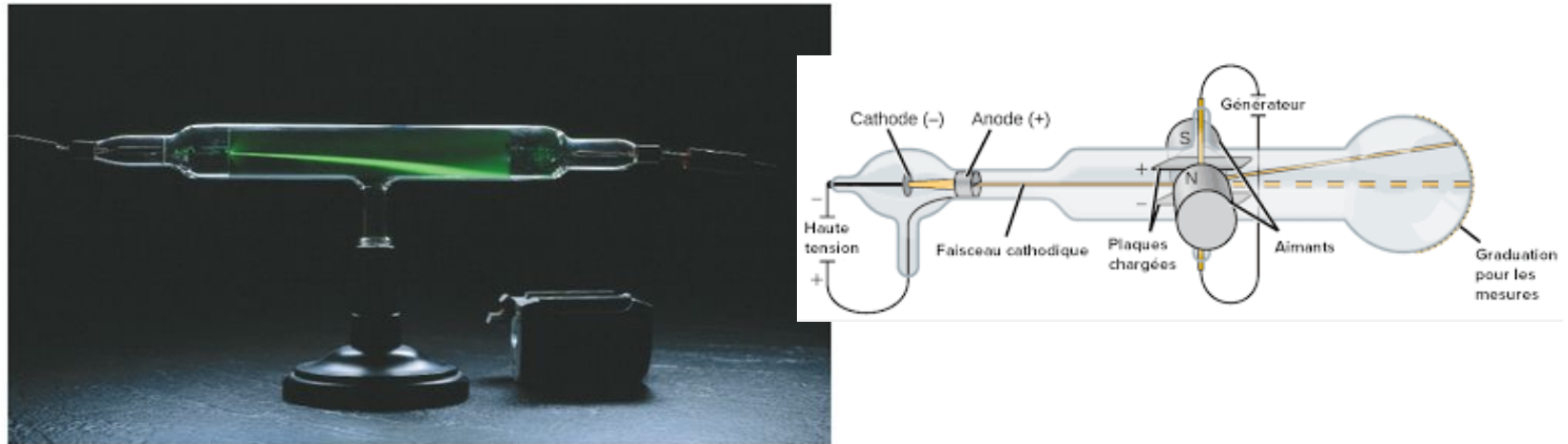
Pour la prochaine fois

- *Si ces concepts ne constituent pas un rappel des cours de chimie pour vous, lisez le chapitre 1 et 4 du livre de Hill, Chimie générale.*

Annexe

Joseph John Thomson (1856-1940)

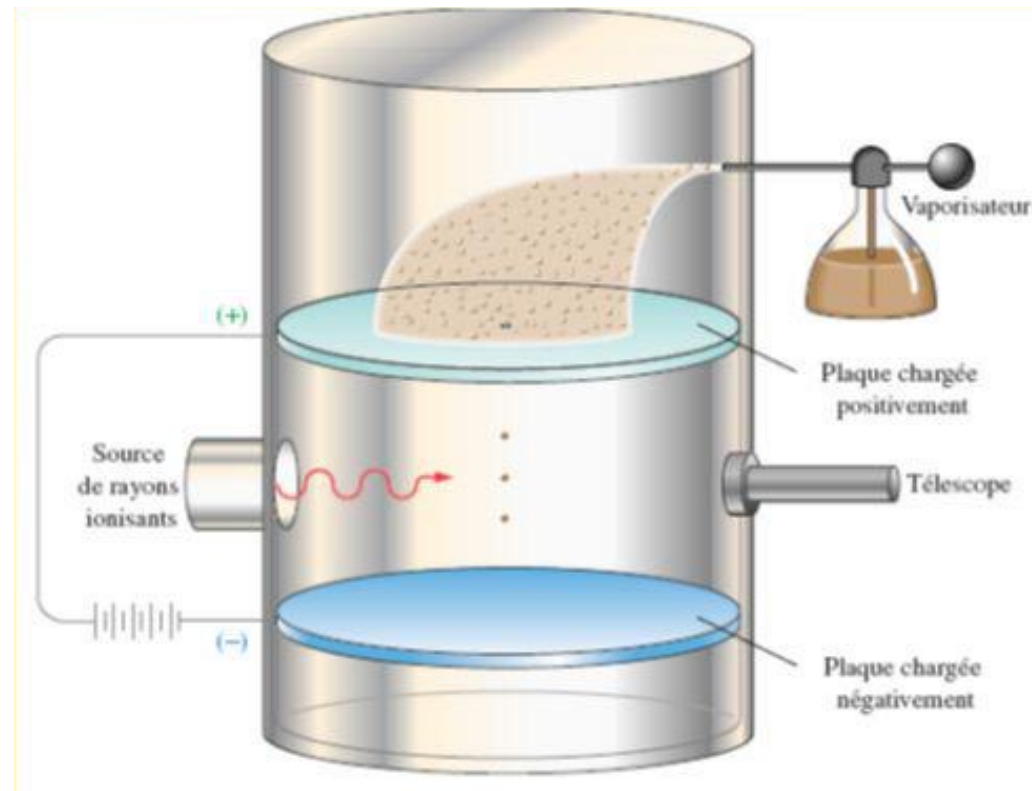
Découverte des électrons



- Les rayons cathodiques sont déviés par un champ magnétique (un aimant) ou électrique
- 1887 : J. J. Thomson établit que les rayons cathodiques émis lorsque l'on soumet un gaz sous basse pression à une forte différence de potentiel sont constitués de particules chargées négativement arrachées à la matière, et découvre ainsi l'électron ; c'est la première décomposition de l'atome. www.taliba.net 13

Annexe

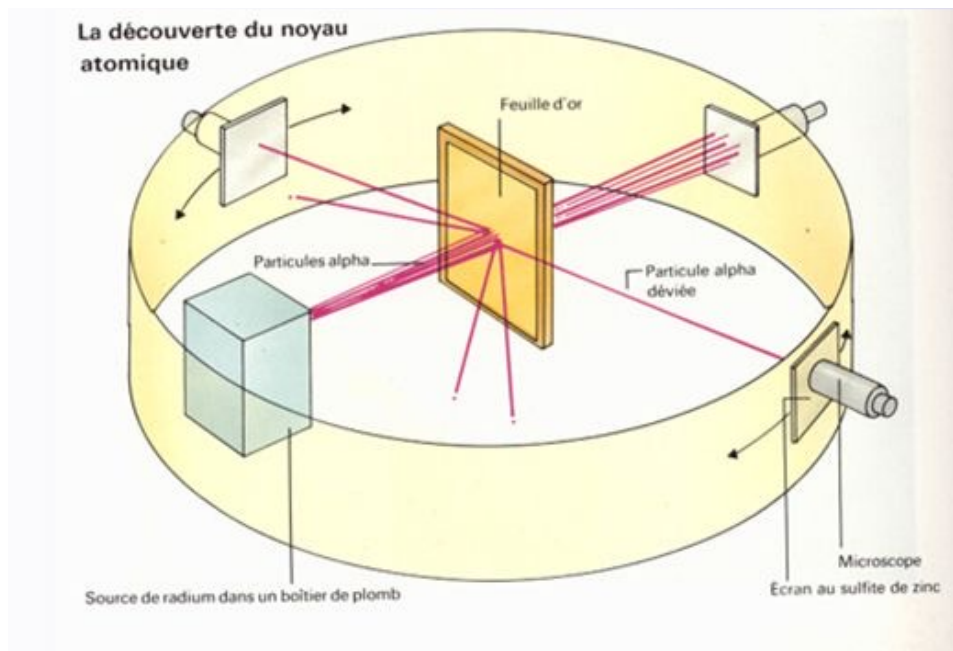
L'expérience consiste à placer **une gouttelette d'huile** de petite taille dans un champ électrique vertical. Les gouttelettes sont ionisées par une petite source radioactive émettant des rayons β . En observant le mouvement des gouttelettes, on peut déduire leur charge. Il est alors possible de vérifier si cette charge est distribuée de manière continue ou discrète. Dans ce deuxième cas, il devrait alors être possible de déterminer la charge élémentaire ; la charge de l'électron



Annexe

Rutherford, Geiger et Marsden réalisent une expérience cruciale.

Ils bombardent des **feuilles d'or par des particules alpha** (ce sont des particules de charge électrique positive double, issues de la radioactivité naturelle.)



Le scintillement lumineux observé sur l'écran permet de visualiser la collision par les particules α . Au lieu de la répartition statistique gaussienne attendue avec la théorie du "plum-pudding", l'expérience montre que la plupart des particules traversent la feuille d'or sans déviation. E. Marsden et H. Geiger découvrent en affinant cette technique que des particules α (1 sur 8000) sont déviées avec un angle supérieur à 90°

Cette expérience met en évidence le caractère lacunaire de la matière et montre que les charges positives de l'atome sont fortement localisées dans l'espace. E. Rutherford propose alors un modèle en accord avec cette observation : le modèle planétaire.

Annexe

Considérons l'atome le plus simple de la nature, l'hydrogène, composé d'un proton dans le noyau et d'un électron gravitant autour. Dans la vision classique de **l'atome de Bohr**, cet électron tourne sur une orbite de manière analogue à la Lune tournant autour de la Terre, la force électrique remplaçant dans ce cas la force de la gravité. Appliquons donc les lois de la mécanique classique, à savoir que $\mathbf{F} = m_e \mathbf{a}$. L'accélération (en module) est donnée par v^2/r_0 où v est la vitesse de l'électron et r_0 le rayon de l'orbite supposée circulaire. La force électrique (en module) qui permet à l'électron de rester sur cet orbite autour du proton est donnée par $(4\pi\epsilon_0)^{-1} q^2/r_0^2$, où ϵ_0 est la constante diélectrique (ou permittivité) du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$). Remarque, on a remplacé $q_p q_e$ par q^2 , les charges étant égales au signe près. On a donc :

$$|F| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_0^2} = m_e \frac{v^2}{r_0}$$

Par ailleurs, l'énergie totale de l'électron est donnée par :

$$E_1 = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_0} + \frac{1}{2} m_e v^2$$

En tenant compte de la première relation, on obtient donc en sachant par ailleurs que le rayon de Bohr r_0 vaut 0.53 Angström :

$$E_1 = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_0} = -13.6 \text{ eV}$$

Annexe Le Chat de Schrödinger

Erwin Schrödinger a imaginé une expérience de pensée dans laquelle un chat est enfermé dans une boîte avec un dispositif qui tue l'animal dès qu'il détecte la désintégration d'un atome d'un corps radioactif ; par exemple : un détecteur de radioactivité type Geiger, relié à un interrupteur provoquant la chute d'un marteau cassant une fiole de poison — Schrödinger proposait de l'acide cyanhydrique, qui peut être enfermé sous forme liquide dans un flacon sous pression et se vaporiser, devenant un gaz mortel, une fois le flacon brisé.

Si les probabilités indiquent qu'une désintégration a une chance sur deux d'avoir eu lieu au bout d'une minute, la mécanique quantique indique que, tant que l'observation n'est pas faite (ou plus précisément qu'il n'y a pas eu de réduction du paquet d'onde), l'atome est *simultanément* dans deux états : intact et désintégré. Or le mécanisme imaginé par Erwin Schrödinger lie l'état du chat (mort ou vivant) à l'état des particules radioactives, de sorte que le chat serait *simultanément* dans deux états (l'état *mort* et l'état *vivant*), jusqu'à ce que l'ouverture de la boîte (l'observation) déclenche le *choix* entre les deux états. Du coup, il est impossible de dire si le chat est mort ou non au bout d'une minute.

La difficulté principale tient donc dans le fait que si l'on est généralement prêt à accepter ce genre de situation pour une particule, l'esprit refuse d'accepter facilement une situation qui semble aussi peu *naturelle* quand il s'agit d'un sujet plus familier comme un chat.

Un chat est enfermé dans une boîte avec un flacon de gaz mortel et une source radioactive. Si un compteur Geiger détecte un certain seuil de radiations, le flacon est brisé et le chat meurt. Selon l'interprétation de Copenhague, le chat est à la fois vivant et mort. Pourtant, si nous ouvrons la boîte, nous pourrions observer que le chat est soit mort, soit vivant.

