

La structure de l'atome

Arianna Marchioro

Qu'est-ce que la chimie?

Étude de la **composition**, de la **structure**, des **propriétés** et des **changements** de la matière ainsi que de l'**énergie** reliée aux changements

Matière

Toute chose qui occupe un espace et qui possède une masse

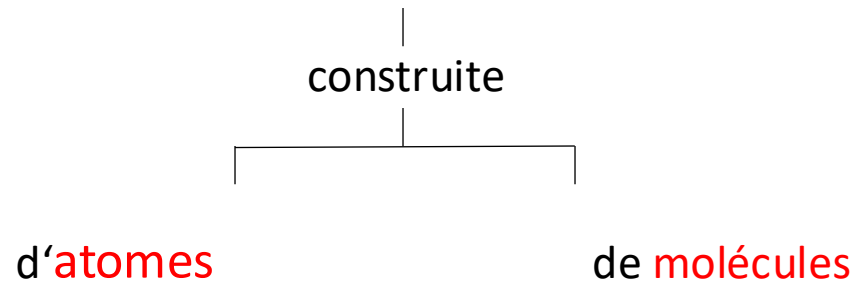


Table des matières

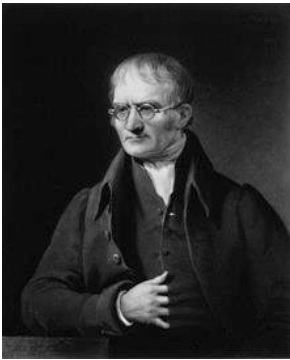
- Étude des atomes – électron, proton, neutron
- Dualité onde – particule
- Modèle de Bohr – l'atome d'hydrogène
- Mécanique quantique – les orbitales
- Tableau périodique des éléments

Références: Hill1, chap. 1.2; chap. 2 et 4

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 nome ces particules atomes, du grec « *atomos* » = indivisible, insécable



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*
- Les composés résultent de l'association, selon des proportions fixes, d'atomes d'éléments différents (CO_2 , H_2O , etc...)
- Lors d'une réaction chimique, aucun atome n'est créé, ni détruit, ni divisé

Étude des atomes – modèle nucléaire

- Concept d'atome indivisible: utilisé tout au long du XIXème siècle
- Fin XIXème – début XXème siècle: nouvelles expériences qui ont permis de comprendre la **structure interne des atomes**

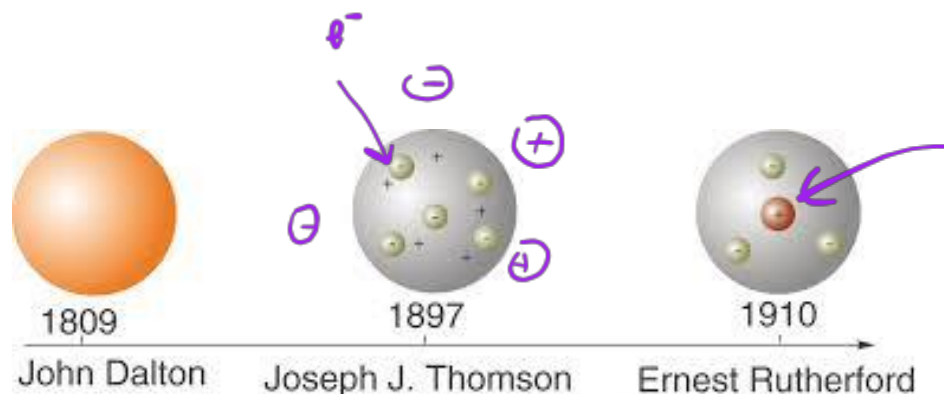
J.J. Thomson: rayons cathodiques

→ Découverte de l'électron comme particule chargée négativement

E. Rutherford: α -particules (He^{2+}) percutent contre une feuille de métal

→ Charge positive est concentrée au centre d'un atome

→ Hypothèse d'un noyau constitué de protons



Étude des atomes - les neutrons

Jusqu'en 1920, on a cru que l'atome était composé de protons et d'électrons uniquement.

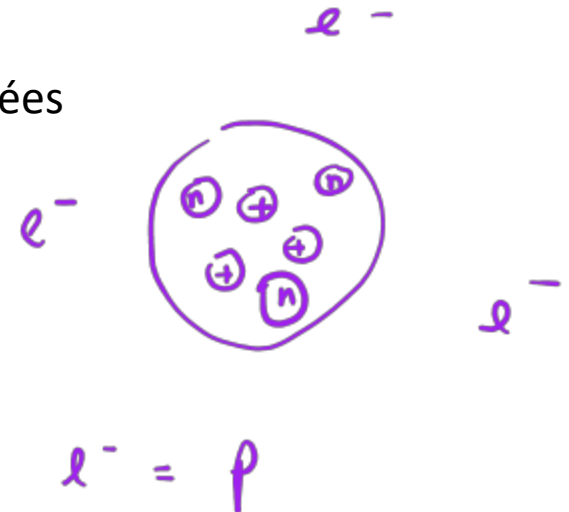
Problème: La masse totale de l'atome ne peut s'expliquer par la masse/le nombre de protons

Hypothèse: Le noyau contient également de particules dont la masse est à peu près identique à celle du proton, mais sans charge électrique

Découverte: J. Chadwick, 1932: Bombardement d'atomes Be avec particules α donne des particules jusque là inconnues: **les neutrons**

→ MODÈLE ACTUEL

- La charge positive et presque toute la masse sont concentrées dans un minuscule noyau
- Les électrons chargés négativement entourent le noyau
- Le nombre de protons dans le noyau va définir le numéro atomique Z



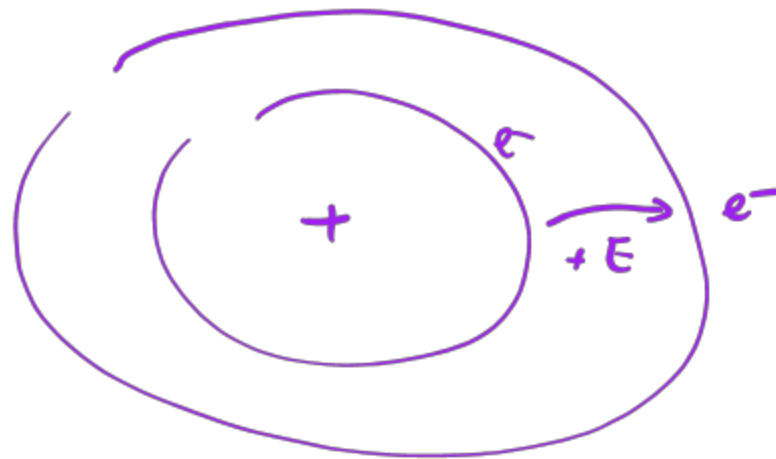
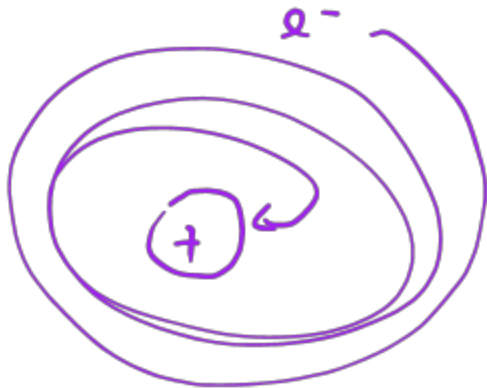
Étude des atomes - les neutrons

Particule	Symbole	Masse relative approximative	Charge relative	Position dans l'atome
Proton	p+	1u	1+	Noyau
Neutron	n	1u	0	Noyau
Électron	e-	0,000 545u	1-	Autour du noyau

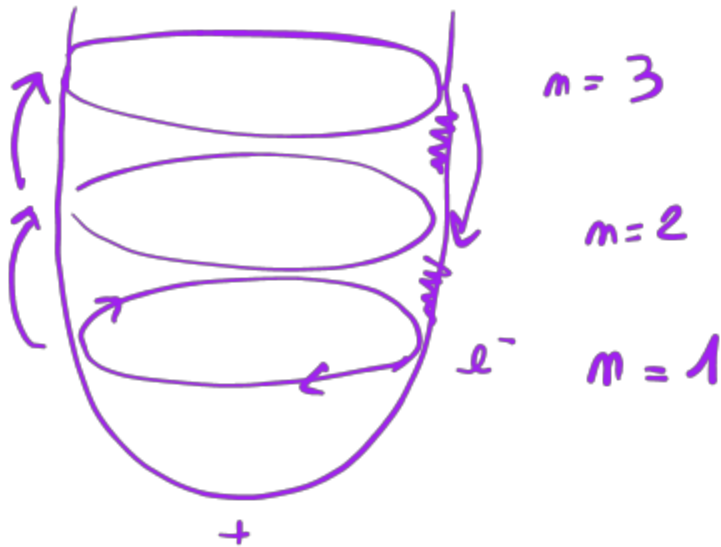
$$1 \text{ unité de masse atomique} = 1.660\,539\,068 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$
$$\cdot 10^{-31} \text{ kg (e-)}$$

Étude des atomes – les électrons

- Rutherford proposait de considérer l'atome comme un “système solaire miniature” avec le noyau au centre, les électrons en orbite et la force électrostatique à la place de la gravité
- Mécanique classique: l'électron finira un jour par 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)
- En 1913, Bohr a postulé que le moment cinétique des électrons est quantifié



Atome d'hydrogène: un électron et un proton



n = Nombre quantique principal

- On ne peut pas donner n'importe quelle énergie pour passer d'un palier à l'autre!
- L'énergie ne peut être transférée que par quantités discrètes appelées **quanta** (non continue)
- L'énergie est nulle quand l'électron est infiniment loin du noyau (n très grand)

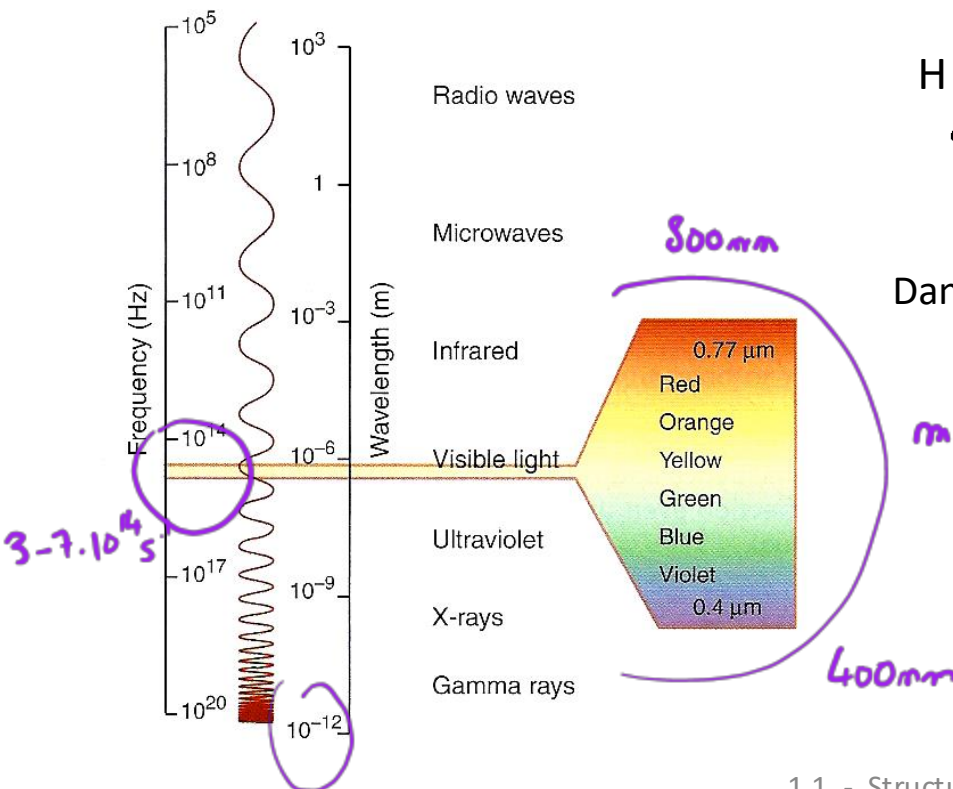
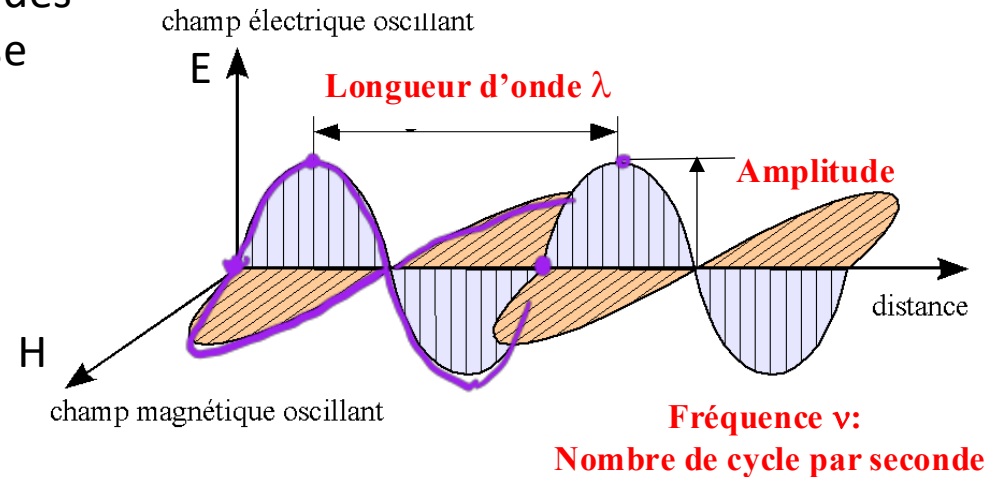
Atomes et lumière

- L'énergie peut être transmise aux atomes par la chaleur, une décharge électrique, ou par **les radiations électromagnétiques**
- Les radiations électromagnétiques transportent de l'énergie à travers l'espace

Rappel: Qu'est-ce que une radiation électromagnétique?

Onde électromagnétiques

- Résulte du mouvement de charge électriques
- Ce mouvement produit des oscillations des champs électrique et magnétique, qui se propagent dans l'espace
- Pas besoin de milieu pour se propager



Dans le vide:

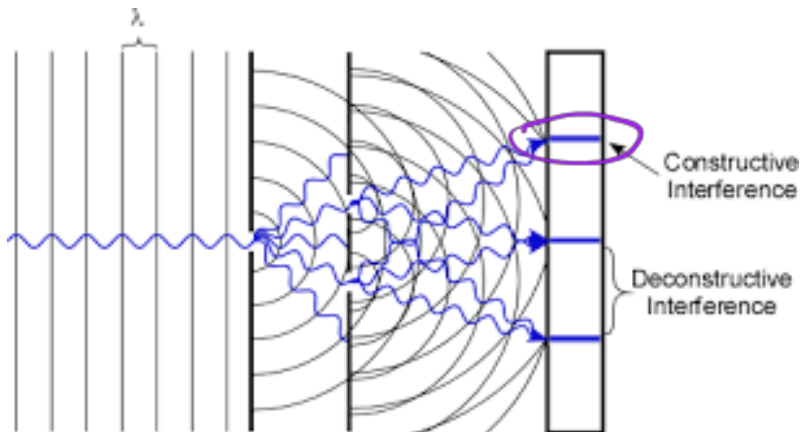
$$\lambda \nu = c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Vitesse c
Longueur d'onde λ
Perméabilité du vide μ_0
Permittivité du vide ϵ_0

Dualité onde – particule

ONDE

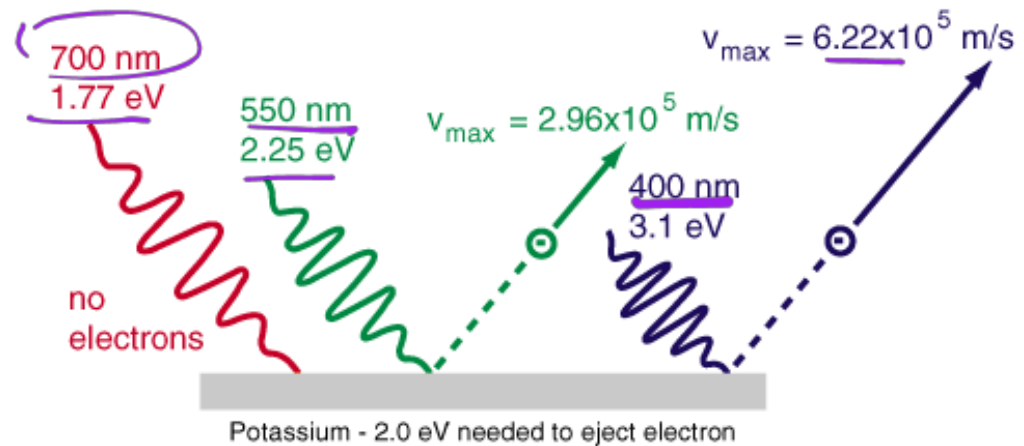
Observation de la diffraction:
la lumière est une **onde**!



OU

PARTICULE ?

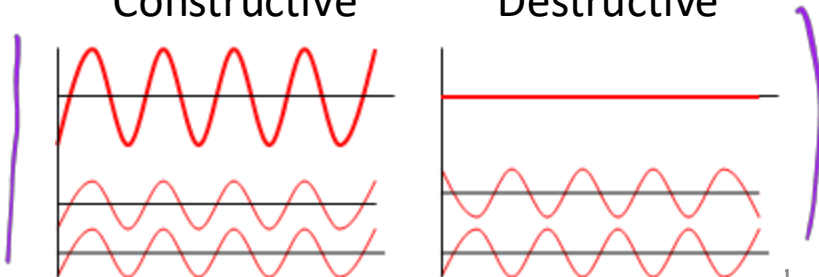
Effet photoélectrique: la lumière est
une **particule**!



Interférence

Constructive

Destructive



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

Les photons

- Une raie de radiation électromagnétique est un flux de nombreux « paquets » d'énergie électromagnétique appelés **photons**
- L'énergie d'un rayonnement électromagnétique est nécessairement un **multiple entier** de la quantité fondamentale donnée par le photon

Energie d'un photon

$E = h\nu$

Constante de Planck

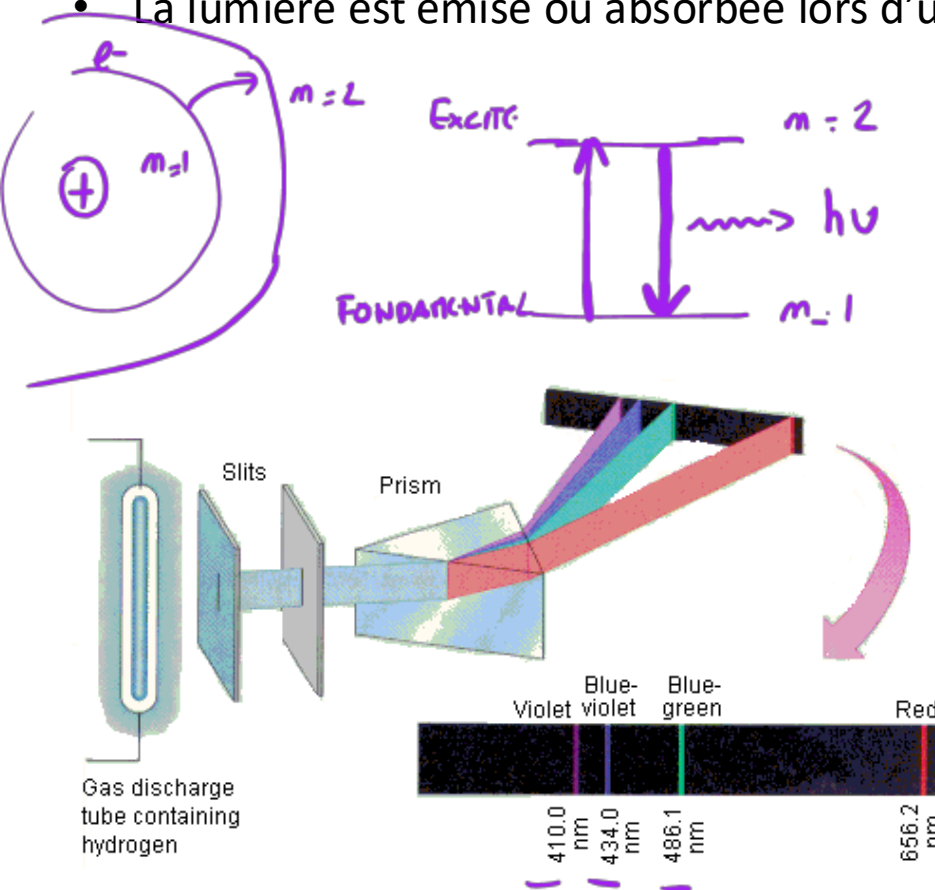
$E = \frac{hc}{\lambda}$

$1s$

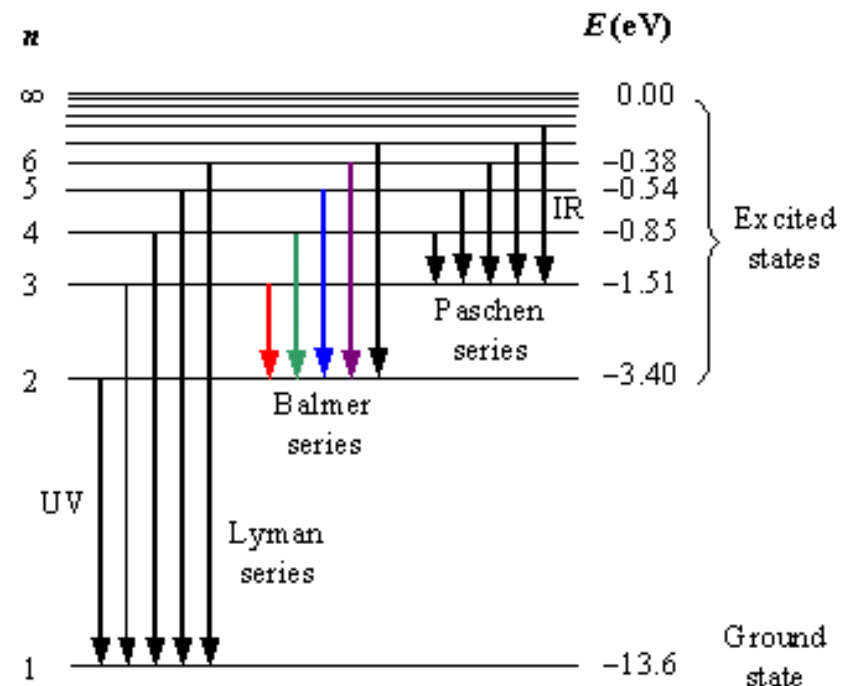
E : Energie en Joules (J)
 ν : Fréquence en Hertz (Hz = s⁻¹)
 h : Constante de Planck = 6.63 x 10⁻³⁴ J·s

Réponse d'un atome d'hydrogène

- Tant qu'un électron reste à un niveau donné d'énergie, il ne peut pas émettre de lumière
- La lumière est émise ou absorbée lors d'une transition



Radiations émises par des atomes d'hydrogène excités



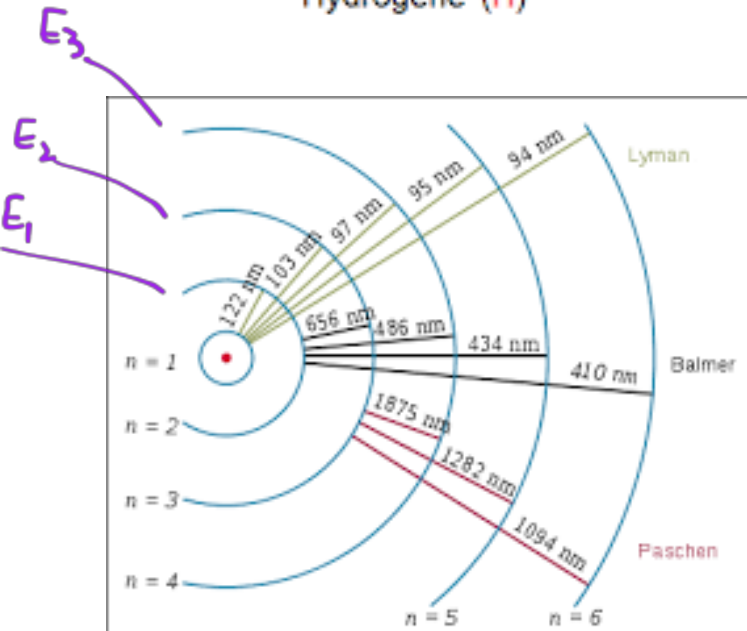
Spectre de l'hydrogène atomique

Structure de l'atome – modèle de Bohr

Modèle de Bohr (1913): L'électron tourne autour du noyau, sur une couche/orbite électronique bien définie – on peut établir la relation:



Hydrogène (H)



$$E_n = - \frac{\overset{\text{Rydberg}}{\mathcal{R}}}{n^2} = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

↳ nombre quantique principal
 $n = 1, 2, 3 \dots \infty$

$$E_2 - E_1 = - \mathcal{R} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right)$$

Rayon atomique: $r_{\text{Bohr}} = 0.53 \text{ \AA} = 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ nm}$

$$\text{Constante de Rydberg } \mathcal{R} : \frac{1}{\lambda} = \frac{\mathcal{R}}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\mathcal{R} = 2.179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$$

Problème du modèle de Bohr

- Le modèle n'arrive pas à expliquer le spectre d'éléments à plusieurs électrons (même l'hélium!), ni la nature des liaisons chimiques
- **À partir de 1925:** La mécanique quantique va remplacer le modèle de Bohr pour expliquer la structure des atomes et les liaisons entre atomes
- La mécanique quantique va reconsidérer la nature de l'électron:

Est-ce:

... Une particule?

... Une onde?

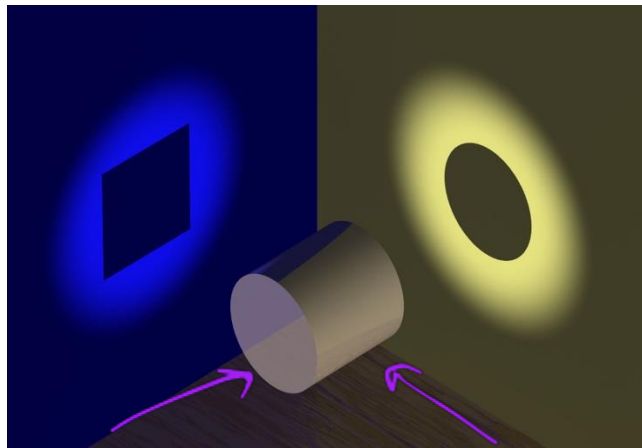
... À la fois, onde et particule?

... Autre chose: ni onde, ni particule?

Qu'est-ce qu'un électron?

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.
- Métaphore du cylindre : objet ayant à la fois les propriétés d'un disque et d'un rectangle



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2211486>

Nature ondulatoire de la matière

- Si le rayonnement électromagnétique, qui a été longtemps considéré comme étant de nature ondulatoire, a un caractère double...
- Si l'électron a un caractère double...

...La matière, qui depuis l'époque de Dalton a été considérée comme constituée de particules, pourrait-elle avoir des propriétés ondulatoires?

- En 1924, De Broglie suggère que toutes les particules ont un caractère ondulatoire
- Une particule de masse m , qui se déplace à la vitesse v se comporte comme une onde de longueur d'onde λ :



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

Constante de Planck

$m \cdot s^{-1}$

10^{-31} kg

Dalle de tennis
 100 g

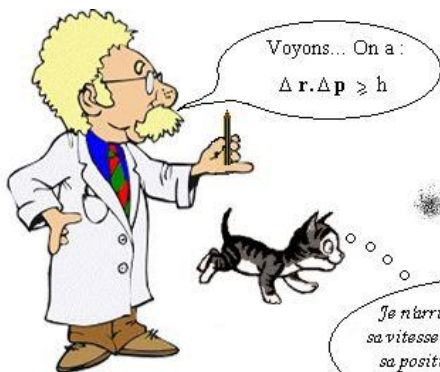
e^-
 $\sim 10^{-31} \text{ kg}$

Propriété à la base du microscope électronique: Petite longueur d'onde et grossissements beaucoup plus élevés que les microscopes optiques (jusqu'à x2 millions)

Le principe d'incertitude de Heisenberg

- La découverte de la dualité onde-particule va également perturber tous les fondements de la physique classique...
- Conséquence de la dualité onde-particule: Il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse d'électron
- Exemple:** Possible de connaître la position et la quantité de mouvement d'une balle. Pour une corde de guitare, l'onde s'étend sur la corde et ne peut être localisée à un point précis...

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



Voyons... On a :

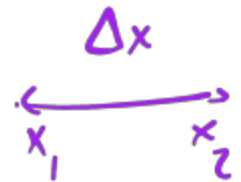
$$\Delta r \cdot \Delta p \geq h$$

Je n'arrive pas à observer sa position et sa vitesse en même temps... Dès que j'observe sa position, je ne peux pas me concentrer sur sa vitesse et vice versa!!

$$L, \Delta mv \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2}$$

↓
Très très petite
(e⁻)

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

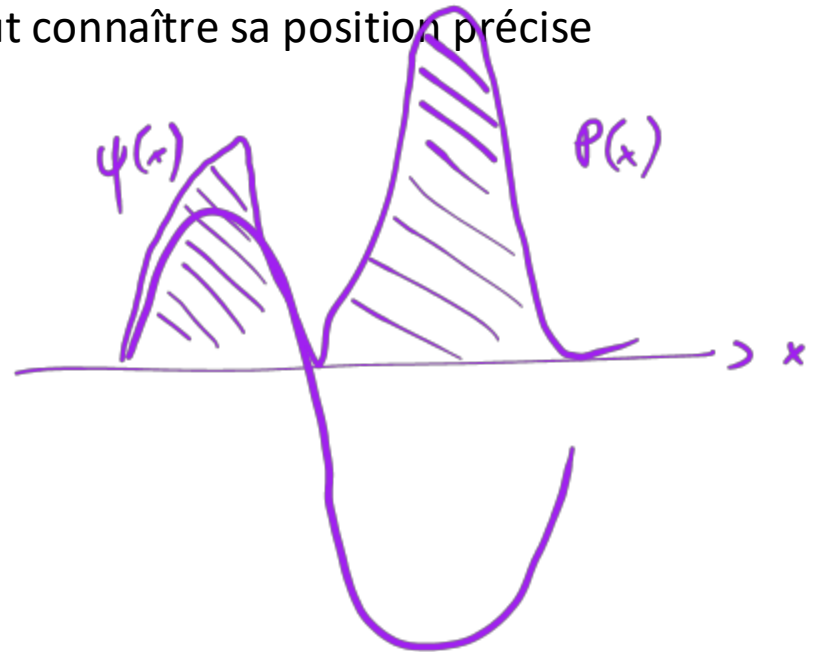


Δx = 1 pm
↓
Δv très grand

Mécanique quantique: la fonction d'onde

- Vu qu'un électron peut être décrit comme une onde ou une particule...
- ... on peut remplacer la trajectoire précise d'une particule par une fonction d'onde ψ : Schrödinger (1926)
- Interprétation de Born de la fonction d'onde: Densité de probabilité de présence de l'électron dans l'espace, puisque on ne peut connaître sa position précise

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



Mécanique quantique: la fonction d'onde

- Schrödinger (1926): La fonction d'onde ψ décrit les états d'énergie de l'atome et est solution de l'équation :

Eq. de Schrödinger $H\psi = E\psi$

E cinétique

E potentielle

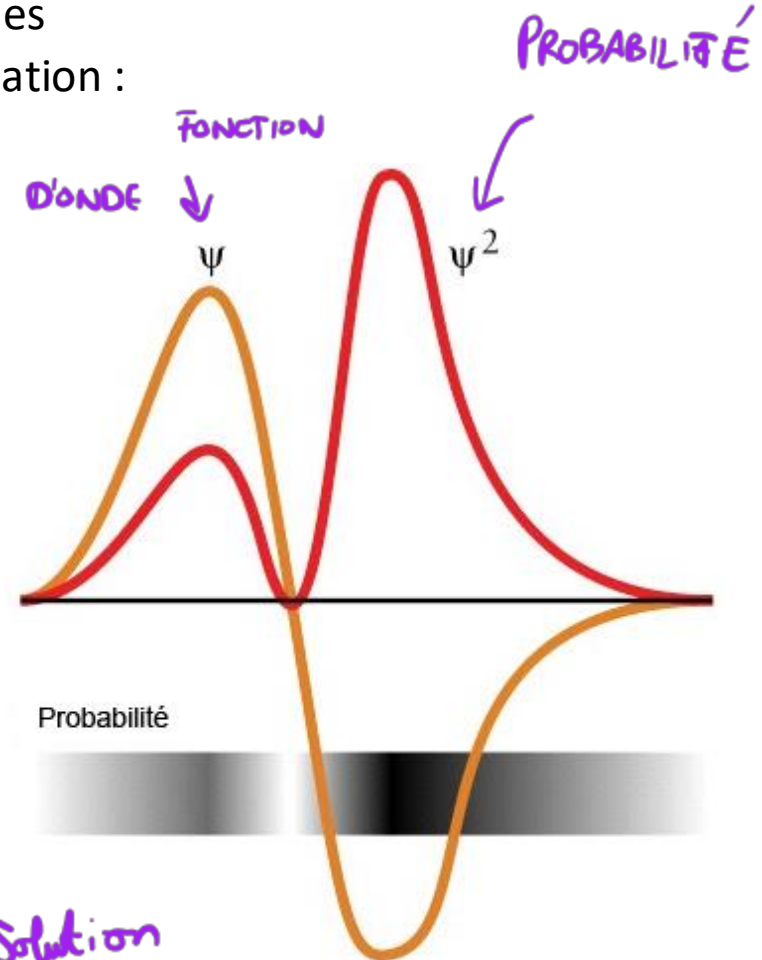
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

$H\psi$

E_{totale}

H = Hamiltonien

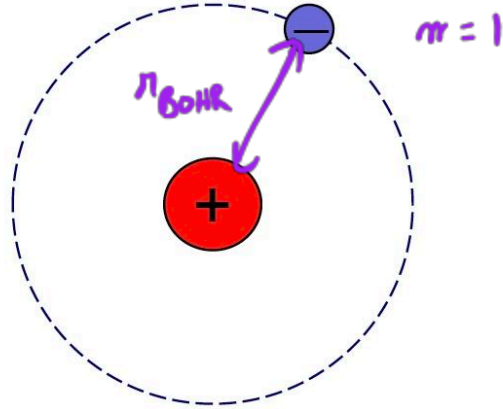
ψ = Fonction d'onde



$\psi \rightarrow$ Solution
 \rightarrow Etats d'E de nos e^- .

Modèle actuel de la structure des atomes

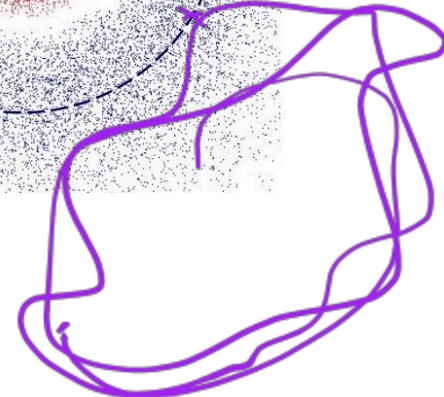
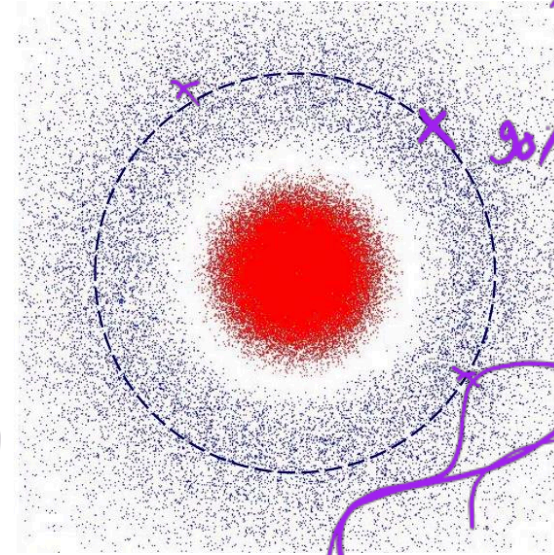
VISION DE BOHR



Hydrogène



VISION QUANTIQUE x 10% P



- On peut donc représenter l'expression mathématique de la fonction d'onde qui décrit un électron par une région géométrique dans laquelle existe une probabilité donnée de le trouver
- Orbitale considérée comme un "nuage de charges"

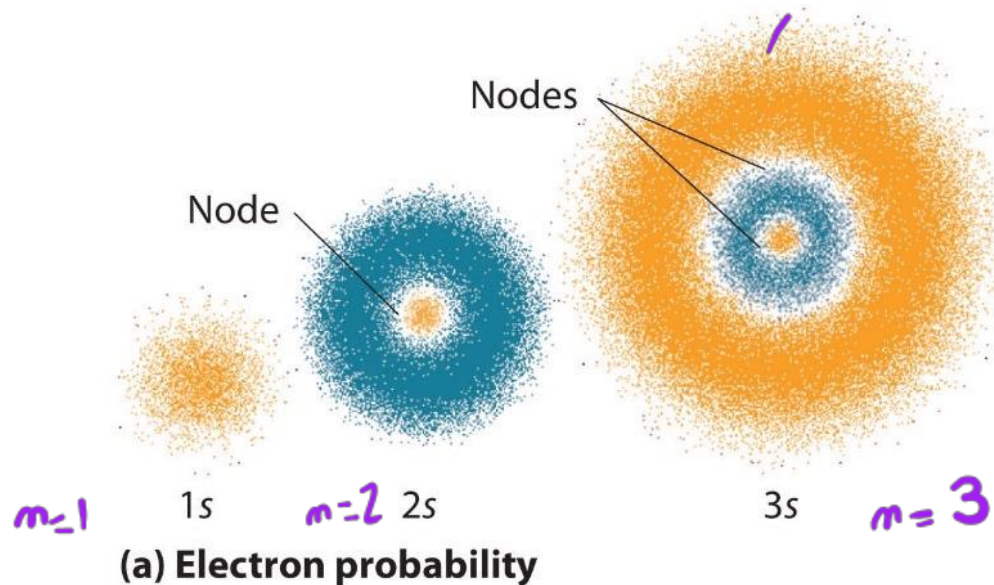
Les solutions de l'équation de Schrödinger: les orbitales

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

$$\psi_{n, l, m_l}$$

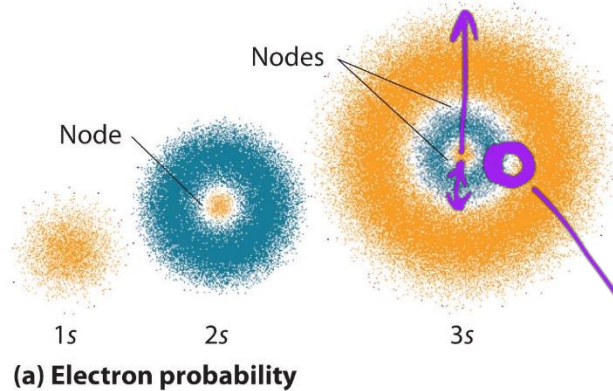
- n : nombre quantique principal: $n \geq 1$

→ Détermine l'énergie et la "taille" de l'orbitale



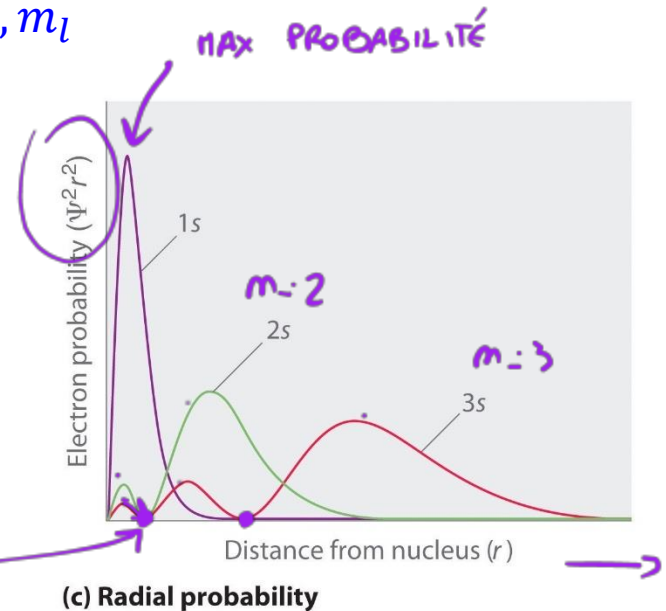
Les solutions de l'équation de Schrödinger: les orbitales

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



Orbitale =
expression mathématique

Distribution
radiale



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 par les orbitales suffit à expliquer la configuration électronique et la réactivité chimique de la plupart des éléments!

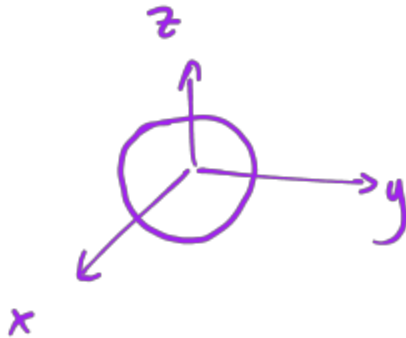
Les nombres quantiques et les orbitales atomiques

- l : nombre quantique angulaire (secondaire): $0 \leq l \leq n - 1$

→ Détermine la forme de l'orbitale

$m=1$
 $l=0$

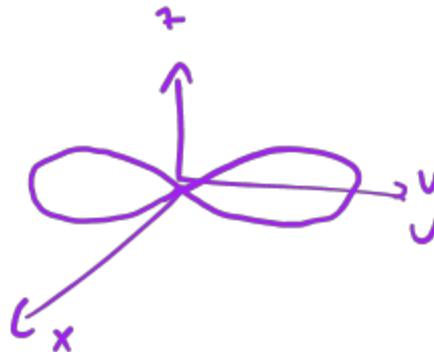
$l = 0$



ORBITALES S

$m=2$ $l=0, 1$

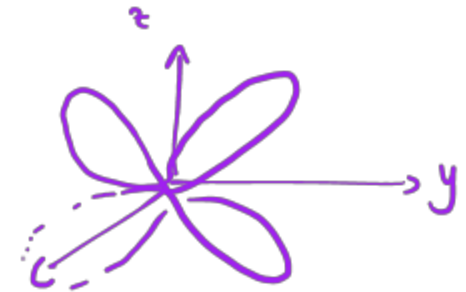
$l = 1$



ORBITALE P

$m=3$
 $l=0$
 $l=1$
 $l=2$

$l = 2$



ORBITALE D

- La notation s, p, d et f pour le nombre atomique l est héritée de l'observation des raies d'absorption

$l=1$ $l=2$ $l=3$
s : sharp; p : principal; d : diffuse; f : fundamental
 $l=0$

Les nombres quantiques et les orbitales atomiques

- m_l : nombre quantique magnétique: $-l \leq m_l \leq +l$

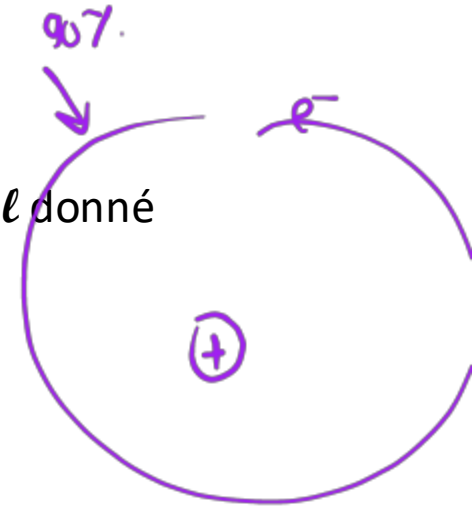
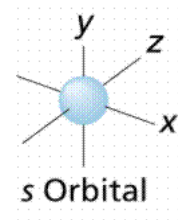
→ m_l représente l'orientation de l'orbitale

$2l + 1$ orientations possibles pour un nombre quantique l donné

$$l = 0$$

$$m_l = 0$$

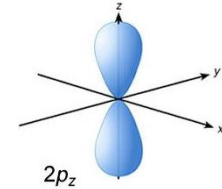
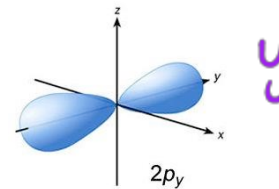
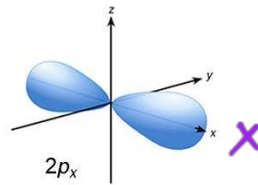
ORBITALES S



$$l = 1$$

$$m_l = -1, 0, 1$$

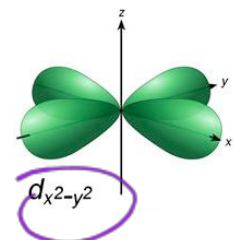
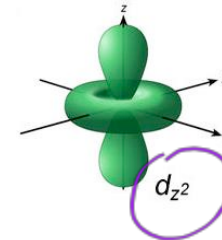
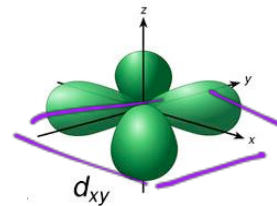
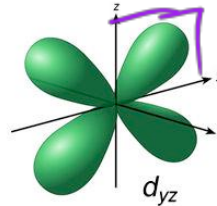
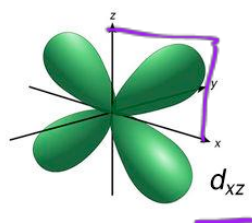
ORBITALES P



3 ORIENTATIONS POSSIBLES!

$$l = 2$$

$$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$$



ORBITALES D

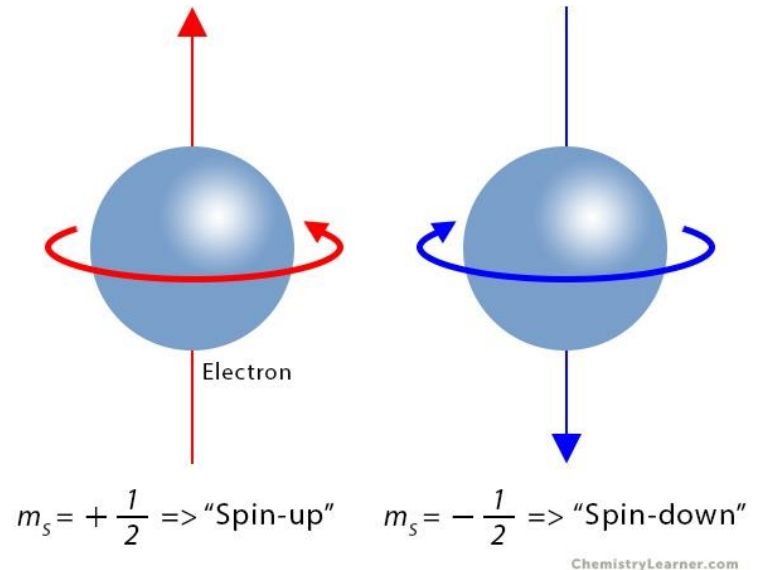
5 ORIENTATIONS POSSIBLES!

Les nombres quantiques et les orbitales atomiques

Pour définir un électron dans une orbitale, on a besoin d'un 4^{ème} nombre quantique:

- m_s : nombre quantique de spin: $\pm 1/2$

*N'est pas associé à la "forme" de l'orbitale,
mais à la rotation sur lui-même de l'électron*



- L'état d'un électron dans un atome (énergie, région d'espace) est donc défini par quatre nombres quantiques

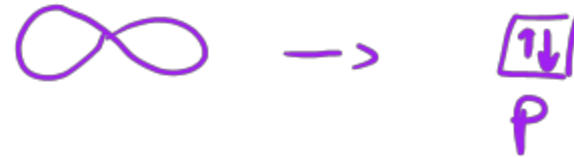
• • • •

Carte d'identité de l'électron: n, l, m_l, m_s

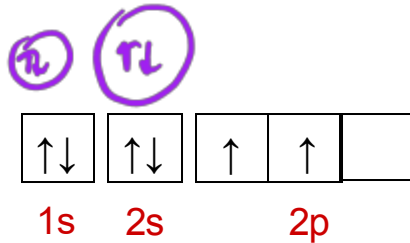
Arrangement des électrons dans les orbitales

Principe d'exclusion de Pauli

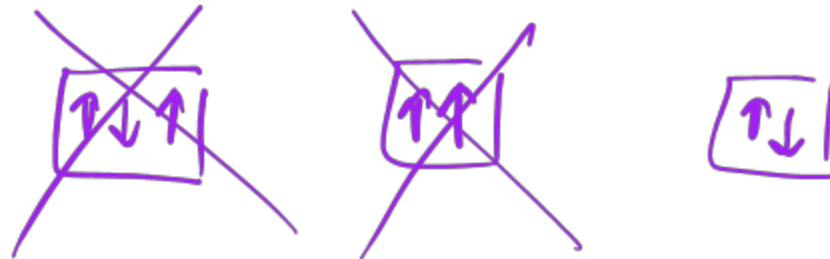
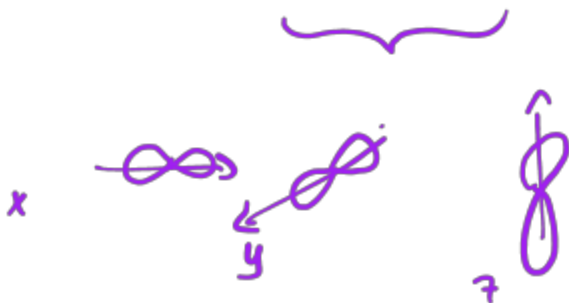
- Dans un atome, il ne peut exister deux électrons définis par le même groupe de quatre nombre quantiques: un set n, l, m_l, m_s correspond à un seul e^-
- Une orbitale comprend ***au plus deux électrons*** et ces électrons sont nécessairement de spins opposés!



Exemple : configuration électronique du carbone (6 électrons)



↑↓ électrons appariés ↑ électron célibataire



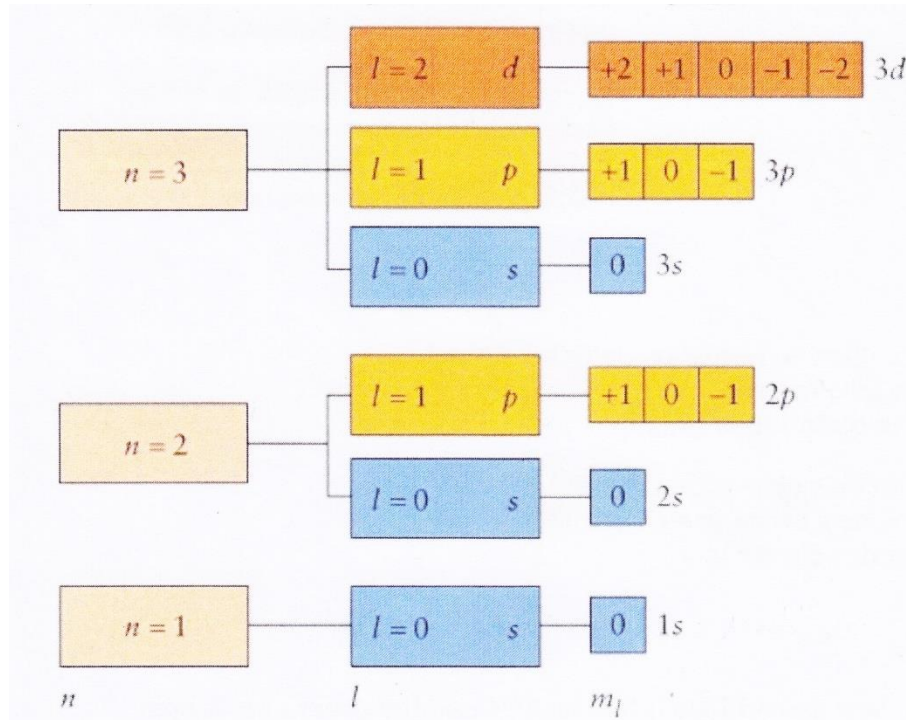
Couches, sous-couches et orbitales

Couche

Sous-couche

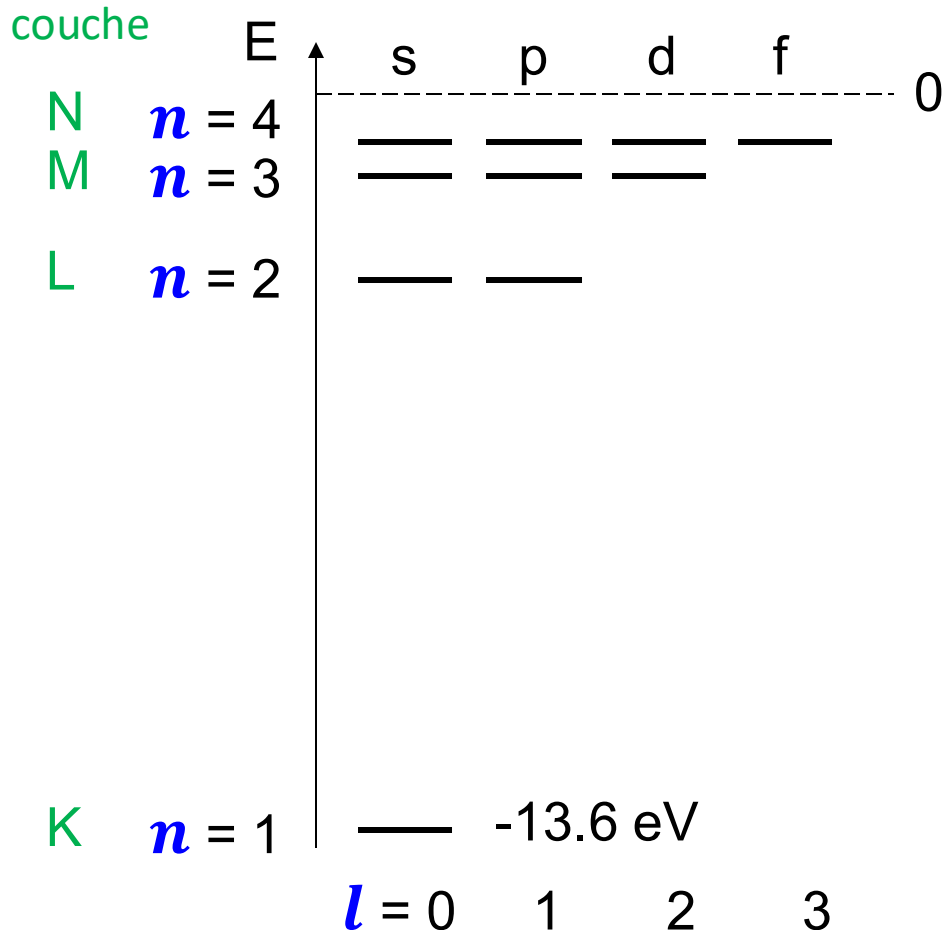
Orbitale

Nombres d'électrons: $2n^2$



La structure électronique de l'hydrogène

- Pour l'atome d'hydrogène, tous les états pour un même n ont la même énergie
- On dit qu'ils sont **dégénérés**

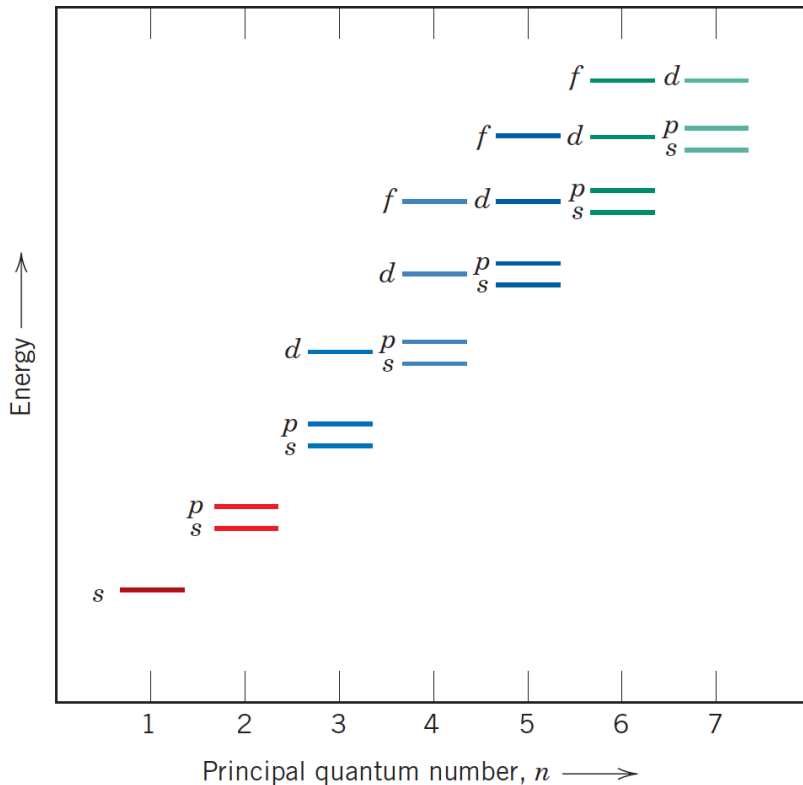


Nombre d'états au niveau n :

$$2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2 \times l + 1)$$

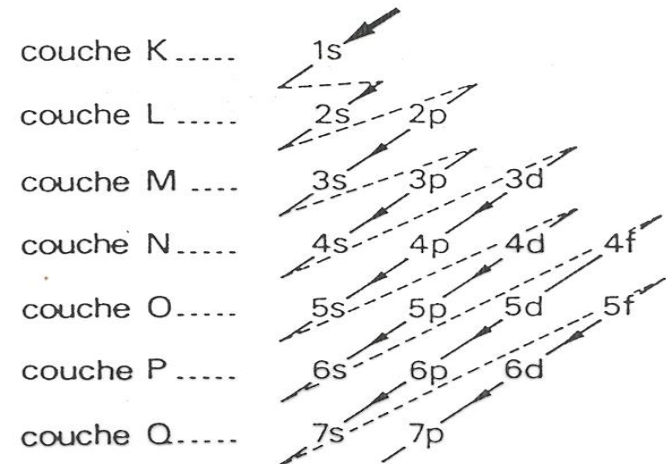
Atomes à plusieurs électrons

En considérant maintenant les atomes à plus d'un électron, les niveaux énergétiques des différentes orbitales ne sont plus dégénérés et leur ordre est perturbé!



Règle de Klechowsky:

Les électrons d'un atome (ou d'un ion) occupent dans l'état fondamental les orbitales atomiques de plus basse énergie

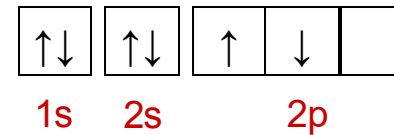
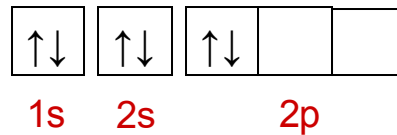
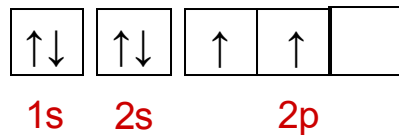


Arrangement des électrons dans les orbitales

Règle de Hund

- L'arrangement le plus stable est celui correspondant au maximum d'électrons de spins parallèles
- Sur les orbitales (n, l) , on fixe d'abord m_s avant de varier m_l

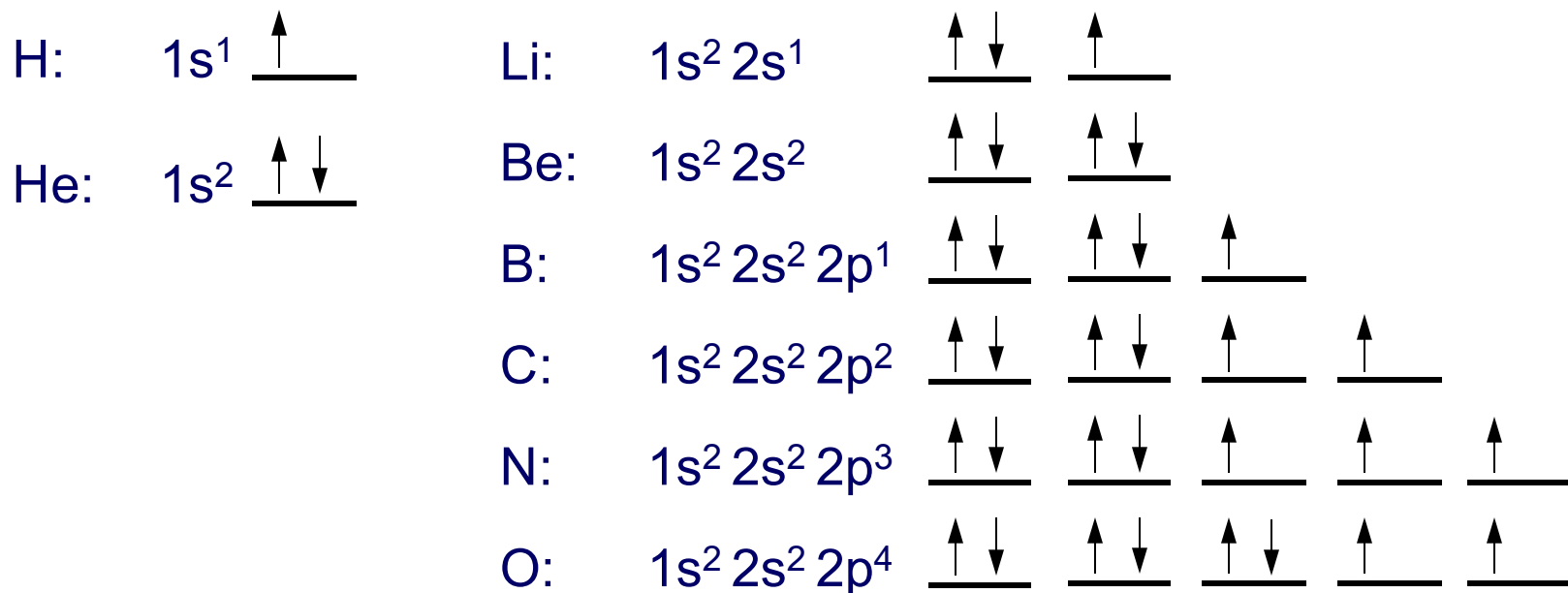
Exemples : configuration électronique du carbone (6 électrons)



↑↓ électrons appariés ↑ électron célibataire

Électrons de valence

Électrons de valence: Ce sont les électrons de la couche externe



- Les électrons occupant la couche ayant la **plus grande valeur de n déterminent en grande partie les propriétés chimiques d'un élément**
- En général, seuls les électrons de valence sont impliqués dans les réactions chimiques; les électrons de «cœur» sont dans des orbitales de plus basse énergie et plus fortement liés!

À retenir

- Connaître la description d'un atome
- Connaître la constante de Planck et la dualité onde – particule du rayonnement électromagnétique
- Savoir faire quelque opération simple avec l'équation de Broglie et le principe d'incertitude de Heisenberg
- Assigner les nombres quantiques aux orbitales atomiques
- Savoir les deux principes (Pauli et Hund) pour la construction du tableau périodique des éléments