

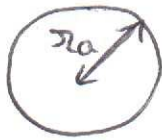
L'ATÔME D'HYDROGÈNE

1

1 Structure de l'atome / Modèle de Bohr

1.1 Structure de l'atome

* atome \approx sphère de rayon $r_a \approx 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$



$$m_a \approx 10^{-26} \text{ kg}$$

* matière concentrée ds noyau

$$r_n \approx 10^{-15} \text{ m}$$



• noyau: A nucléons (A: nbre de masse)

}	P protons	$m_p = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$A = P + N$
	charge $+e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$		
}	N neutrons	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	
	charge nulle		

• cohésion du noyau: interactions fortes

$$\text{énergie: } P m_p + N m_n > m_{\text{noyau}} : \Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}} > 0$$

=> pour casser le noyau, il faut apporter énergie

$\Delta m c^2$ de l'ordre de 10 MeV (Einstein): énorme!

(c: vitesse lumière ds vide $c = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

* Z électrons autour du noyau

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \ll m_p \approx m_n$$

$$\text{charge } -e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

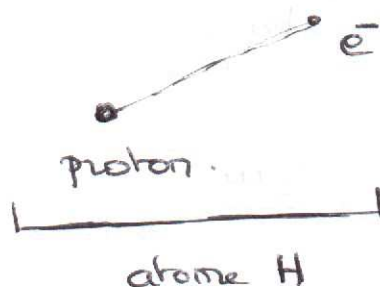
* neutralité de l'atome: $Z = P = \boxed{A = Z + N}$

Z: nombre de charges ou: numéro atomique (définit un élément)

2 isotopes d'un m élément: $mZ, N \neq$
 $= m \text{ protons}, \text{ protons } \neq$

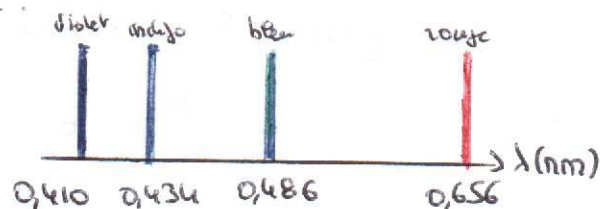
* atome H: isotope le + répandu: $N = 0$

$Z = 1$:



1.2 Spectre de l'hydrogène atomique

* on trouve 4 raies dans le visible



Balmer montra en 1885 que la relation

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right] \text{ est vérifiée avec } R_H = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

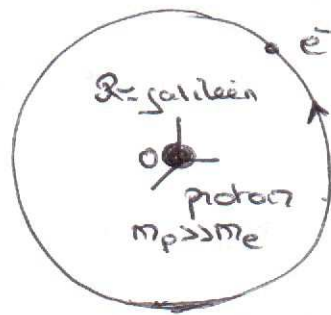
constante de Rydberg pour H.

avec $m = 3, 4, 5, 6$.

Ritz généralisa: $\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]}$ avec $m > n$ ($m, n \in \mathbb{N}^2$)
raies dans I.R., U.V.

1.3 Interprétation semi-classique de Bohr (1913)

* modèle planétaire classique : MCU de e^- autour du proton



e^- soumis à force centrale

$$\vec{F} = -\frac{k}{r^2} \vec{e}_r$$

avec $k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{k}{m_e r}} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}} \quad \text{et} \quad E_m = -\frac{1}{2} \frac{k}{r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

* \oplus : éléments quantiques $L_0 = m_e v r$ quantifié, ne peut

prendre que valeurs $L_0 = n \frac{h}{2\pi}$ $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 $n \in \mathbb{N}^*$ constante de Planck.

$$\Rightarrow \frac{m_e v^2 r}{4\pi\epsilon_0} = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \quad \text{soit} \quad r = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} = n^2 a_0$$

avec $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} = 0,52918 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

rayon de Bohr.

Les rayons sont quantifiés

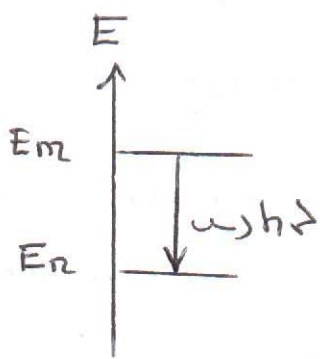
$$\Rightarrow E = E_m = -\frac{1}{n^2} \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{E_0}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,61 \text{ eV}$$

Les énergies sont quantifiées.

* \oplus Les atomes se désexcitent en émettant un photon

d'énergie $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_m - E_n$

formule de PLANCK



$$hc/\lambda = -\frac{E_0}{m^2} + \frac{E_0}{n^2} = E_0 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \rightarrow R_H = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

conforme à la valeur exp.

* Limites du modèle : ne permet pas d'expliquer spectres autres éléments, la liaison chimique, la diffraction des e^- , ...

\Rightarrow nécessité nouvelle mécanique : méca Q

2 Résultats quantiques pour H

2.1 Bases de la méca Q.

(i) Les particules présentent un aspect ondulatoire
 "dualité onde-corpuscule"

2 parcelles • $E = h\nu$ PLANCK h cte de Planck.
 ↙ énergie d'un photon ↘ fréquence de l'onde électromagnétique associée

• $p = \frac{h}{\lambda}$ DE BROGLIE (1923) valable pour toute particule
 ↙ qte de mov. particule ↘ em. queue d'onde associée "onde de matière"

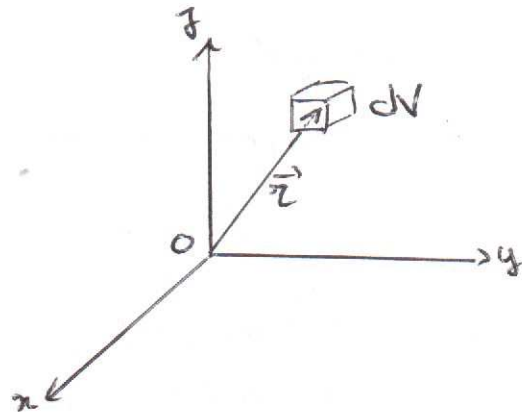
célérité de la lumière dans le vide

rem: pour un photon $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\omega} \Rightarrow p = \frac{h\nu}{c}$

(ii) Le concept classique de trajectoire doit être remplacé par celui d'état dépendant du temps.

particule: $\vec{x}(t) \rightarrow \Psi(\vec{r}, t)$ fonction d'onde $\in \mathbb{C}$, définie en tout point

On a une probabilité $dP = |\Psi|^2 dV = \Psi\Psi^* dV$ de trouver la particule dans dV à t



$\Rightarrow P \downarrow$ trouve part. ds domaine D $= \iiint_{MED} |\Psi|^2 dV$ et

$\iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1$ condition de normalisation.

(iii) relations d'incertitudes de HEISENBERG

- * On ne peut pas par une mesure déterminer simultanément :
- position et q'té de movt particule.

$$\text{à 1D } \boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \hbar}$$

incertitudes étheriques

si $\Delta x \rightarrow 0 \quad \Delta p_x \rightarrow \infty = \hbar \times \text{trône}$

- énergie et durée de vie d'un état

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \hbar}$$

- * ces relations ne sont une limitation que pour objets "quantiques"
(pour les autres $\Delta_{\text{exp}} \gg \Delta_{\text{th}}$)

critère : a distance caract du milieu où évolue partic.

associée à onde de longueur $\lambda = \frac{h}{mv}$

si $\lambda \ll a$ = méca classique valable, pas d'interaction entre onde et matière

si $\lambda \approx a$ = méca Q.

expl : • électron dans cristal $v \approx 10^5 \text{ m.s}^{-1} \Rightarrow \lambda = 73 \cdot 10^9 \text{ m}$

\approx ordre de grandeur que distance interatomiques.

— méca Q.

• 110m haies $a \approx 10 \text{ m}$ $m = 80 \text{ kg}$ $v \approx 10 \text{ m.s}^{-1}$

$\Rightarrow \lambda = 8,28 \cdot 10^{-32} \text{ m} \ll \ll a$ = méca classique.

à retenir : $mv a \gg \hbar$ = méca classique.

$mv a \approx \hbar$ = méca Q.

de \hbar si E énergie et τ temps caract (période par expl):

$E \tau \gg \hbar$ = méca class.

$E \tau \approx \hbar$ = méca Q.

(V) $\Psi(\vec{r}, t)$ obeit à l'éq de SCHRÖDINGER

→ régime dependant du temps : les solutions permettent d'expliquer diffraction e, effet tunnel...

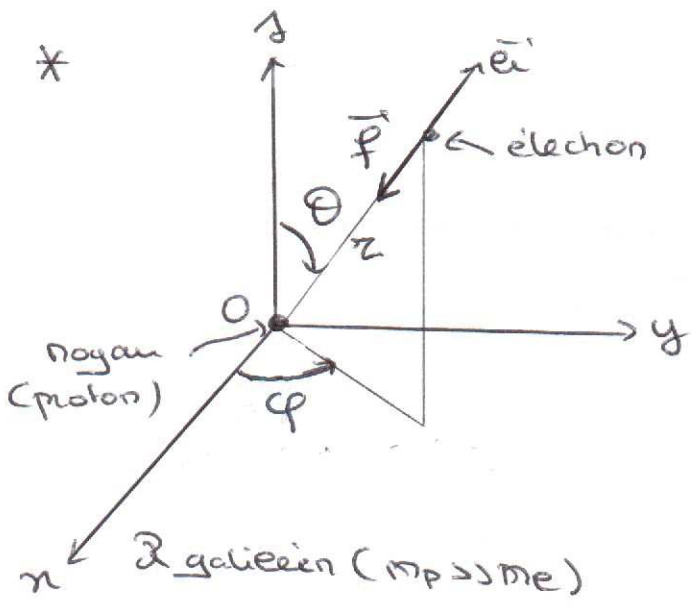
→ régime stationnaire : l'éq prend la forme

$$\boxed{H(\Psi) = E \cdot \Psi}$$

Ψ : fonction propre, E : valeur propre énergie de la particule

opérateur linéaire (hamiltonien) appliqué à Ψ

2.2 Application à l'atome d'hydrogène.



interaction électrostatique

$$\vec{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$$

* (i) $H(\Psi) = E\Psi$ admet une inf de solutions :

fonctions d'onde	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	...
énergies	E_1	E_2	E_3	...

formant une base O.N de l'espace vectoriel des solutions :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi_i^* \Psi_j \cdot dV = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

(ii) la résolution amène l'introduction de 3 paramètres (nombres quantiques) :

- n : nombre quantique principal, quantifie l'énergie de l'atome $E(n) = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$ $n=1,2, \dots, +\infty$
 n : niveau énergétique ou couche atomique.

rem : Bohr donnait le bon résultat $E = -\frac{E_0}{n^2}$ avec $E_0 = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^2}$

- l : nombre quantique orbital, quantifie le moment cinétique de l'électron :

$$\vec{L}_0 = \vec{r} \wedge m \vec{v} \Rightarrow \|\vec{L}_0\| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad \text{avec } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$0 \leq l \leq n-1, \quad l \in \mathbb{N}$$

- m : nombre quantique magnétique, quantifie la projection de \vec{L}_0 sur un axe qq (Oz par ex pl)

$$L_{0z} = m \hbar \quad \text{avec} \quad -l \leq m \leq l \quad m \in \mathbb{Z}$$

Les fonctions d'onde sol de l'éq. de Schrödinger pour atome à 1 seul e^- (hydrogénoïde) : OA (orbitales atomiques). Elles s'écrivent

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \begin{array}{l} R \text{ et } Y \\ \text{normalisés} \end{array}$$

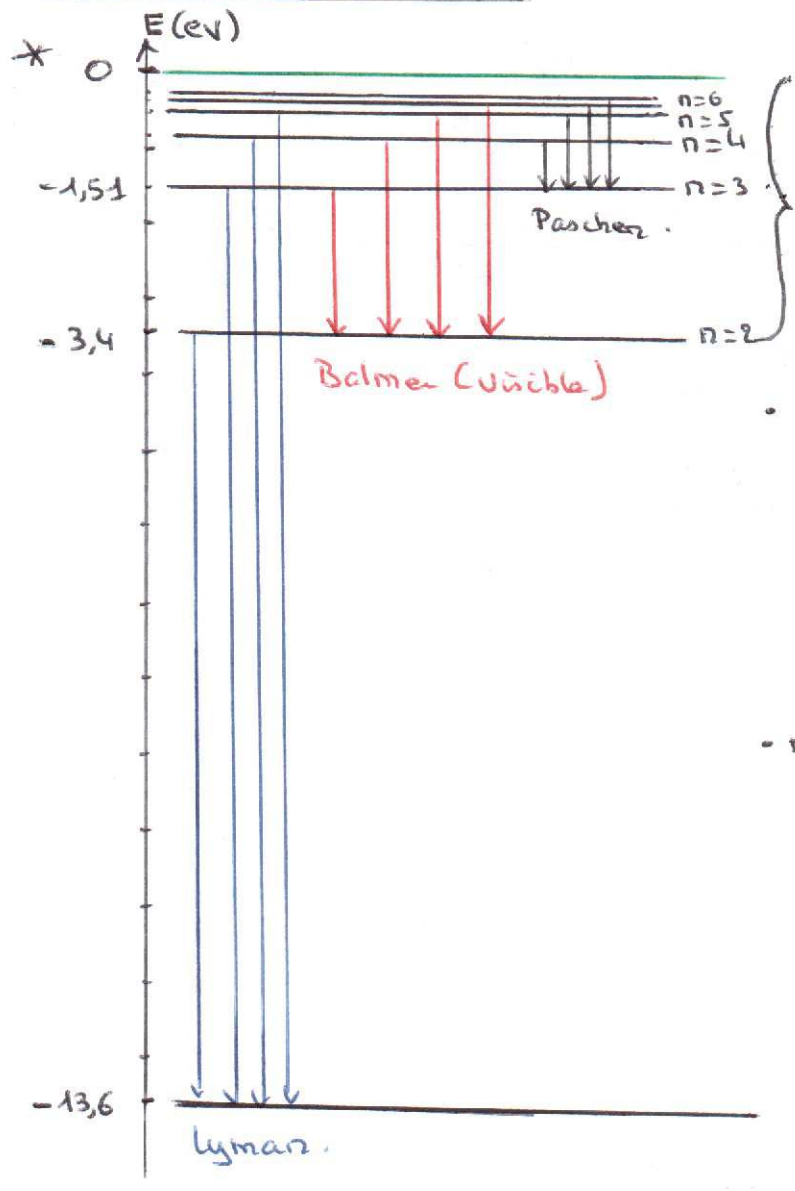
$$\Rightarrow \int_0^{\infty} R_{n,l}^2 r^2 dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin \theta Y_{l,m}^2(\theta, \varphi) d\theta d\varphi = 1$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{proba présence entre } r \text{ et } r+dr}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{proba présence dans}}$

$$\text{car } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad \theta \in [\theta, \theta+d\theta] \quad \varphi \in [\varphi, \varphi+d\varphi]$$

voir polycopie!

2.3 Spectre atomique.



- le système {proton, electron} excité passe de $n=1$ à m . il se désexcite en passant de m à $n < m$ en émettant photon d'énergie $h\nu = E_m - E_n$
- mécanisme inverse : absorption de photons.

* $E=0 \Leftrightarrow$ l'électron n'est plus lié au noyau

=> il faut à partir du niveau fondamental fournir une énergie $\geq 13,6$ eV à l'atome : énergie d'ionisation ($H \rightarrow H^+ + e^-$)

* plusieurs états de l'atome ($\psi_{n,l,m}$) correspondent à la même énergie (E ne dépend que de n) : dégénérescence

n fixé : $0 \leq l \leq n-1$, pour chaque l : $2l+1$ valeurs de m

=> nbre d'états pour n donné :
$$\sum_{l=0}^{n-1} [2l+1] = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

il y a n^2 états de même énergie

- $n=1$: $1s$
- $n=2$: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$
- $n=3$: $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$

2.4 Atome hydrogénoïde.

* $Z \neq 1$ mais 1 seul e^- : ions He^+ Li^{2+} Be^{3+} . . .
 $Z=2$ $Z=3$ $Z=4$.

\Rightarrow m résultats mais l'interaction $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$: + forte.

* énergies $E(n) = -\frac{13,6 Z^2}{n^2}$ + grandes.

* $a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z}$ plus petit : e^- statistiq + proche
↑
rayon de Bohr. du noyau

ORBITALES ATOMIQUES

EXPRESSIONS

A chaque valeur du nombre quantique ℓ on fait correspondre une lettre :

s pour $\ell = 0$, p pour $\ell = 1$, d pour $\ell = 2$, f pour $\ell = 3$, $g...$

Les fonctions d'onde solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour l'atome hydrogénoïde (à un seul électron) sont appelées orbitales atomiques. Donnons l'expression des premières O.A en coordonnées sphériques :

- $n = 1$

On a alors nécessairement $\ell = 0$ et $m = 0$: $1s = \psi_{1,0,0} = \left[\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \right] \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, où l'on convient de

placer entre crochets la partie radiale et à l'extérieur la partie angulaire. $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 5,292 \cdot 10^{-11}$ m est le rayon de Bohr.

- $n = 2$

— $\ell = 0$ et $m = 0$: $2s = \psi_{2,0,0} = \left[\frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \right] \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

— $\ell = 1$, $m = \{-1, 0, +1\}$: $2p_x = \left[\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$

$$2p_y = \left[\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$

$$2p_z = \psi_{2,1,0} = \left[\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Les fonctions d'onde $\psi_{2,1,-1}$ et $\psi_{2,1,+1}$ étant complexes, on préfère les remplacer par des combinaisons linéaires réelles $a\psi_{2,1,-1} + b\psi_{2,1,+1}$ (également solutions de l'équation de Schrödinger puisque cette dernière est linéaire, et associées à la même valeur de l'énergie). Ces orbitales atomiques sont notées $2p_x$ et $2p_y$; elles ne sont plus associées directement à une valeur de m .

• $n = 3$

$$- \ell = 0 \text{ et } m = 0 : 3s = \psi_{3,0,0} = \left[\frac{1}{9\sqrt{3}a_0^3} \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$- \ell = 1, m = \{-1, 0, +1\} : 3p_x = \left[\frac{1}{27\sqrt{6}a_0^3} \frac{2r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$3p_y = \left[\frac{1}{27\sqrt{6}a_0^3} \frac{2r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$

$$3p_z = \psi_{3,1,0} = \left[\frac{1}{27\sqrt{6}a_0^3} \frac{2r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$- \ell = 2, m = \{-2, -1, 0, +1, +2\} : 3d_{zx} = \left[\frac{1}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{4r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$$

$$3d_{yz} = \left[\frac{1}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{4r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$$

$$3d_{xy} = \left[\frac{1}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{4r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$$

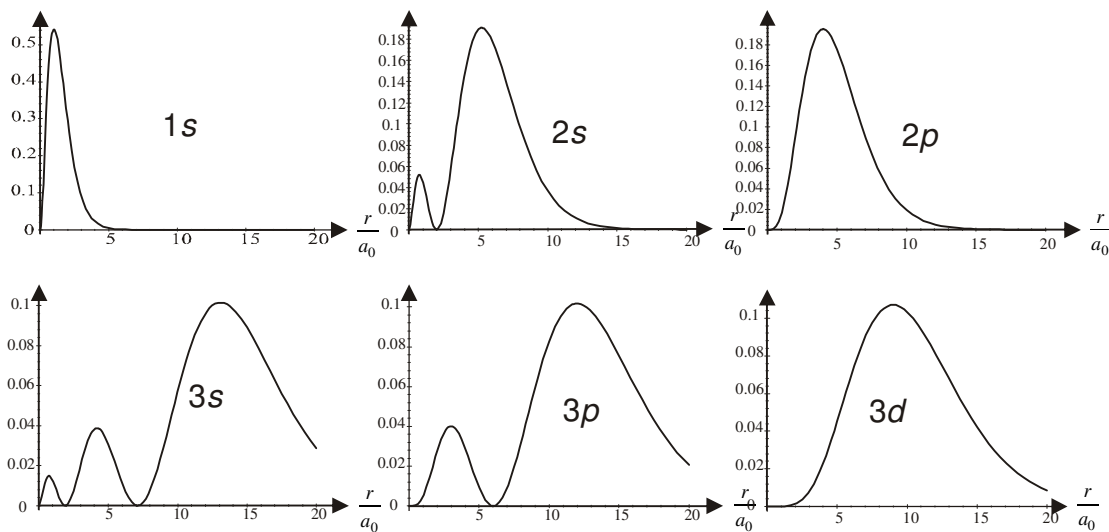
$$3d_{x^2-y^2} = \left[\frac{1}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{4r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos 2\varphi$$

$$3d_{z^2} = \psi_{3,2,0} = \left[\frac{1}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{4r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \right] \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

De nouveau on fait appel, sauf lorsque $m = 0$, à des combinaisons linéaires pour obtenir des O.A réelles.

PROBABILITÉS DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON EN FONCTION DU RAYON

La probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayons r et $r+dr$ est égale à $r^2 R_{n,\ell}^2(r)$. C'est donc cette fonction de r qu'il est intéressant de tracer :

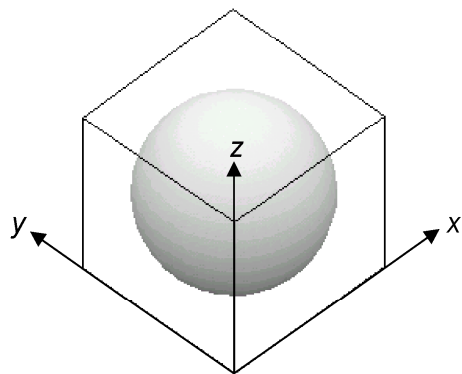


On constate que les électrons sont d'autant plus éloignés (en moyenne) du noyau qu'ils appartiennent à une orbitale dont le nombre quantique n est grand. Le maximum de probabilité de présence de l'électron correspond à $r = a_0$ pour $n=1$, à $r \approx 5a_0$ pour $n=2$, à $r \approx 12a_0$ pour $n=3$,...

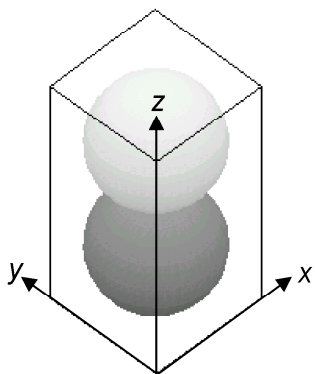
PROBABILITÉS DE PRÉSENCE DE L'ÉLECTRON EN FONCTION DE LA DIRECTION

On tracé page suivante les surfaces d'équation $r = |Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|$: les directions les plus probables correspondent aux points de ces surfaces les plus éloignés du noyau O (O est le centre de symétrie de toutes ces surfaces, tracées sur la page suivante). Ne perdons pas de vue que les O.A tracées forment une base sur laquelle s'exprime la fonction d'onde de l'électron. En l'absence d'autres atomes, de champ magnétique,...c'est-à-dire pour un atome isolé, il n'y a pas de direction privilégiée.

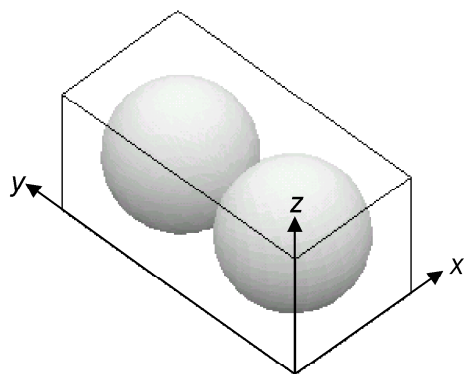
Orbitales atomiques: directions privilégiées



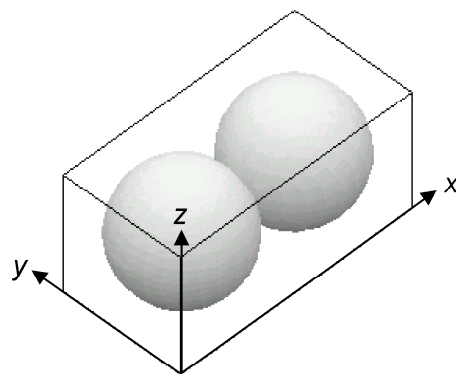
orbitales atomiques s



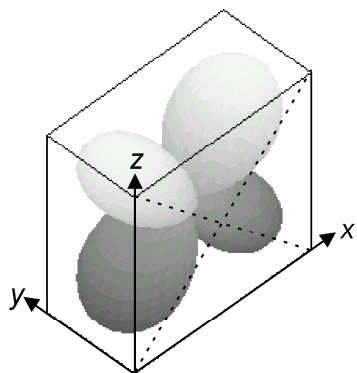
orbitales atomiques p_z



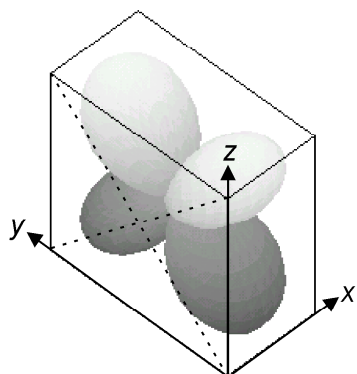
orbitales atomiques p_y



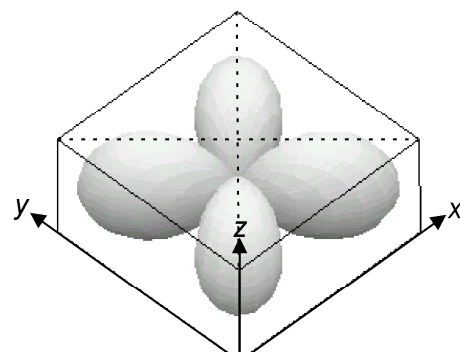
orbitales atomiques p_x



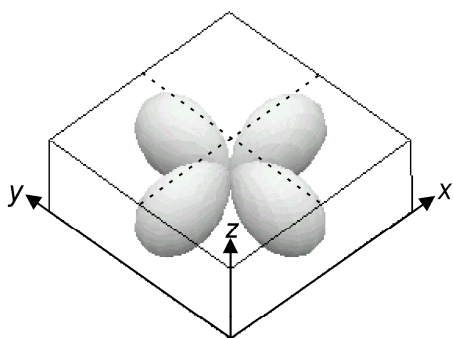
orbitales atomiques d_{zx}



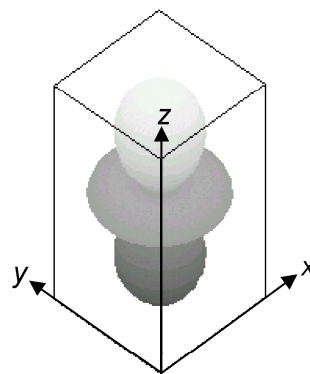
orbitales atomiques d_{yz}



orbitales atomiques d_{xy}



orbitales atomiques $d_{x^2-y^2}$



orbitales atomiques d_{z^2}