

Chapitre II :

MODELES DE L'ATOME.

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES

ORBITALES ATOMIQUES

L'équation de **Schrödinger** (1926) - Fonction d'onde



L'équation de **Schrödinger** (1926) - Fonction d'onde

En 1926, **Schrödinger** (prix Nobel 1933) a proposé une méthode générale pour décrire le mouvement des électrons par une **fonction Ψ** appelée **fonction d'onde**.

Avec cette fonction **Ψ** , on peut prévoir le volume où se trouve l'électron.

Le carré de cette fonction **Ψ^2** est proportionnelle à la **probabilité de présence de l'électron** dans un **volume donné**

= zone où la probabilité de présence de l'électron est égale à **1**, càd on est sûr de trouver l'électron dans ce volume

= **orbitales électroniques**

Le carré de cette fonction Ψ^2 est proportionnelle à la **probabilité de présence de l'électron** dans un **volume donné**

= zone où la probabilité de présence de l'électron est égale à **1**, c'ad on est sûr de trouver l'électron dans ce volume

= **orbitales électroniques**

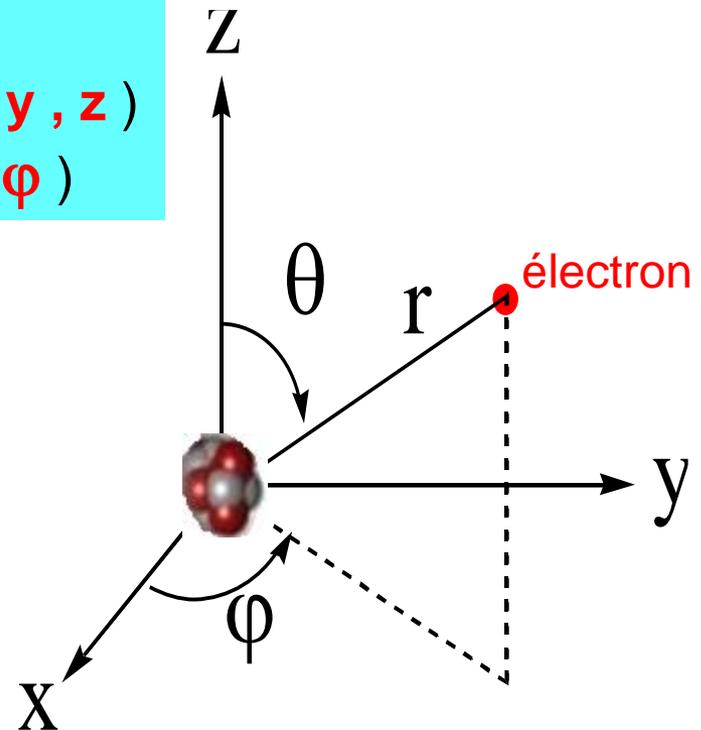
Par rapport au noyau, l'électron est repéré

* soit par les coordonnées cartésiennes (x, y, z)

* soit par les coordonnées sphérique (r, θ, φ)

Donc la fonction d'onde Ψ est :

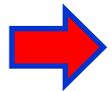
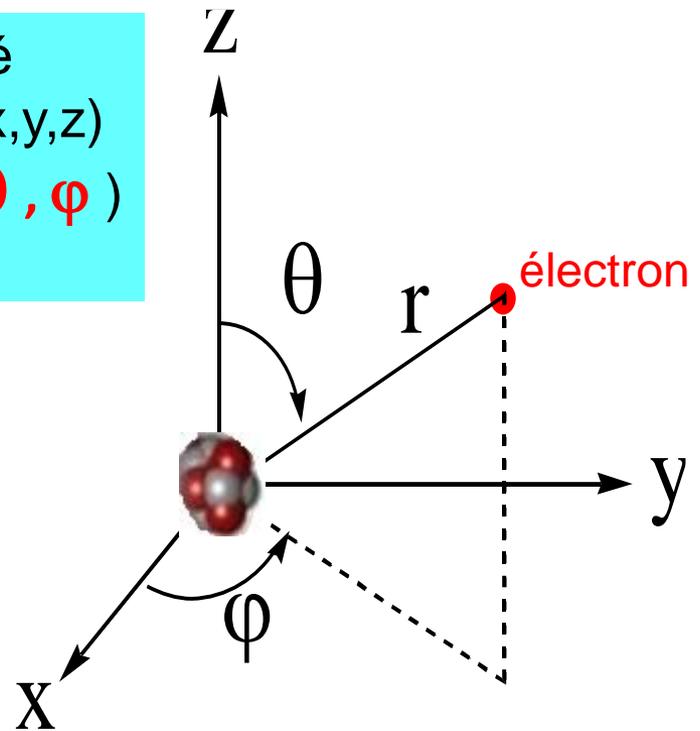
$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi)$$



Par rapport au noyau, l'électron est repéré
 * soit par les coordonnées cartésiennes (x,y,z)
 * soit par les coordonnées sphérique (r, θ, φ)

Donc la fonction d'onde Ψ est :

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi)$$



L'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

H=Hamiltonien du système

E est l'énergie du système

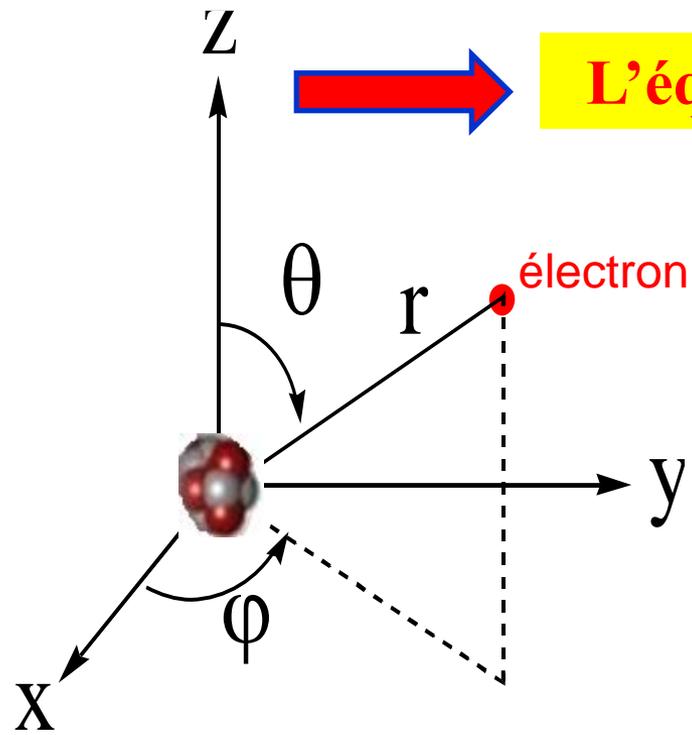
$$\mathbf{H}\Psi = -\frac{h^2}{2m} \Delta \Psi + V(r) \cdot \Psi$$

$\Delta \Psi$ est le Laplacien vectoriel de la fonction d'onde :

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

(en coordonnées cartésiennes)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$



L'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

La **résolution** de cette **équation** montre que cette équation n'admet

de **solutions**: $\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n$,

que

pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E :

$$E_1, E_2 \dots E_n.$$

Les solutions Ψ_i de l'équation sont appelées **orbitales atomiques (OA)** dépendant d'un **certain nombre quantique** et peuvent être découpées en deux parties :

$$\Psi_{n,m,\ell} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La **résolution** de cette **équation** montre que cette équation n'admet des **solutions**: $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$, **que** pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E : $E_1, E_2 \dots E_n$.

Les solutions Ψ_i de l'équation sont appelées **orbitales atomiques (OA)** dépendant d'un **certain nombre quantique** et peuvent être découpées en deux parties :

$$\Psi_{n,m,\ell} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

* une première notée $R_{n,\ell}(r)$, appelée **partie radiale**, dont la valeur dépend de la distance r de l'électron au noyau, et est **liée aux nombres quantiques n et ℓ**

* une seconde notée $Y(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$, appelée **partie angulaire**, qui **dépend de la direction dans laquelle se trouve l'électron** (θ et φ),

L'électron se trouve forcément quelque part, pour un rayon infini, la probabilité est égale à 1 :

$$\int_{V_{\infty}} \Psi^2 dV = 1$$

- l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène donne:

- * toutes les énergies possibles

- * et fonctions d'onde possibles

- plutôt que de parler de l'orbite d'un électron,

on parlera d'une **orbitale atomique** notée **O.A.**

= la fonction d'onde décrivant le mouvement d'un électron dans un atome.

- dans les solutions à l'équation de Schrödinger Ψ_i pour l'atome d'hydrogène, on **trouve des nombres entiers** qui définissent la solution :

= les nombres quantiques

- * Nombre quantique principale

- * Nombre quantique secondaire

- * Nombre quantique magnétique

si on connaît la valeur des trois nombres quantiques d'une orbitale,

→ on peut décrire la **structure/ forme/ orientation de l'orbitale.**

- Ces nombres obéissent à des relations très précises.

* Nombre quantique principale

Le **nombre quantique principal (n)** caractérise **les couches** ou **niveaux d'énergie**.

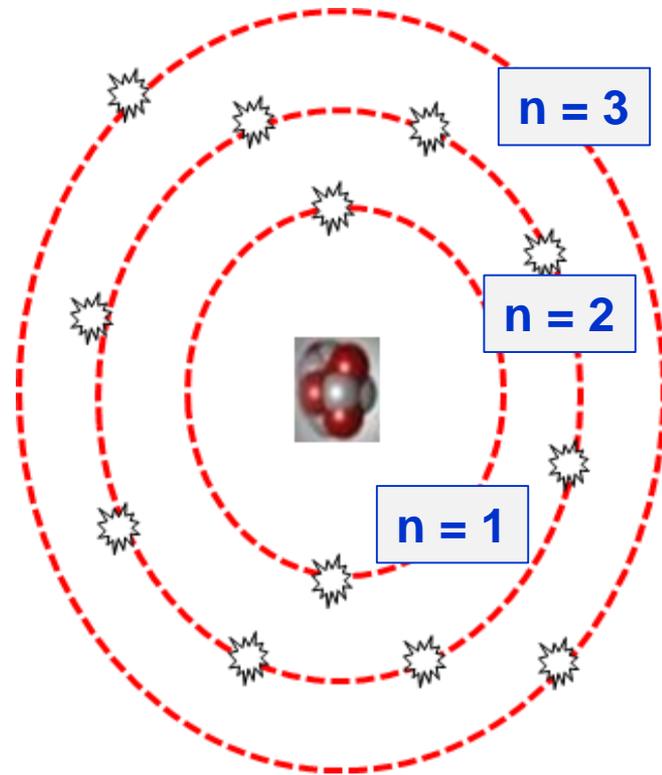
Ce nombre définit donc aussi l'énergie E_n de l'atome.

$$E_n = -13,6/n^2 \text{ eV}$$

(théorie de Bohr)

il ne peut prendre que des valeurs entières (**n = 1, 2, 3, 4,...**).

il détermine la distance moyenne entre un électron dans une orbitale donnée et le noyau.



* Nombre quantique secondaire ou azimutal noté l

= indique la forme du **Volume** où se trouve l'électron

appelé **Orbitales Atomiques O.A.**

Les **valeurs possibles** de l **dépendent** de la valeur du **nombre quantique principal** (n)

$$0 \leq l \leq (n-1) \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

• si $n = 1$ $0 \leq l \leq (1-1)=0$ donc $l = 0$

$l = 0 \rightarrow$ Orbitale désignée par **orbitale S**

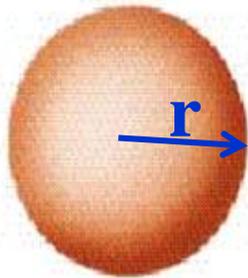
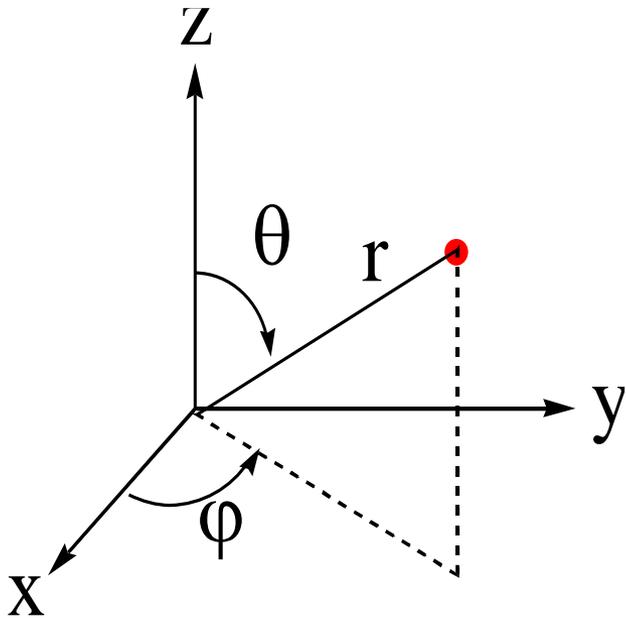
notée : $1s$ (le chiffre 1 signifie 1^{ère} couche $n=1$)

$n = 1, l = 0 \rightarrow \rightarrow$ orbitale 1s

$$\psi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

La fonction d'onde Ψ qui décrit le mouvement de l'électron ne dépend que de r

- \rightarrow symétrie sphérique $\Psi_{1s} = f(r)$
- \rightarrow orbitale est une sphère notée **S**



Orbitale 1s

$n = 1$ (1^{ère} couche K)

$l = 0 \rightarrow$ **S**

$n = 2, 0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0$ et $l = 1$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale s donc $2s$ car $n=2$

$l = 1 \rightarrow$ orbitale $?$

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$

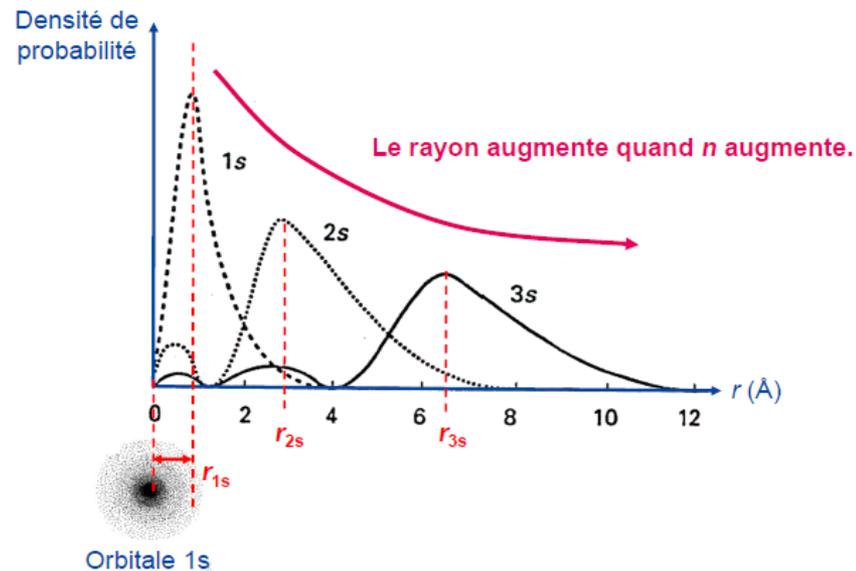
$2s$ est plus grande que $1s$



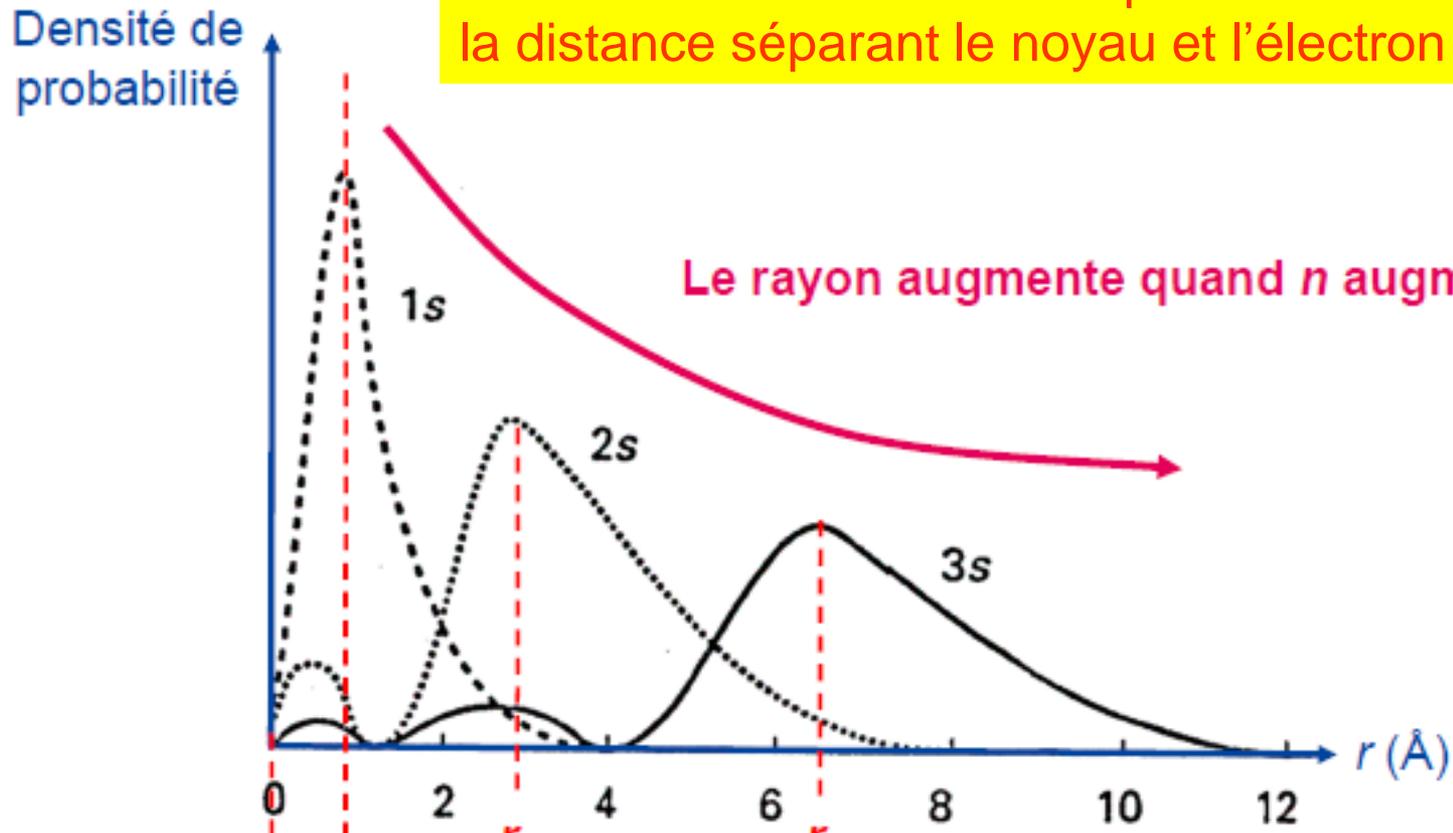
Evolution de la densité de probabilité en fonction de la distance séparant le noyau et l'électron :

$$\psi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Zr)$$

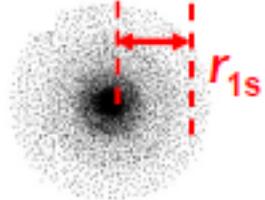
$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$$



Evolution de la densité de probabilité en fonction de la distance séparant le noyau et l'électron :



Le rayon augmente quand n augmente.



Orbitale 1s

$$n = 2, 0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0 \text{ et } l = 1$$

Donc **2s** car $n=2$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale **s**

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a)$$

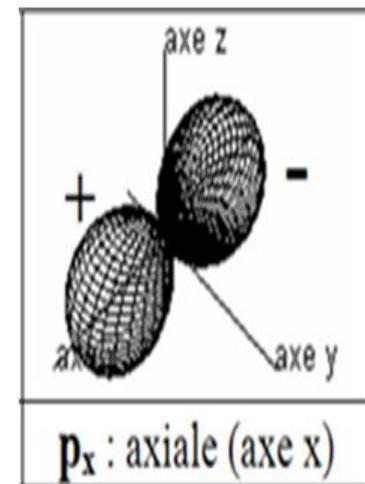
2s est plus grande que **1s**



$$n = 2, l = 1 \rightarrow \text{orbitale } p$$

Donc **2p** car $n=2$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$



$$n = 2, 0 \leq l \leq (2-1) = 1 \rightarrow l = 0 \text{ et } l = 1$$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale s

Donc $2s$ car $n=2$

$$\psi_{2s} = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a)$$

$$n = 2$$

$l = 1 \rightarrow$ orbitale p

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$

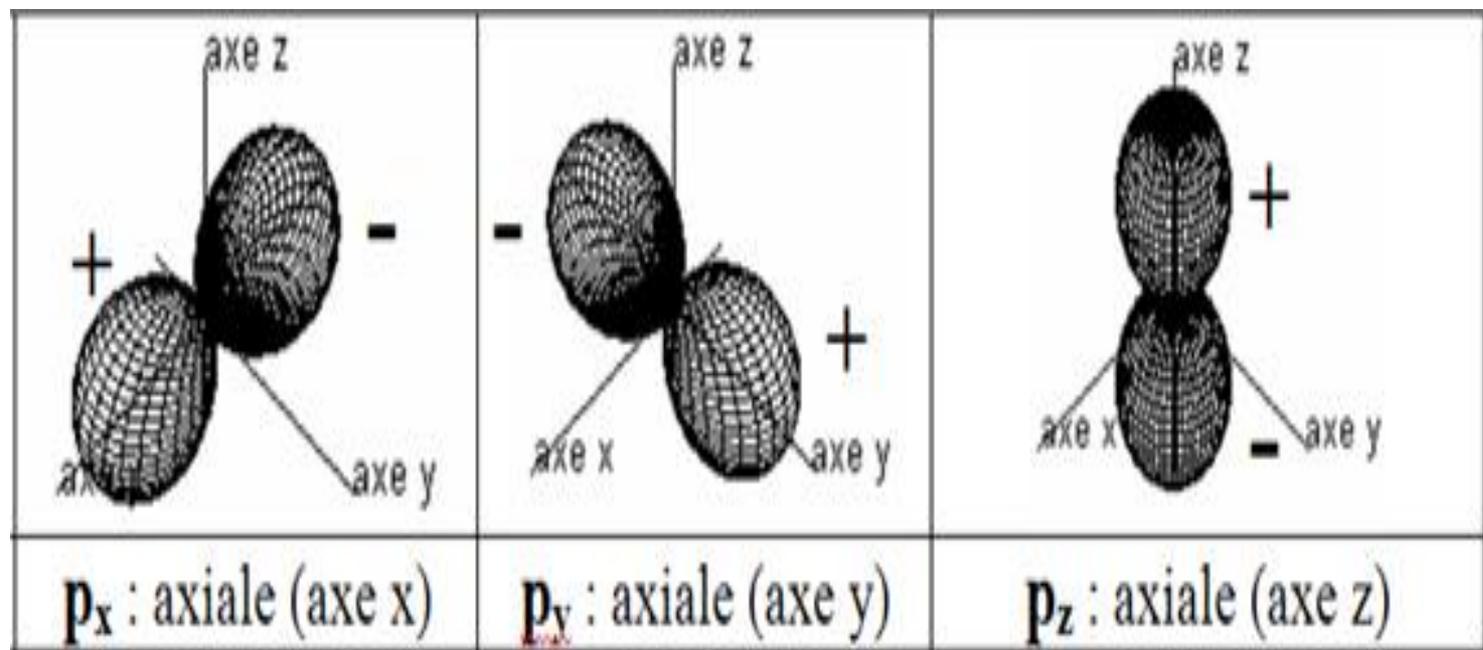
$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta$$



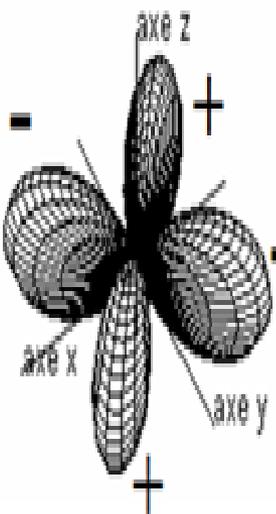
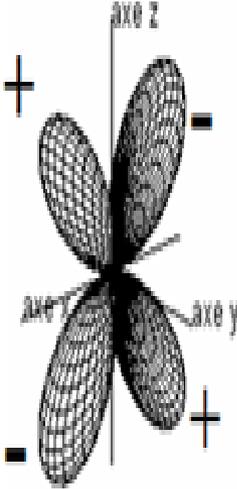
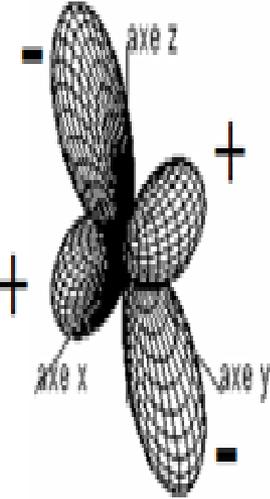
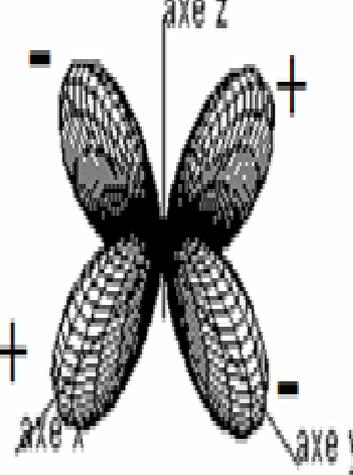
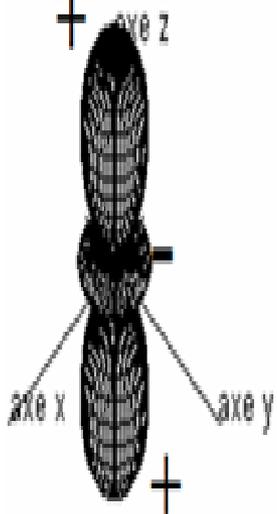
$$n = 3, 0 \leq l \leq (3-1) = 2 \rightarrow l = 0, l = 1 \text{ et } l = 2$$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale 3s

$l = 1 \rightarrow$ orbitale 3p

$l = 2 \rightarrow$ orbitale d Donc **3d** car $n=3$

Les formes sont plus complexes

				
d_{xy} : plane (plan xy)	d_{xz} : plane (plan xz)	d_{yz} : plane (plan yz)	$d_{x^2-y^2}$: plane (plan xy)	d_{z^2} : axiale (axe z)

• si $n = 1$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **1s**

• si $n = 2$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **2s**

$l = 1$ orbitale désignée par orbitale p notée : **2p**

$2p_x, 2p_y, 2p_z$

• si $n = 3$, $l = 0$ orbitale désignée par orbitale S notée : **3s**

$l = 1$ orbitale désignée par orbitale p notée : **3p**

$3p_x, 3p_y, 3p_z$

$l = 2$ orbitale désignée par orbitale d notée : **3d**

**$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz},$
 $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$**