

# MODÉLISATION DE L'ATOME

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, les propriétés chimiques de la matière ont conduit à la notion d'élément chimique. On connaît actuellement 109 éléments chimiques différents, regroupés dans la classification périodique des éléments.

## 1. Les constituants de l'atome.

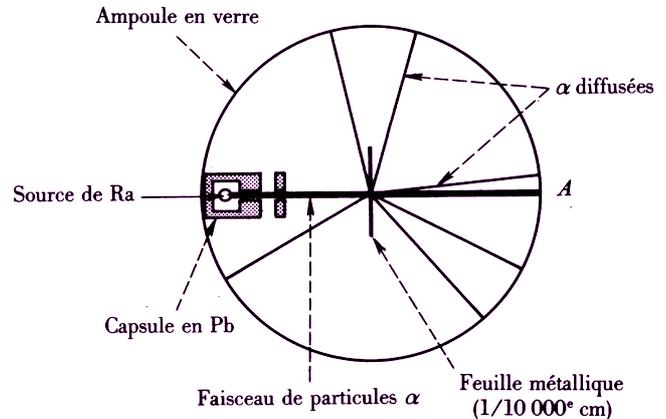
La matière a une structure discontinue : elle est formée d'atomes.

La masse n'est pas répartie de manière uniforme dans les atomes.

En 1909, en bombardant une mince couche métallique avec des particules  $\alpha$ , Rutherford montre que l'atome est formé d'un noyau de charge positive, entouré d'un nuage électronique.

Rutherford montre que la taille d'un atome est d'environ  $10^{-10}$  m, alors que celle d'un noyau est d'environ  $10^{-14}$  m\*.

D'autres travaux permettront de montrer que le noyau est formé de nucléons (protons et neutrons)



Un atome est caractérisé par son nombre de masse  $A$  (nombre de nucléons dans le noyau) et par son numéro atomique  $Z$  (nombre de protons dans le noyau).  
Le nuage électronique d'un atome neutre est constitué de  $Z$  électrons.  
Le numéro atomique  $Z$  caractérise également l'élément chimique.

Parmi les (environ) 2000 types d'atomes (nucléides) connus, on distingue :

Les isotopes : même numéro atomique  $Z$

Les isobares : même nombre de masse  $A$

Les isotones : même nombre de neutrons  $A-Z$

\* Des travaux plus poussés ont permis de connaître avec plus de précision la taille du noyau ; on peut l'assimiler à une sphère de rayon  $R = R_0 A^{1/3}$ , avec  $R_0 = 1,4 \times 10^{-15}$  m (rayon de Fermi)

## 2. Les différents modèles de l'atome

### Modèle planétaire de Rutherford :

L'atome est constitué d'un noyau de charge positive entouré d'électrons de charges négatives ; ceux-ci tournent autour du noyau comme les planètes tournent autour du soleil.

### Modèle de Bohr :

Les électrons tournent d'un mouvement circulaire uniforme : il existe des orbites (dites stationnaires) privilégiées sur lesquelles l'électron ne rayonne pas d'énergie.

Toute variation d'énergie d'un atome s'effectue par un saut d'un électron d'une orbite stationnaire à une autre ; il y a alors émission ou absorption d'un quantum d'énergie (photon). Les orbites privilégiées sont déterminées par une condition de quantification portant sur le moment cinétique  $m_e v r$  de l'électron.

$$m_e v r = n \frac{h}{2 \pi}$$

$r$  est le rayon de l'orbite considérée,  $h$  la constante de Planck,  $n$  un nombre entier positif

Ainsi apparaît le premier nombre quantique  $n$  !

### Modèle de Sommerfeld :

Celui-ci reprend le modèle de Bohr en examinant les cas possibles de trajectoires elliptiques en plus des circulaires. Cette étude permet d'introduire un nombre quantique secondaire  $l$ . Chaque orbite de Bohr est alors remplacée par  $n$  trajectoires de Sommerfeld (une trajectoire circulaire pour  $l = n-1$  et  $n-1$  trajectoires elliptiques).

### Modèle de l'atome dans le cadre de la mécanique ondulatoire.

Louis-Victor de Broglie, en 1923, attribue une onde  $\psi$  de longueur d'onde  $\lambda = h / mv$  à toute particule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ .

La mécanique ondulatoire est une théorie probabiliste ; le carré de l'amplitude  $\psi^2$  de l'onde renseigne sur la probabilité de trouver la particule dans un volume donné.

En 1926, Erwin Schrödinger, reprenant l'hypothèse de L-V de Broglie, crée une théorie de la mécanique quantique.

La solution de *l'équation de Schrödinger* pour l'atome d'hydrogène permet de retrouver les résultats de Bohr, de Sommerfeld, et d'interpréter des résultats d'autres expériences plus poussées.

Au cours de la résolution de cette équation, s'introduisent **quatre nombres quantiques**  $n$  (nombre quantique principal),  $l$  (nombre quantique secondaire),  $m$  (nombre quantique magnétique) et  $s$  (nombre quantique de spin).

Un état de l'électron de l'atome d'hydrogène est entièrement caractérisé par la donnée de ces quatre nombres.

On étend la solution de l'atome d'hydrogène aux atomes possédant plusieurs électrons en adoptant le postulat de Pauli (1945) :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas coexister dans le même état quantique.

## 3. L'atome d'hydrogène.

### 3.1. Orbitales atomiques.

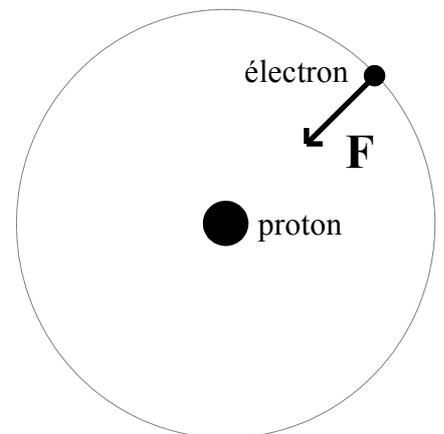
L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton autour duquel "gravite" un électron sur une des orbites privilégiées (cf. la théorie de Bohr) : les orbitales atomiques.

Ces deux particules s'attirent avec une force de valeur.

$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

L'énergie potentielle dont dérive cette force vaut :

$$E_p = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$



La résolution complète de l'équation de Schrödinger introduit **quatre nombres quantiques**, liés par certaines conditions.

**$n$  : nombre quantique principal  $n > 0$**

renseigne sur le niveau énergétique principal et le volume global de l'orbitale atomique

**$l$  : nombre quantique secondaire(ou azimutal) tel  $0 \leq l \leq n-1$**

renseigne sur les niveaux énergétiques secondaires et rend compte de la forme réelle des orbitales atomiques

**$m$  : nombre quantique magnétique, tel que  $-l \leq m \leq l$**

renseigne sur le comportement des orbitales atomiques quand l'atome est plongé dans un champ magnétique.

**$s$  : nombre quantique de spin, tel que  $s = \pm 1/2$**

ce nombre a été introduit plus tard par Pauli et renseigne sur le "mouvement de rotation de l'électron sur lui-même".

### 3.2. Énergie de l'atome.

L'énergie de l'atome (somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle) ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  :

$$E = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

L'atome est dans son état fondamental lorsque son énergie est minimale. (pour  $n = 1$ ).

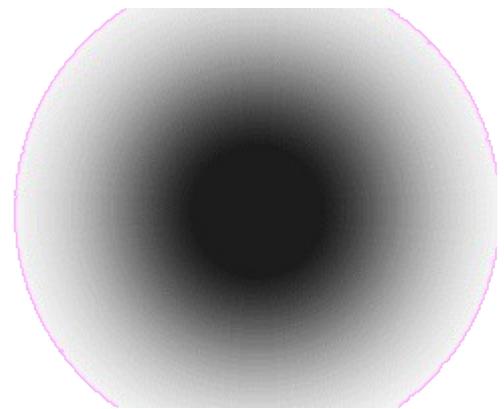
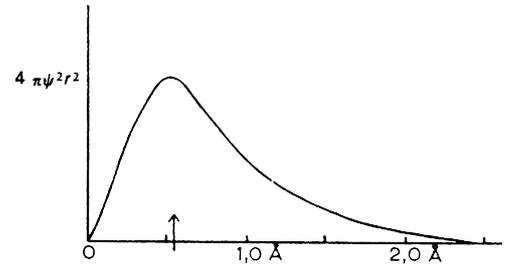
### 3.3. Rayon de l'atome d'hydrogène.

Pour  $n = 1$  (état fondamental), la probabilité  $4\pi\psi^2r^2$  de trouver un électron sur une sphère de rayon  $r$  est maximale pour une valeur :

$$a = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m_e}$$

qui donne une idée de la taille de l'atome d'hydrogène, considéré comme une sphère de rayon  $a$ , dans son état fondamental.

Ce rayon  $a$  a été également trouvé par Bohr à l'aide de son modèle.



### 3.4. État fondamental et états excités.

L'état fondamental de l'atome d'hydrogène correspond aux nombres quantiques

$$n = 1, l = 0, m = 0, \text{ et } s = \pm \frac{1}{2}$$

L'énergie de l'atome dans cet état vaut :

$$E = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

Les états excités correspondent aux autres valeurs de  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , et  $s$ .

L'énergie de l'atome ne dépend que de  $n$ , une même valeur de l'énergie peut correspondre à plusieurs états possibles

La nomenclature provient des notations spectroscopiques (observations des spectres de raies).

Les valeurs de  $n = 1, 2, 3, 4$  sont repérées par les lettres K, L, M, N ..... Les lettres s, p, d, f, g, h ..... correspondent aux valeurs prises par le nombre quantique  $l$ .

Les différents états de l'atome d'hydrogène peuvent se représenter par des cases quantiques (chaque case correspond à une orbitale) à deux places (pour chaque valeur de  $s$ ).

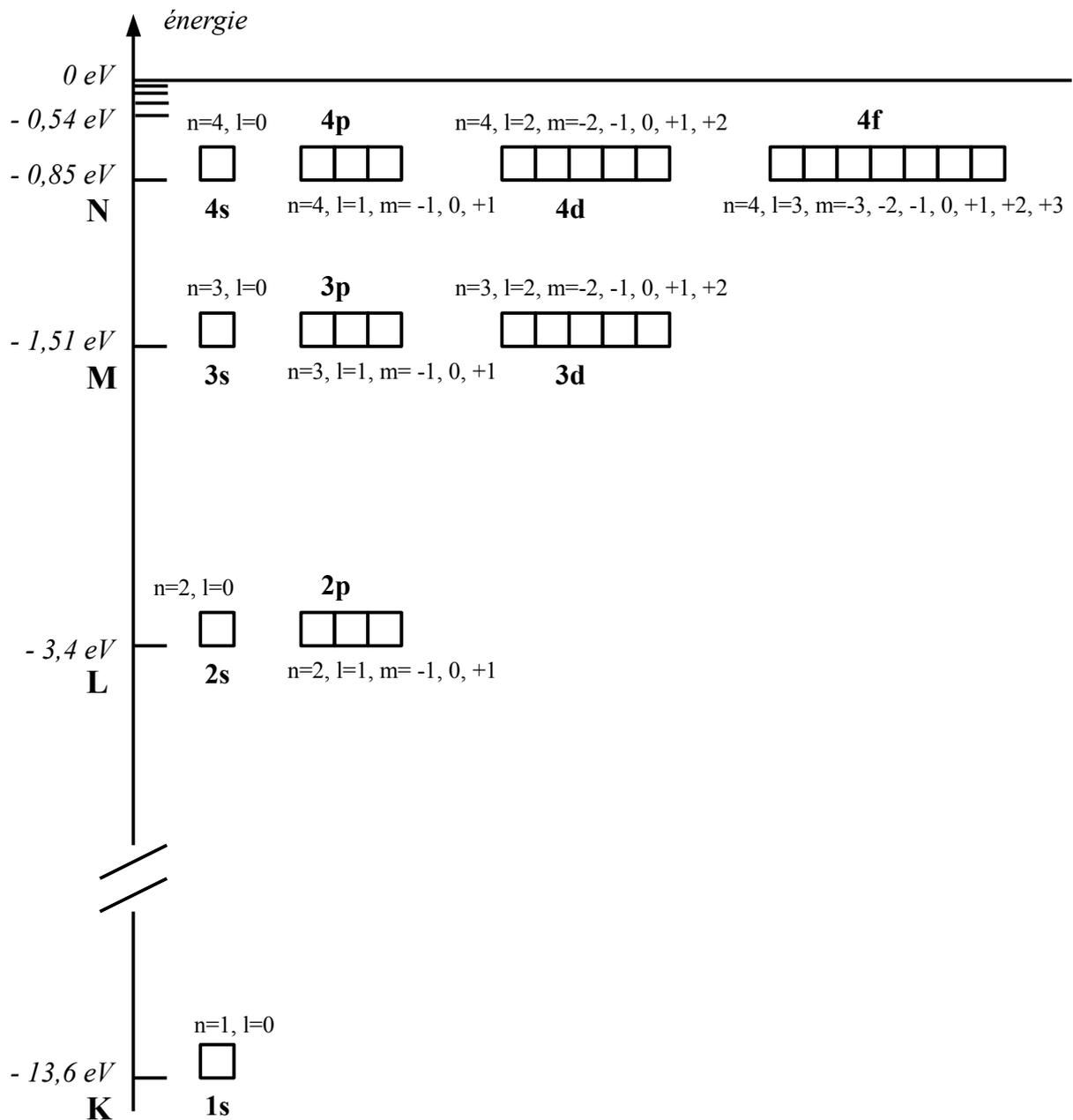
On parle aussi de couches (pour chaque valeur de l'énergie) et de sous-couches (correspondant à une même valeur de l'énergie).

Exemples :

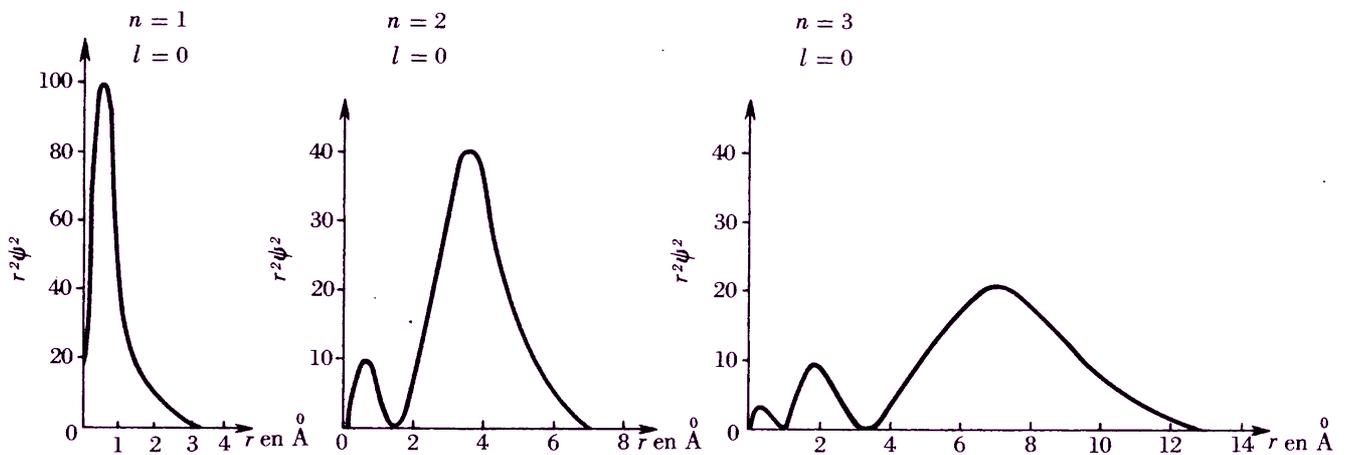
$n = 2, l = 1, m = 0$  correspond à une orbitale 2p ; il y a trois cases 2p correspondant aux trois valeurs possibles de  $m$  (-1, 0, +1)

$n = 3, l = 0, m = 0$  correspond à une case 3s (il n'y en a qu'une)

$n = 3, l = 2, m = 1$  correspond à une orbitale 3d ; il y a cinq cases 3d correspondant aux cinq valeurs possibles de  $m$  (-2, -1, 0, +1, +2)



Répartition de probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène en fonction de la distance au noyau dans différents états.



## 4. Les autres atomes.

**4.1. Pour les autres atomes** poly électroniques, les solutions de l'équation de Schrödinger sont extrêmement complexes.

On peut raisonner, à partir du modèle de l'hydrogène, de manière intuitive, en remarquant que :

La charge du proton  $e$  doit être remplacée par celle du noyau  $Ze$ .

Les électrons se trouvant sur les couches internes masquent le noyau aux autres électrons (effet d'écran) : la charge apparente du noyau devient  $(Z-\sigma)e$ .

L'expression de la force s'exerçant entre le noyau et un électron peut alors s'écrire :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z-\sigma)e^2}{r^2}$$

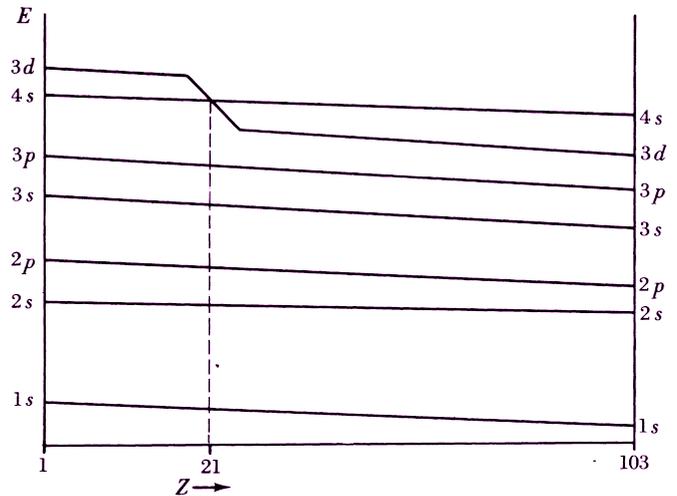
La constante d'écran  $\sigma$  s'évalue à partir de données expérimentales.

### 4.2. Énergies des orbitales.

L'énergie des orbitales dépend des nombres quantiques  $n$  et  $l$ .

En général, les énergies des sous-couches se rangent dans l'ordre  $s < p < d < f$

On observe des inversions des niveaux d'énergie lorsque  $Z$  augmente (voir niveau 3d).



\* La constante d'écran pour un électron  $i$  se calcule en réalisant la somme de constantes "individuelles" des autres électrons  $\sigma = \sum_j \delta_{ij}$

Les valeurs de  $\delta_{ij}$  sont fonction de l'emplacement de  $j$  par rapport à  $i$  :

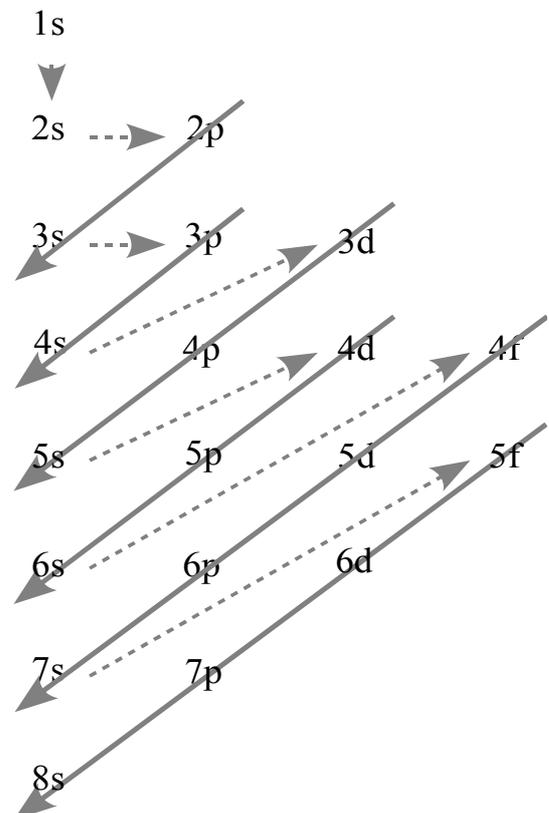
- $j > i$  : l'électron  $j$  est dans un groupe au-dessus de l'électron  $i$  : il n'y a donc pas d'effet d'écran ;
- $i = j$  : les électrons  $i$  et  $j$  sont dans le même groupe :  $\delta_{ij} = 0,35$  sauf pour des électrons 1s où  $\delta_{ij} = 0,31$ .
- $j = i-1$  :  $j$  se situe dans un groupe en-dessous de  $i$  :  $\delta_{ij} = 0,85$  si les électrons sont s ou p, sinon  $\delta_{ij} = 1$

### 4.3. Règles de remplissage.

Le postulat de Pauli doit être respecté.

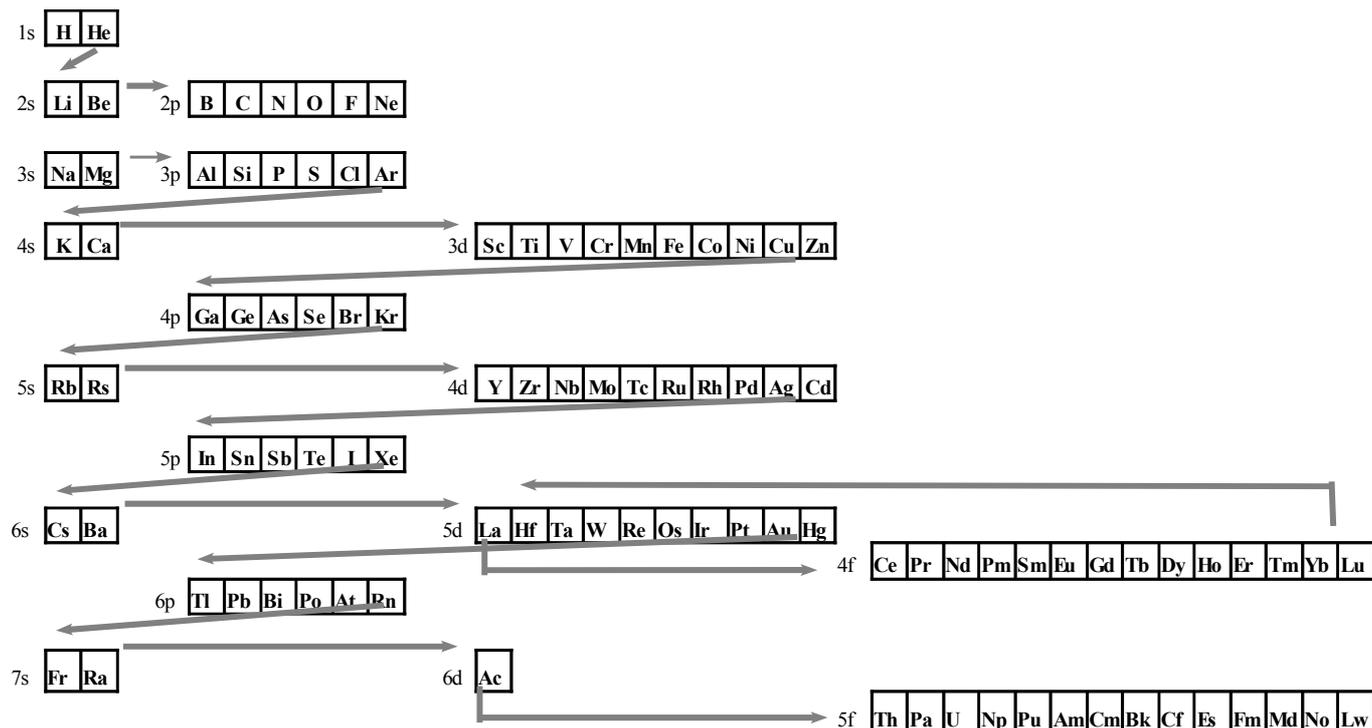
Les différentes orbitales d'une sous-couche doivent avoir chacune un électron avant que l'une d'elles puisse être doublement occupée.

Dans son état fondamental, un atome adopte une configuration présentant le plus grand nombre d'électrons non appariés.



## 5. Classification périodique.

En utilisant les règles précédentes, on peut trouver la configuration électronique de tous les éléments.



Dans la classification périodique, les éléments sont classés par numéros atomiques croissants ; dans chaque colonne, on retrouve le même nombre d'électrons sur une orbitale de même type (s, p, d, f...).

groupe	<i>remplissage des orbitales d</i>											<i>remplissage des orbitales p</i>						O
	I	II	III A	IV A	V A	VIA	VII A	III	IB	II B	III B	IV B	VB	VIB	VII B			
1	H																He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Tu	Th	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**															
			<i>remplissage des orbitales f</i>															
6	*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
7	**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			