

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



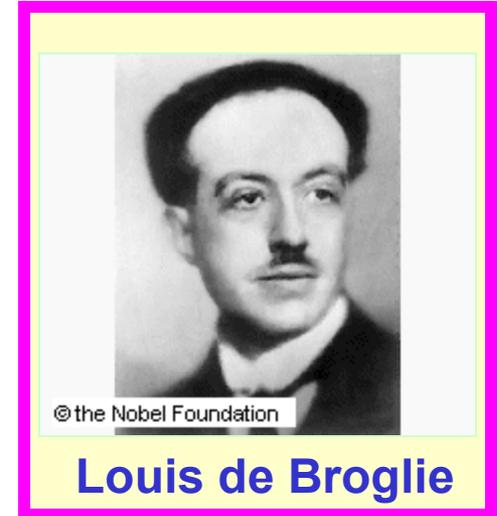
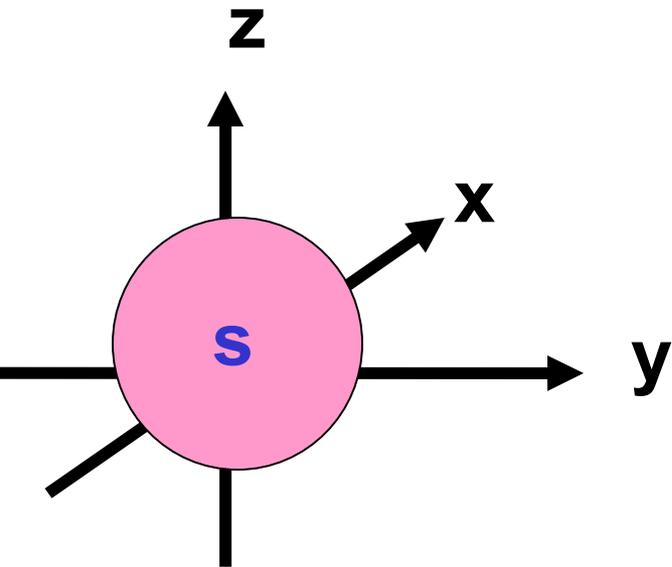
Chapitre 4 : MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

LE MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

$$\{(\partial^2 \Psi / \partial x^2) + (\partial^2 \Psi / \partial y^2) + (\partial^2 \Psi / \partial z^2)\} + (8 \pi^2 m / h^2) (E - V) \Psi = 0$$



CHAPITRE 5

$$\lambda = h / mv = h / p$$

INTRODUCTION

Le modèle simple de l'atome que nous avons utilisé jusqu'ici est basé sur le modèle de Bohr, lui-même basé sur la mécanique classique.

Ce modèle classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes ou des molécules.

Le début de ce siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée à ces objets minuscules.

Cette nouvelle mécanique a reçu le nom de mécanique ondulatoire ou de mécanique quantique.

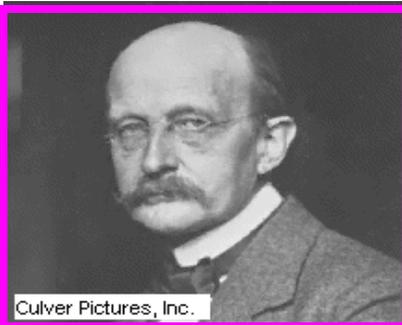
Nous allons dans ce chapitre en décrire les rudiments

Dualité onde - corpuscule - Ondes de De Broglie :

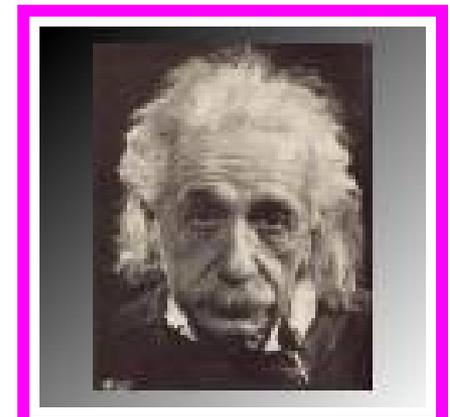
La lumière possède apparemment une double nature à la fois ondulatoire (réflexion-réfraction-diffraction) et corpusculaire (effet photoélectrique).

A la fin du XIX^o siècle on considérait la lumière comme purement ondulatoire.

Au début du XX^o siècle, l'étude de nouveaux phénomènes, tel que le rayonnement du corps noir (Planck 1900) ou l'effet photoélectrique (Einstein 1905) conduisent à reconsidérer la nature de la lumière et à lui redonner le statut corpusculaire que Newton lui avait attribué originellement.



Max Planck



Albert Einstein

Selon cette théorie la lumière est composée de particules appelées photons et transporte une énergie proportionnelle à sa fréquence :

$$E = h \nu$$

h est la constante de Planck.

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Notons que cette théorie corpusculaire contient tout de même une fréquence de nature typiquement ondulatoire.

D'un autre côté, le modèle de Bohr traitant de l'atome en tant que pure particule fait intervenir une quantification qui fait apparaître des nombres entiers, or les nombres entiers interviennent naturellement dans l'étude des phénomènes de diffraction typiquement ondulatoires.

En 1924, **Louis de Broglie** généralisa cette dualité onde - corpuscule à toute la matière en postulant qu'à toute particule de matière en mouvement était associée une onde dont la fréquence est reliée à la quantité de mouvement $p = m v$.



Louis de Broglie

Le photon doit obéir simultanément à deux lois

$$E = h \nu$$

(Planck)

$$E = m c^2$$

(Einstein)

$$h \nu = m c^2 \rightarrow \nu = m c^2 / h$$

$$\nu = c / \lambda = m c^2 / h \rightarrow \lambda = h / m c = h / p$$

Formule généralisée a toute particule de matière en mouvement.

$$\lambda = h / m v = h / p$$

A l'échelle macroscopique ces ondes de De Broglie n'interviennent pas.

En revanche les particules de très petite dimensions électrons - protons - atomes - molécules etc. présentent bien un comportement ondulatoire.

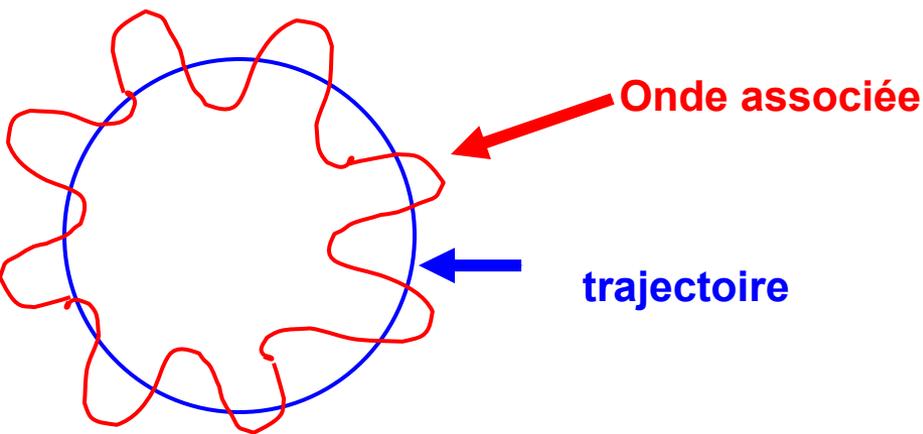
1926 : Davison et Germer observent la diffraction d'un faisceau d'électrons sur des cristaux.

Application

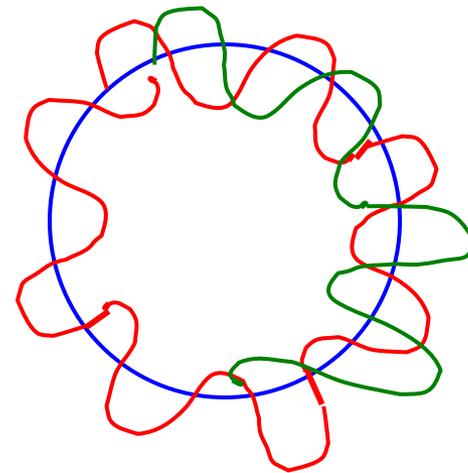
Modèle de Bohr : Quantification du moment cinétique

L'onde associée à l'électron doit être stationnaire.

Elle ne doit pas interférer avec elle-même

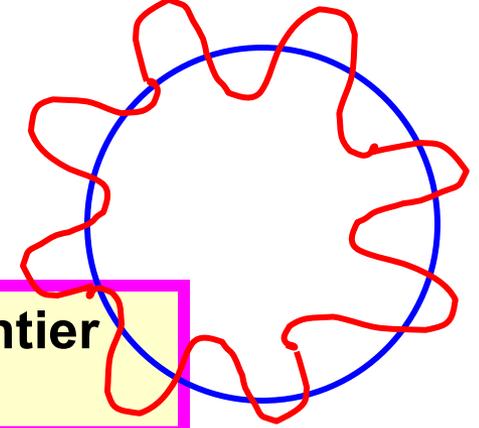


Etablissement d'une onde stationnaire stable



Interférences destructives

Condition de stationnarité de l'onde:



La circonférence du cercle doit contenir un nombre entier de fois la longueur d'onde

$$2 \pi R = n \lambda$$

$$2 \pi R = n (h / p)$$

$$2 \pi R = n (h / m v)$$

On retrouve ainsi la condition de quantification du moment cinétique.

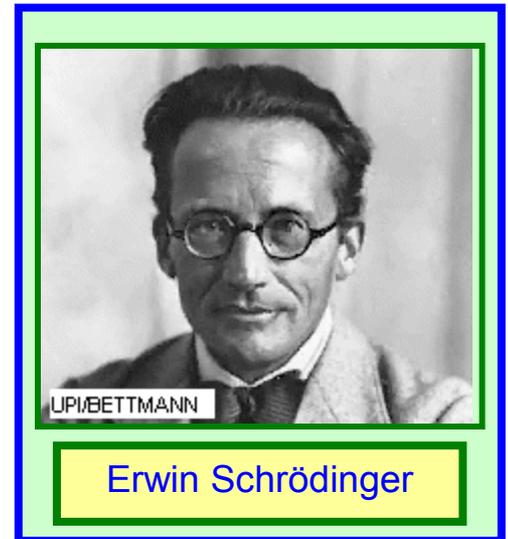
$$m v R = n (h / 2 \pi)$$

Postulat de BOHR

On peut donc associer une onde Ψ de De Broglie à l'électron de l'atome d'hydrogène, cette onde sera décrite par une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** (ou parfois **orbitale**).

En 1926, **Schrödinger** établit une équation différentielle permettant de calculer à priori ces fonctions d'ondes.

Cette équation de Schrödinger constitue le fondement de la mécanique quantique.



$$\{(\partial^2 \Psi / \partial x^2) + (\partial^2 \Psi / \partial y^2) + (\partial^2 \Psi / \partial z^2)\} + (8 \pi^2 m / h^2) (E - V) \Psi = 0$$

x, y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron dans un repère lié au noyau.

m est la masse de l'électron - h est la constante de Planck

Ψ : Fonction d'onde

E : Energie totale de la particule

V : Energie potentielle de la particule

Ψ n'a pas de signification physique propre.

Ψ^2 est proportionnel à la probabilité de présence de la particule en un point

$$dP = \Psi^2 dV$$

L'inégalité d'Eisenberg (ou principe d'incertitude) :

$$\Delta x \Delta p > h / 2 \pi$$

Incertainitude sur la position

Incertainitude sur la quantité de mouvement

Ou en remplaçant Δp par $m \Delta v$

$$\Delta x \Delta v > h / (2 \pi m)$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \implies h / 2 \pi = 10^{-34}$$

$$m \Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

$$\Delta x \Delta p > h / 2 \pi \quad \Delta x \Delta v > h / (2 \pi m)$$

$$m \Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

Objet macroscopique : $m = 1 \text{ Kg}$

$$\Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

Si $\Delta x = 1 \text{ m}$ $\Delta v = 10^{-34} \text{ ms}^{-1}$ précision excellente

A notre échelle ce principe n'a aucune conséquence pratique

Objet microscopique : électron $m = 10^{-30} \text{ Kg}$

$$\Delta x \Delta v > 10^{-4}$$

Si $\Delta v = 1 \text{ ms}^{-1}$ $\Delta x = 10^{-4} \text{ m}$ imprécision énorme comparée à la taille d'un atome 10^{-10} m

Ce principe est incontournable à l'échelle des atomes

On ne peut connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule.

**Cette inégalité d'Heisenberg ne reflète pas une imprécision des mesures expérimentales.
Il s'agit d'un principe théorique fondamental.**

On peut mesurer séparément ces deux grandeurs avec toute la précision désirée.

Mais il est IMPOSSIBLE de le faire SIMULTANEMENT

La mécanique quantique nous oblige à renoncer à une vision classique de l'univers. Des notions telle que celle de trajectoire d'une particule n'ont plus de signification dans cette théorie.

Le comportement des objets quantiques est régit par des lois probabilistes et le déterminisme auquel la physique classique nous a habitués doit être abandonné ce qui heurte parfois le bon sens commun...

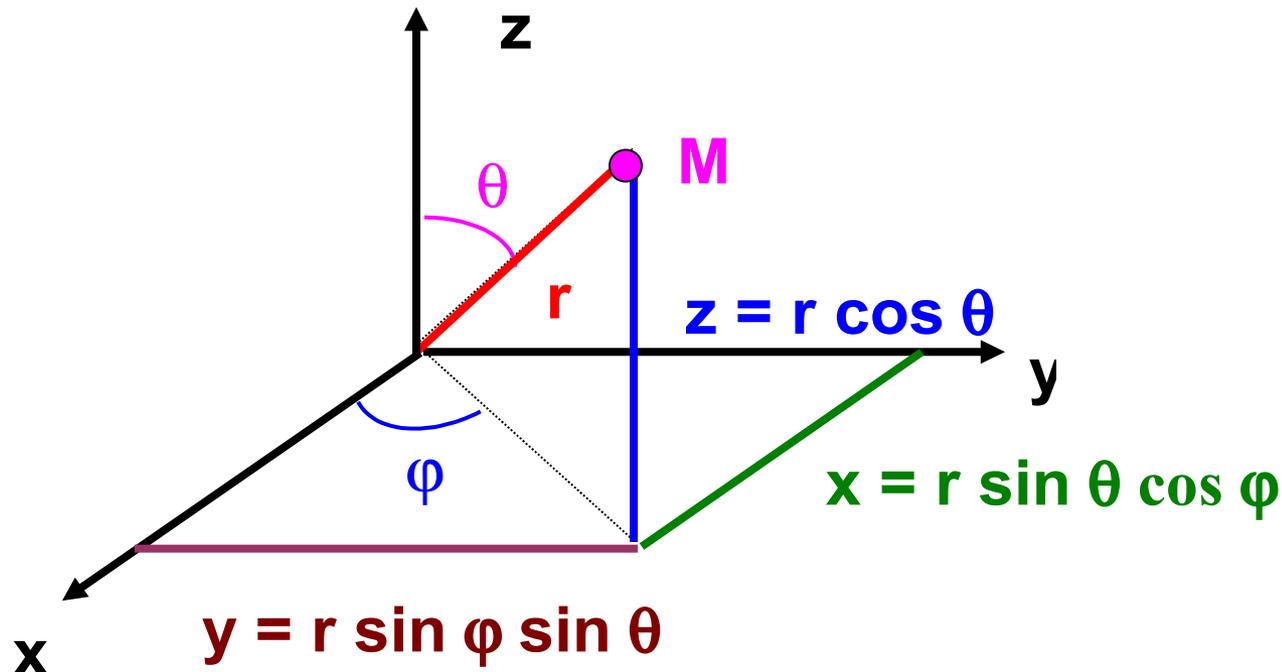
Résultats pour l'atome d'Hydrogène :

C'est le problème le plus « simple » à résoudre.

1 électron unique est en interaction avec un proton unique.

Le problème peut être résolu sans approximations.

L'équation de Schroëninger est résolue en coordonnées sphériques



La fonction d'onde Ψ est alors le produit de trois fonctions dépendant chacune uniquement d'une de ces trois variables.

$$\Psi (r, \varphi, \theta) = R (r) * \theta (\theta) * \Phi (\varphi)$$

La fonction $R (r)$ est appelée partie radiale, le produit des fonctions $\theta (\theta) * \Phi (\varphi)$ est appelé partie angulaire.

La résolution fait apparaître de manière naturelle les trois nombres quantiques n, l et m.

On retrouve une expression de l'énergie identique à celle obtenu par Bohr

$$E = - (m e^4 / 8 \varepsilon^2 h^2) (1 / n^2)$$

Expressions des premières fonctions d'onde pour l'atome d'Hydrogène :

Orbitale 1 s

$$n = 1, l = 0, m = 0$$

$$\Psi_{1s}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

Orbitale 2 s

$$n = 2, l = 0, m = 0$$

$$\Psi_{2s}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)\right)$$

Orbitale 2 p_z

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

$$\Psi_{2p_z}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{2\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

Orbitale 2 p_x

$$n = 2, l = 1, m = 1$$

$$\Psi_{2p_x}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{2\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z r}{2a_0}\right) \sin \theta \cos \varphi$$

Orbitale 2 p_y

$$n = 2, l = 1, m = -1$$

$$\Psi_{2p_y}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{2\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z r}{2a_0}\right) \sin \theta \sin \varphi$$

Si ces fonctions d'onde n'ont pas de signification physique par elles même, leur carré représente la probabilité de présence de l'électron.

$$dP / dV = \Psi^2 \quad \text{soit } P = \iiint \Psi^2 dV$$

Il est donc possible de calculer la probabilité de présence de l'électron en un point donné à partir de l'expression de la fonction d'onde.

Il est donc possible de dresser une carte représentative de cette probabilité de présence.

On appellera orbitale le volume dans lequel cette probabilité de présence de l'électron à une valeur préalablement fixée (95 % par exemple).

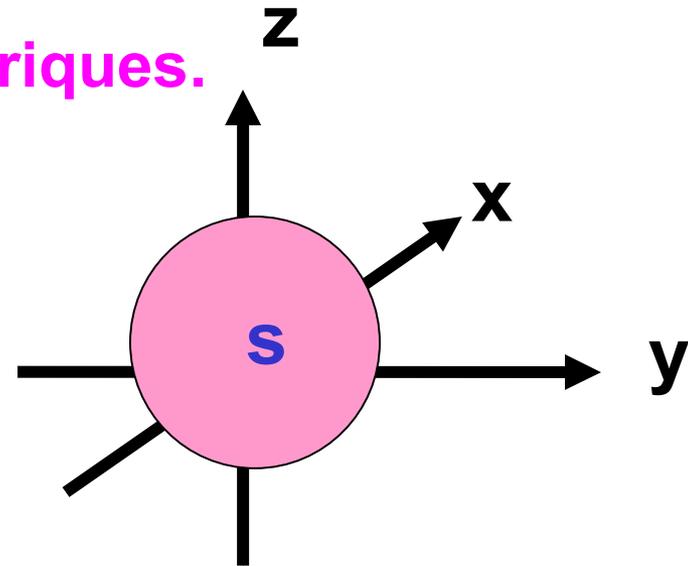
Chaque type d'orbitale aura une forme géométrique bien définie.

Les fonctions 1s et 2s ne font apparaître que la variable r , cela signifie pratiquement que leur partie angulaire est constante.

En d'autres termes la fonction Ψ ne dépend que de la valeur de r , pour une même distance au noyau cette fonction aura la même valeur quel que soit la direction.

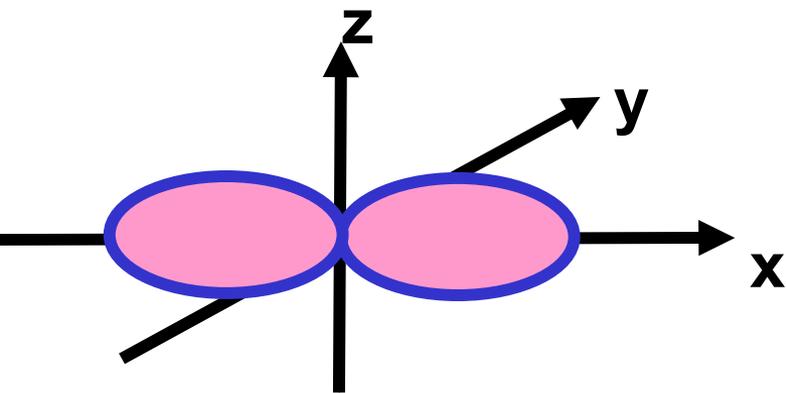
La probabilité de présence sera elle aussi indépendante de la direction.

Les orbitales s seront donc sphériques.

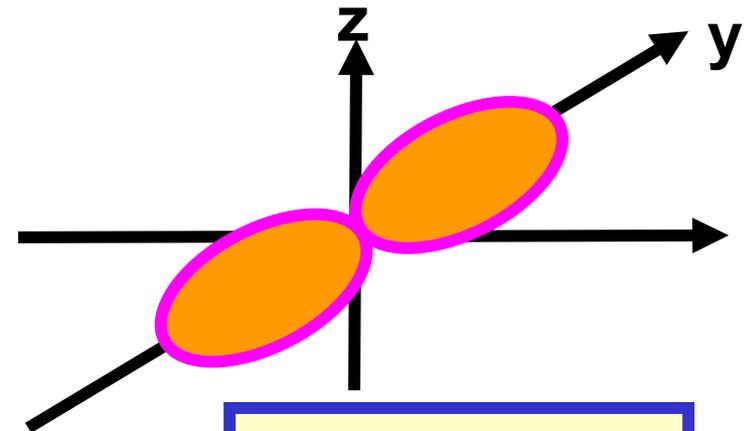


Orbitales de type s

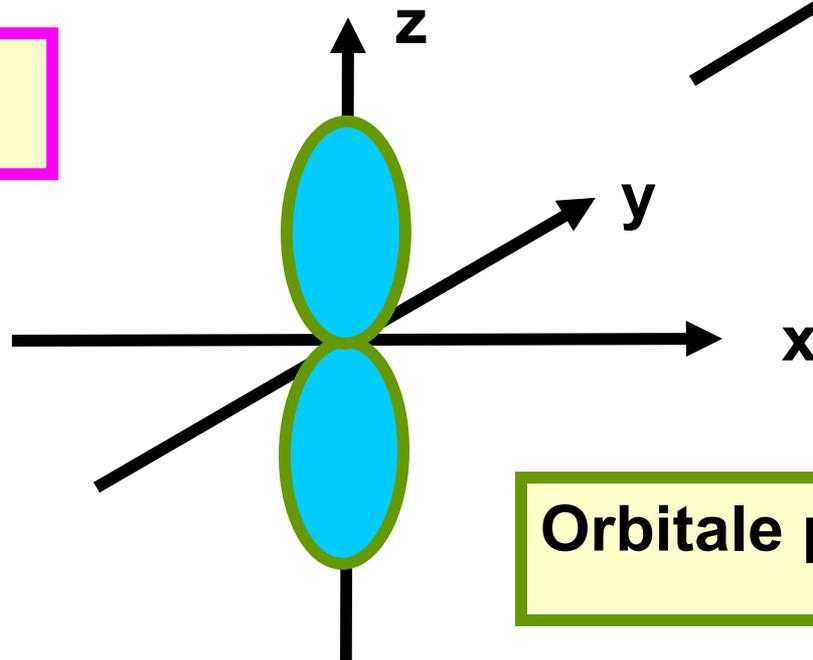
Les trois orbitales p présentent une symétrie de révolution autour des trois axes x, y et z



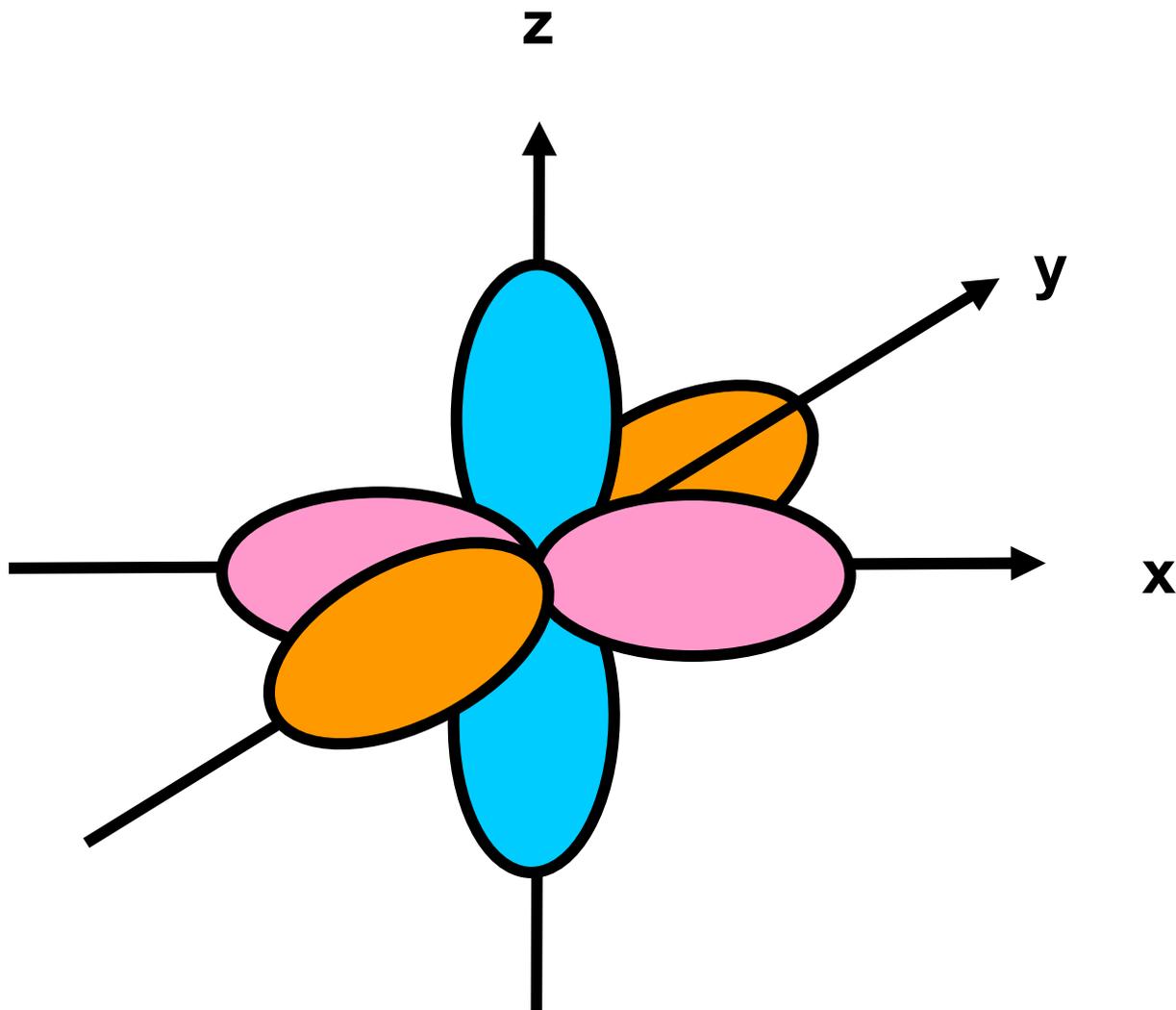
Orbitale p_x



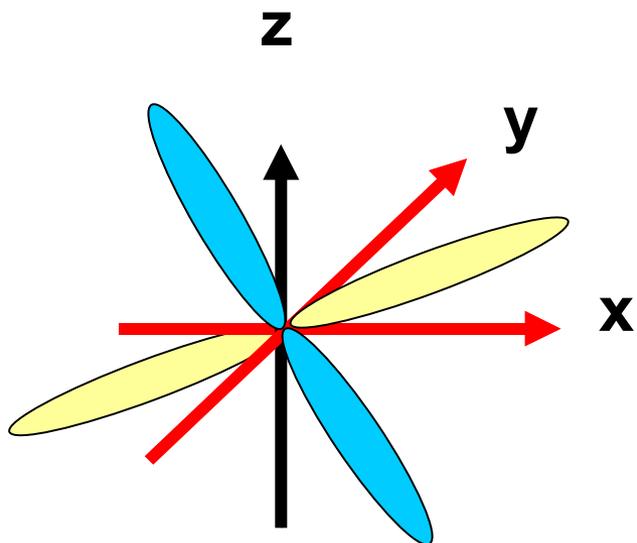
Orbitale p_y



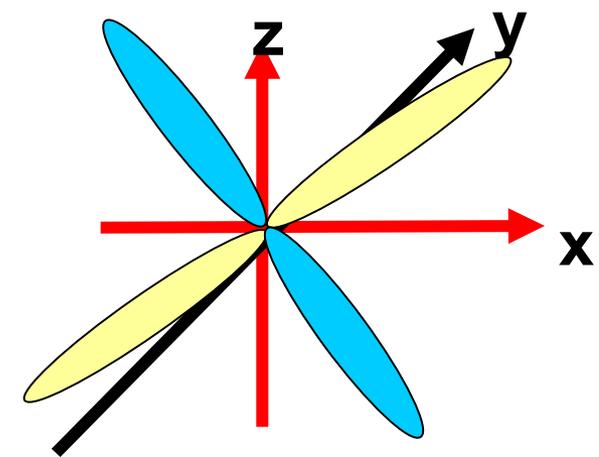
Orbitale p_z



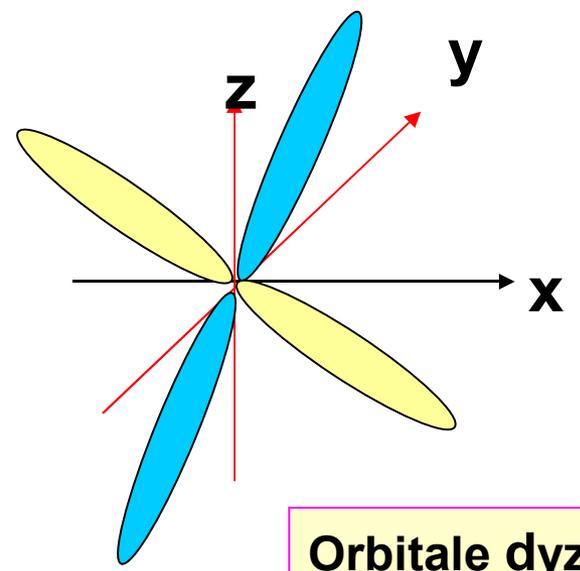
Les trois orbitales p



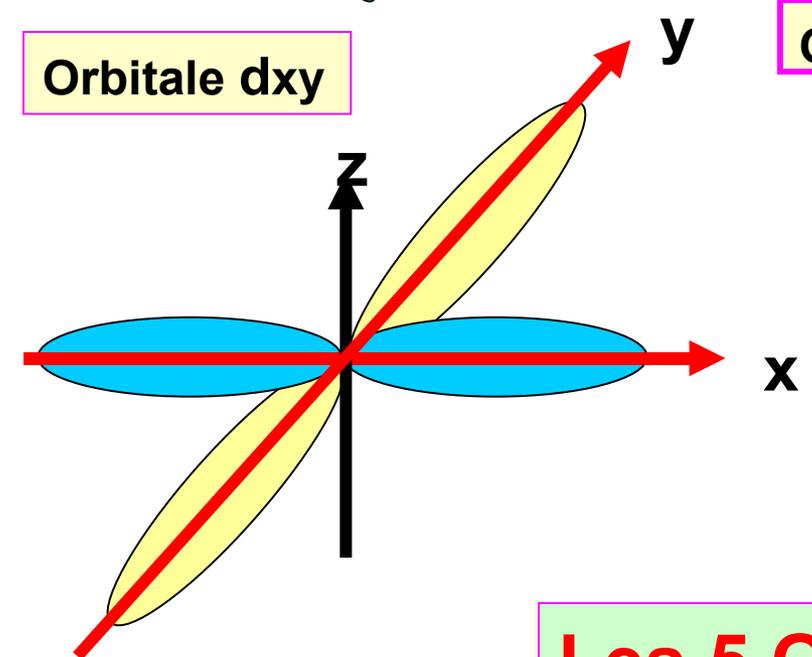
Orbitale d_{xy}



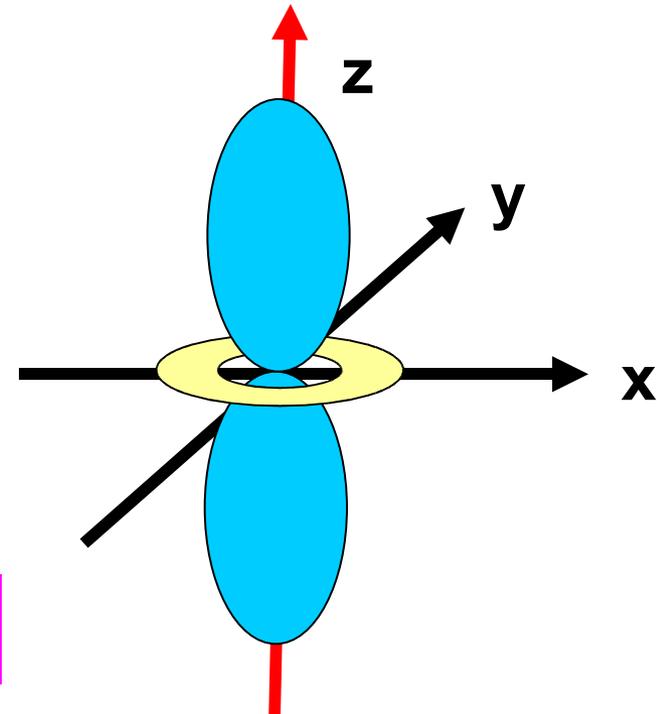
Orbitale d_{xz}



Orbitale d_{yz}



Orbitale $d_{x^2-y^2}$



Orbitale d_{z^2}

Les 5 Orbitales d

Conclusion :

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques Atomes et Molécules.

Le comportement des électrons ne peut être décrit qu'en terme de probabilité de présence.

A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule.

Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger

Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de l'atome d'Hydrogène ou des Hydrogénoïdes

Les résultats obtenus pour l'Hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.