

UE2 PASS Atomistique

Julie-Anne Chemelle
Raphael Terreux

CHIMIE PHYSIQUE

Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

 Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes

Chapitre 6 : Thermodynamique et équilibres

Chapitre IV

Orbitales atomiques

Julie-Anne Chemelle

Raphael Terreux

Structure de l'atome

Prérequis:

Avoir travaillé et assimilé le cours sur la structure de l'atome

Objectifs d'apprentissage:

- Comprendre la notion d'orbitales atomiques
- Connaître les différents types d'orbitales atomiques

Structure de l'atome

A. Modèle ondulatoire

B. Représentations des orbitales atomiques

A- Modèle Ondulatoire

Hypothèse de de Broglie en 1923

Propriétés des photons étendues aux particules (= électrons) qui auraient aussi un caractère ondulatoire ! Et photons aussi particules

!!! Hypothèse révolutionnaire !!!

	Lumière	Particule
Onde	λ, ν	$\lambda = h / p$
	$E = h\nu = hc/\lambda$ $p = h / \lambda$ masse $\mu = 0$ au repos vitesse = c	$E = p^2/2m$ Particule $p = mv$ masse m_0 finie vitesse $v < c$

A- Modèle Ondulatoire

- Hypothèse de de Broglie en 1923 : **nature ondulatoire de la matière** (e-)

A toute particule de masse m et de vitesse v est associée une onde (dite onde associée) de longueur d'onde

$$\lambda = h/(m.v) = h/p$$

- **Schrödinger** (1926) formule une équation d'onde dont la solution est appelée : **Fonction d'onde** $\Psi = \Psi(x,y,z)$
- L'onde est stationnaire
- $\Psi =$ **fonction d'onde** : **fonction mathématique** qui représente un état d'énergie de l'atome et décrit le **comportement ondulatoire** d'un électron ou d'une paire d'électrons dans un atome

A- Modèle Ondulatoire

- **Max Born** définit le carré de la fonction d'onde Ψ^2 comme la **probabilité** qu'un électron se trouve dans une portion de l'espace occupée par l'atome.
- On considère l'électron comme un nuage de charges électriques – et on peut étudier la densité de charges de différentes parties de l'atome.
- Le principe d'incertitude de Heisenberg stipule qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exactes d'une particule.

A- Modèle Ondulatoire

1) Optique : Intensité lumineuse $I = C.(Amplitude\ onde)^2$

$$I = C.(\Psi)^2$$

Intensité = proportionnelle au nombre de photons N

$$I = k.(N) \text{ et donc}$$

$$\text{Nombre de photons} = k.(Amplitude\ onde)^2$$

Soit une **aire** élémentaire d'écran **dA** éclairée par une source

Nombre de photons dN arrivant sur dA est : $dN = k.(N).dA = k.(\Psi)^2. dA$

Soit encore : $dN/dA = k.(\Psi)^2$

Le nombre de photons dN arrivant sur le petit carré d'écran s'appelle

Probabilité d'impact ou de présence des photons = dN = dP

dP = proportionnelle carré de l'amplitude $\Leftrightarrow dP = k.(\Psi)^2.dA$

A- Modèle Ondulatoire

2) Pour un électron on applique le même concept

Mais : une seule et unique particule dans l'espace.

En optique, on peut compter le nombre de photons (valeur discrète) mais avec une seule particule cela n'a plus aucun sens :

il y a ou il n'y a pas d'électron

A- Modèle Ondulatoire

Définition : Le carré de la fonction d'onde $(\Psi_{xyz})^2$ est relié non pas à «l'intensité» de la particule ce qui ne veut rien dire mais à la chance = la **probabilité** de trouver la particule à un endroit considéré de coordonnées (x,y,z) .

Cela représente la probabilité de présence de l'électron par unité de volume

Ce qui pour les photons arrivant sur une surface élémentaire dA s'écrit $dP/dA = k.(\Psi)^2 \Leftrightarrow$ s'écrit maintenant $dP/dV = k.(\Psi)^2$ pour l'électron situé dans un volume élémentaire dV .

Valeur $k.(\Psi)^2$ finie et bornée par 0 (absence) et 1 (certitude).

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^2 \cdot dV = 1$$

A- Modèle Ondulatoire

Équation de Schrödinger (= fonction d'onde): Équation gouvernant le comportement des particules \Rightarrow **Résolution impossible** en coordonnées cartésiennes x,y,z

Passage en **cordonnées sphériques** : système centré

$$r = 0 \text{ à } \infty$$

$$\theta = [0, \pi]$$

$$\varphi = [0, 2\pi]$$

$$x = r.\sin\theta.\cos\varphi$$

$$y = r.\sin\theta.\sin\varphi$$

$$z = r.\cos\theta$$

$$dV = r^2.\sin\theta.d\theta.d\varphi.dr$$

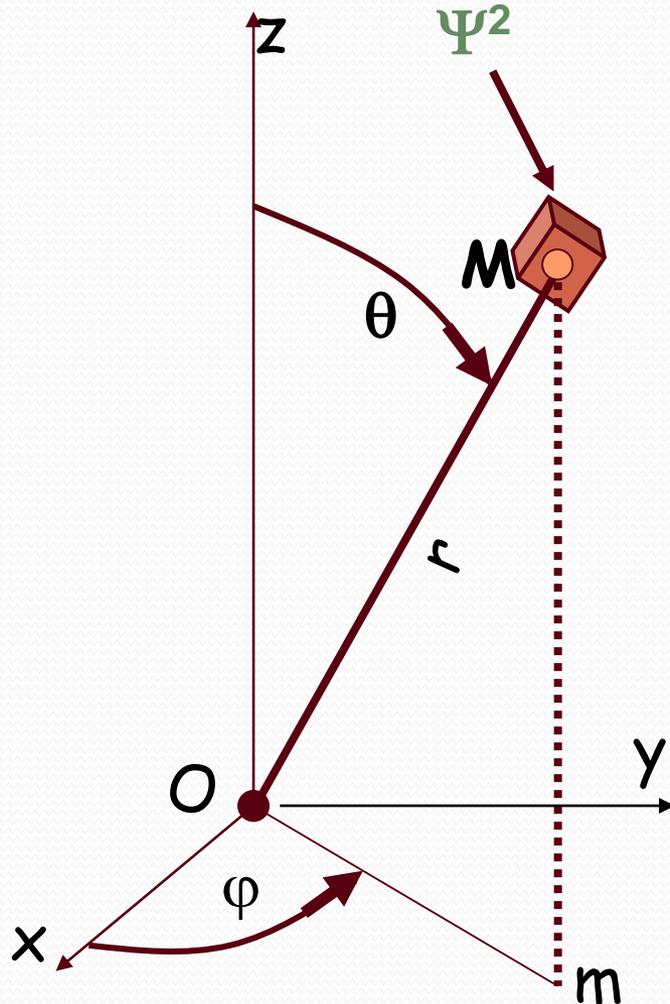
Séparation des variables pour résoudre l'équation = fonction d'onde Ψ en coordonnées sphériques:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r).Y(\theta,\phi)$$

$R(r)$ et $Y(\theta,\phi)$ normées et $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta).\Phi(\phi)$ normées individuellement

Ces fonctions font intervenir des nombres entiers !

A- Modèle Ondulatoire



dV localisé autour du point M (=particule)

Au point M, la fonction a la valeur $\Psi(r, \theta, \varphi)$

dP = probabilité élémentaire de trouver la particule au point M

$$dP = \Psi(r, \theta, \varphi)^2 \cdot dV$$

dP varie dans l'espace selon r , θ et φ

$$0 < dP < 1$$

0 = certitude sur l'absence

1 = certitude sur la présence

$$dV = (dr) \cdot (r d\theta) \cdot (r \sin\theta \cdot d\varphi)$$

$$dV = (r^2 \cdot dr) \cdot (\sin\theta \cdot d\theta) \cdot (d\varphi)$$

Rq : $dV = \text{non cubique en réalité}$

A- Modèle Ondulatoire

Solutions de l'équation de Schrödinger : fonctions d'onde $\Psi(x,y,z)$ inconnue $\Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$ connue appelée orbitale

$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ = séparation des variables

$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ = Fonction radiale . Fonction angulaire

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Fonctions de r , θ , et φ : nombres entiers

Ψ = fonction d'onde = orbitale : n'a pas de signification physique (trajectoire de l' e^-)

Ψ^2 = probabilité de trouver l' e^- : a une signification physique

A- Modèle Ondulatoire

n	Nombres quantiques		Désignation de la fonction d'onde	Partie radiale		Partie angulaire $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$
	l	m		R(r)		
1	0	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-Zr/a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	
2	0	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	
2	1	-1	2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \varphi$	
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$	
2	1	1	2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \sin \varphi$	
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right) e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	
3	1	-1	3p _x	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^5 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \varphi$	
3	1	0	3p _z	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^5 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$	
3	1	1	3p _y	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^5 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \sin \varphi$	
3	2	-2	3d _{xy}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	
3	2	-1	3d _{yz}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$	
3	2	0	3d _{z²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$	
3	2	1	3d _{xz}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$	
3	2	2	3d _{x²-y²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

Orbitales s:
Y constantes

Y : identique
pour tous
les atomes

ORBITALES DE L'ATOME D'HYDROGENE ET DES HYDROGENOIDES.

A- Modèle Ondulatoire

Chaque orbitale atomique (case quantique) se définit par un triplet de trois nombres entiers: $\Psi(n, l, m)$

n = nombre quantique principal entier strictement positif (énergie e⁻)
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

l = nombre quantique azimutal ou orbital (moment angulaire), entier tel que : $0 \leq l \leq n-1$

m = nombre quantique magnétique entier tel que : $-l \leq m \leq l$

- Il y a autant de fonctions (= d'orbitales, d'états possibles) que de combinaisons n, l, m
- Les orbitales atomiques **s, p, d et f** désignent les **orbitales** définies par l (= 0, 1, 2 et 3)
- Chaque orbitale est occupée par 0, 1 ou 2 (max) **électrons (s = +/- 1/2)**

A- Modèle Ondulatoire

$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: représentation impossible car 3 variables

Mais pour les orbitales s :

- indépendant de θ et φ (Y constante)
- probabilité de trouver l'électron à une distance r donnée

Ce qui compte est la fonction

$$dP/dr = r^2 \cdot R(r)^2$$

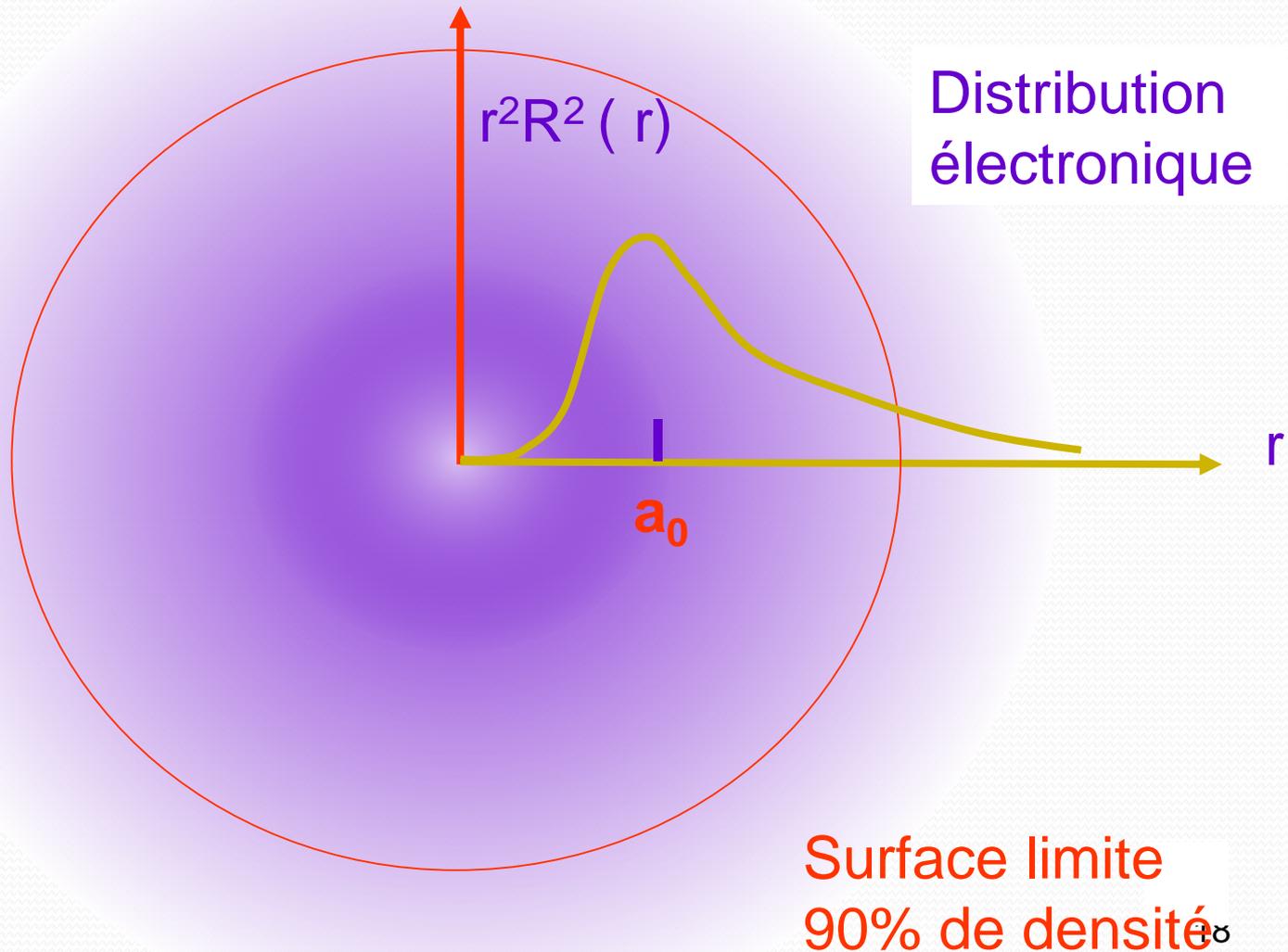
Probabilité à une distance r = Probabilité radiale

Voir courbes de droites : diapositive suivante

A- Modèle Ondulatoire

Fonction de distribution radiale pour H dans l'état 1s

L'électron se trouve partout entre $r=0$ et $r=\infty$ mais + souvent à une distance proche de a_0



A- Modèle Ondulatoire

Fonction de distribution radiale pour H dans l'état 1s

**L'électron se trouve partout entre $r = 0$ et $r = \infty$
Mais plus souvent à une certaine distance $r = a_0$**

On calcule le rayon moyen (qui a un sens physique)

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r.R(r).dr$$

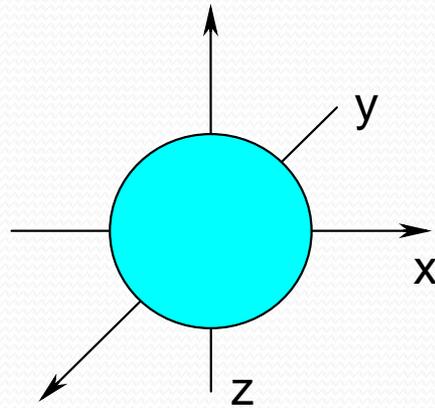
On trouve alors $\langle r \rangle = 1,5 a_0 = 0,79 \text{ \AA} = 79 \text{ pm}$

Structure de l'atome

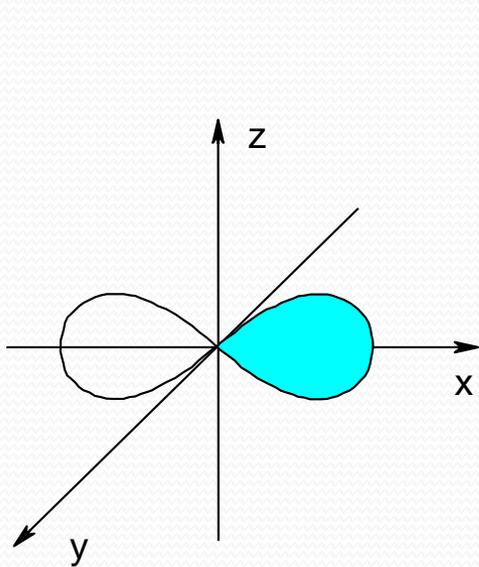
A. Modèle ondulatoire

B. Représentations des orbitales atomiques

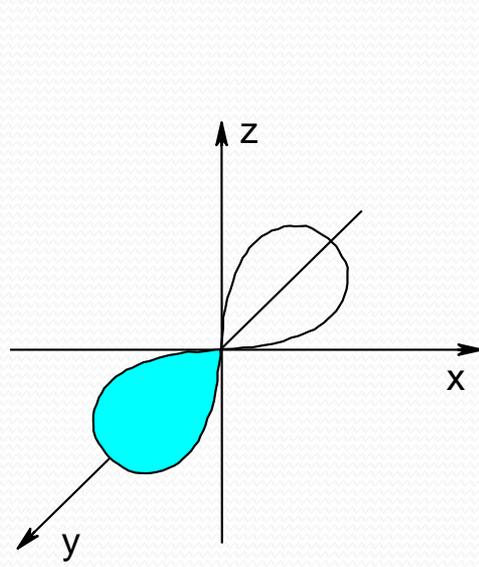
1 Orbitale type s, $l=0$



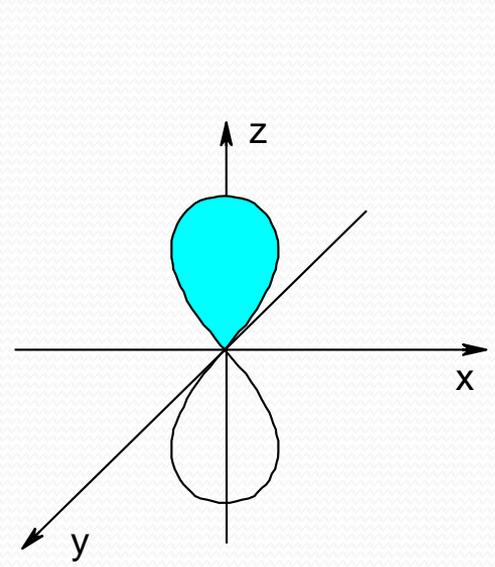
3 Orbitales type p ($l=1$)



P_x



P_y



P_z

B- Représentation des orbitales atomiques

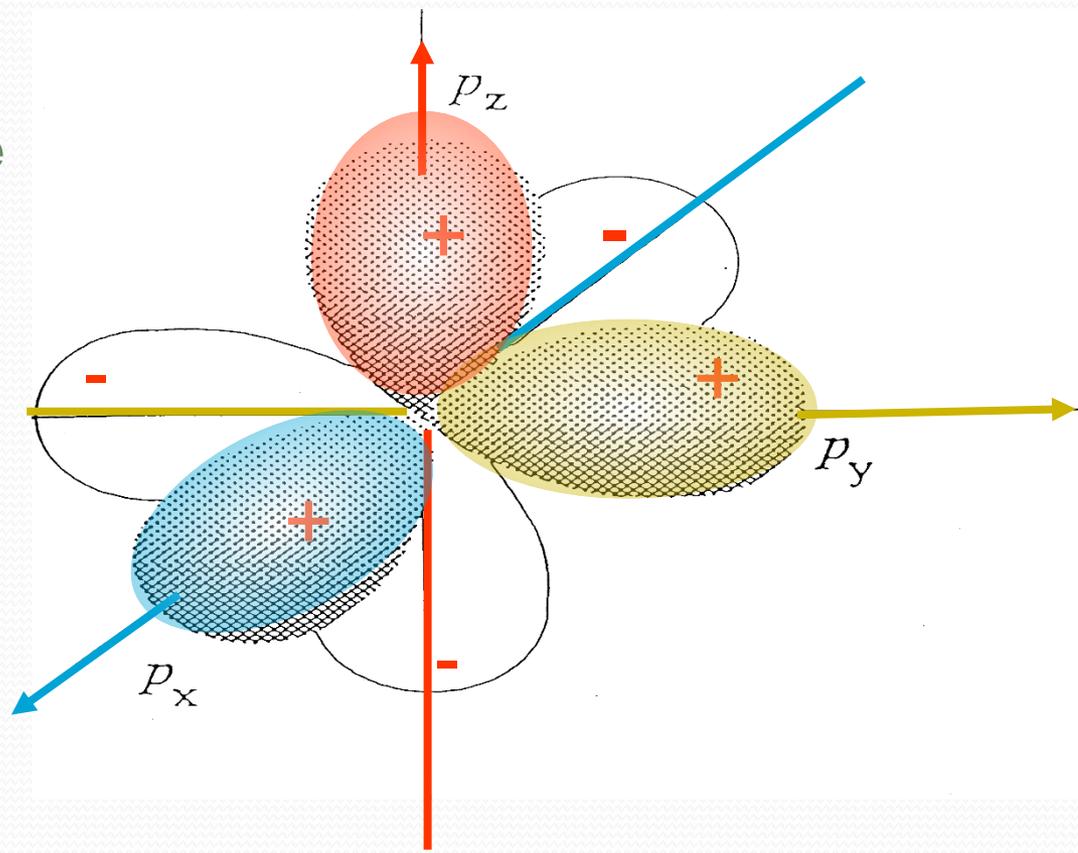
Pour la deuxième période les 3 OA 2p sont formées de :

- 2 lobes de forme ovoïde de signes opposés
- Chacun pointe vers une direction x, y et z d'où leurs noms $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$
- Elle sont orthogonales entre elles

Chacune a sa densité maximale dans le plan nodal des autres

Plan nodal : plan de densité électronique nulle

- 1 plan nodal orbitale p
- Aucun plan nodal orbitale s

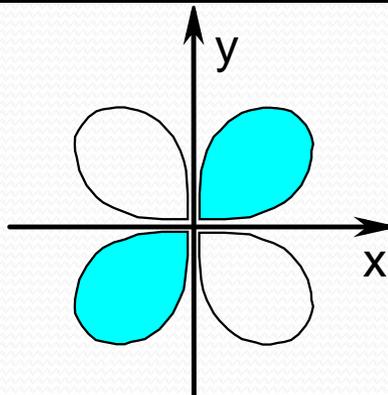


B- Représentation des orbitales atomiques

5 Orbitales d : (l=2)

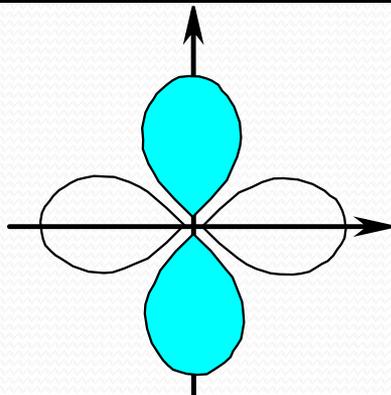
4 lobes notés selon la direction et le signe des lobes

$d(xy)$ $d(yz)$ $d(xz)$

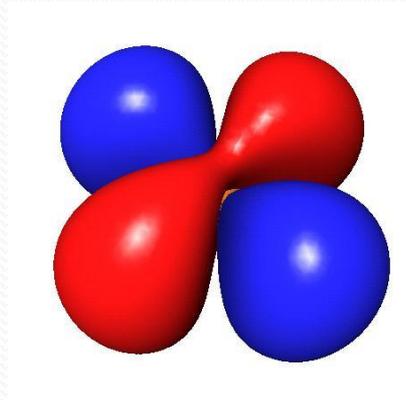
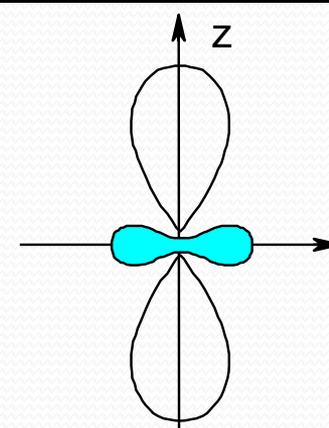


blanc / bleu = (+) / (-)

$d(x^2-y^2)$

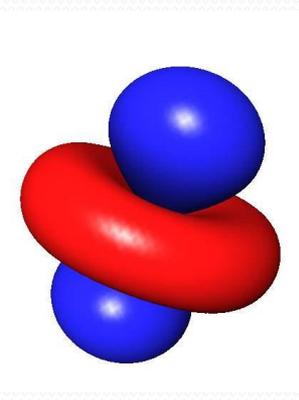


$d(z^2)$



rouge / bleu = (+) / (-)

2 plan nodaux



0 plan nodal

B- Représentation des orbitales atomiques

