

Chimie quantique

Chapitre 1 : Modèle quantique de l'atome

I) Les atomes hydrogénoïdes

1) Définition et caractéristiques

Atome hydrogénoïde : Atome constitué par un noyau de charge $+ Z$ et d'un seul électron.

Utilisation de l'**équation de Schrödinger**.

2) Etude des fonctions d'onde

Expression

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{n,|m_l|}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Parties radiales

Type d'O.A.	Partie radiale $R_{n,l}(r)$
1s	$R_{1,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} 2 \exp(-\omega/2)$
2s	$R_{2,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{2})(2 - \omega)\exp(-\omega/2)$
2p	$R_{2,1}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/2\sqrt{6})\omega \exp(-\omega/2)$
3s	$R_{3,0}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{3})(6 - 6\omega + \omega^2)\exp(-\omega/2)$
3p	$R_{3,1}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{6})(4 - \omega)\omega \exp(-\omega/2)$
3d	$R_{3,2}(r) = (Z/a_0)^{3/2} (1/9\sqrt{30})\omega^2 \exp(-\omega/2)$

où $\omega = 2Zr/na_0$; $a_0 = 52,92$ pm et Z est le numéro atomique

Parties angulaires

l	m_l	Partie angulaire $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
0	0	$1/(2\sqrt{\pi})$
1	0	$(1/2)\sqrt{3/\pi} \cos \theta$
1	± 1	$\pm (1/2)\sqrt{3/2\pi} \sin \theta . e^{\pm i\varphi}$
2	0	$(1/4)\sqrt{5/\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\pm (1/2)\sqrt{15/2\pi} \cos \theta \sin \theta . e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$(1/4)\sqrt{15/2\pi} \sin^2 \theta . e^{\pm 2i\varphi}$

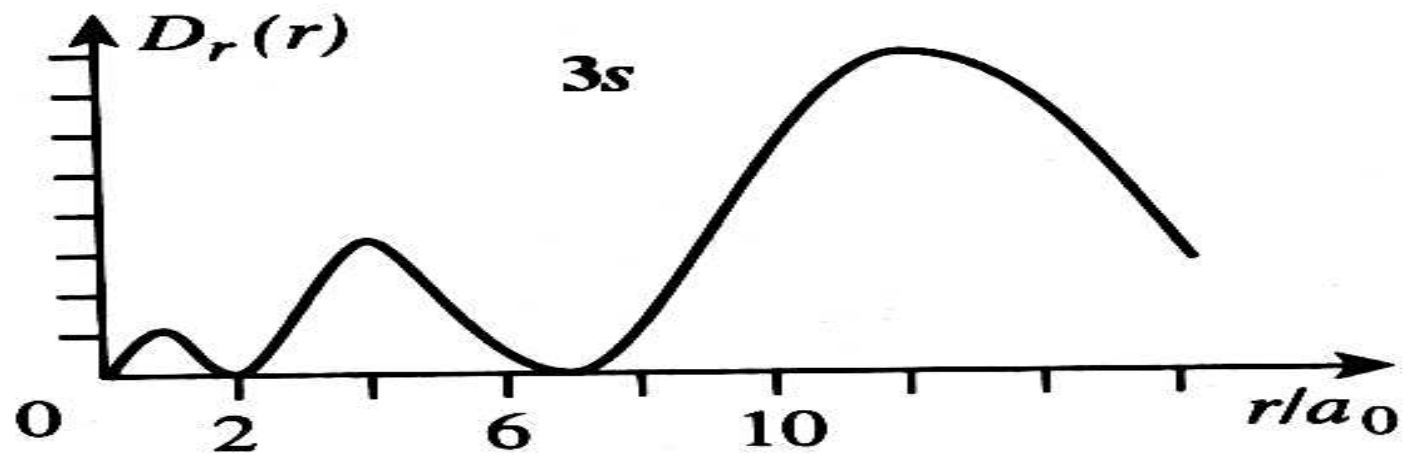
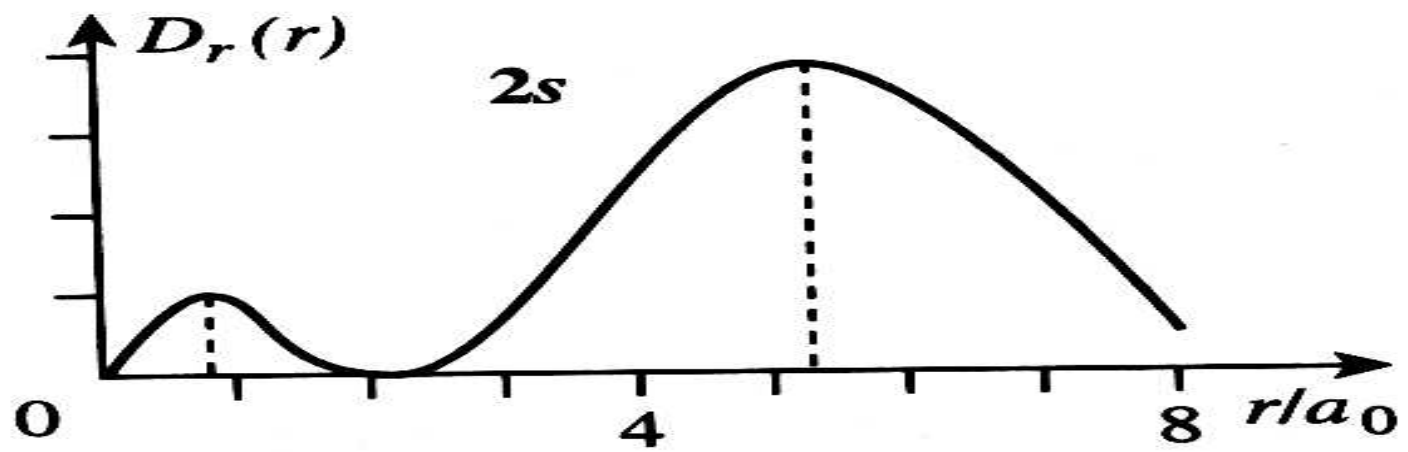
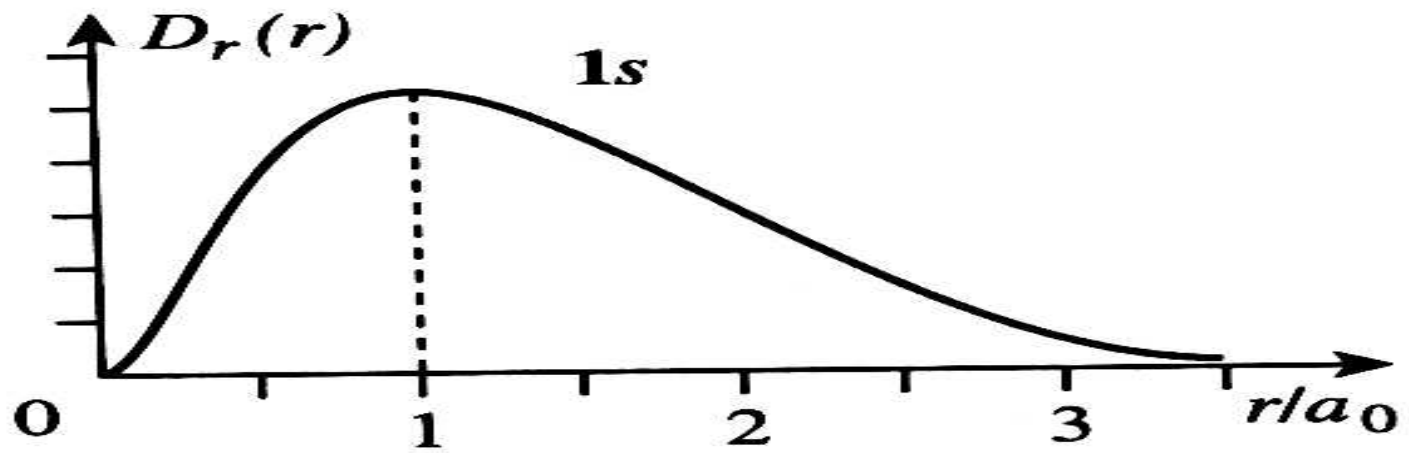
Probabilité de présence

Par définition : $dP = \Psi^2 d\tau$

La fonction d'onde est normée : $\iiint \Psi^2 d\tau = 1$

On définit également la densité radiale de probabilité de présence :

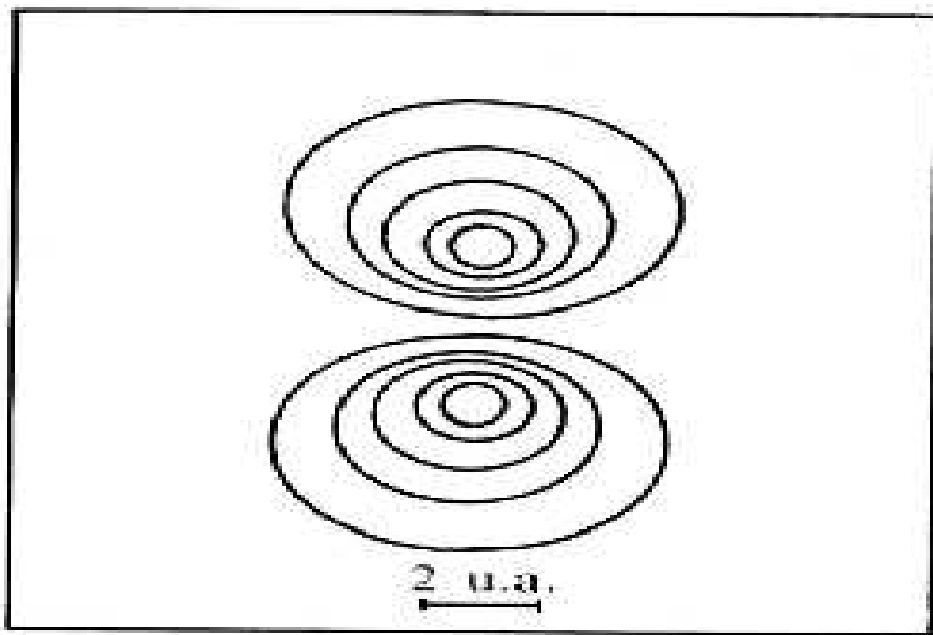
$$D_r(r) = R^2(r) \cdot r^2$$



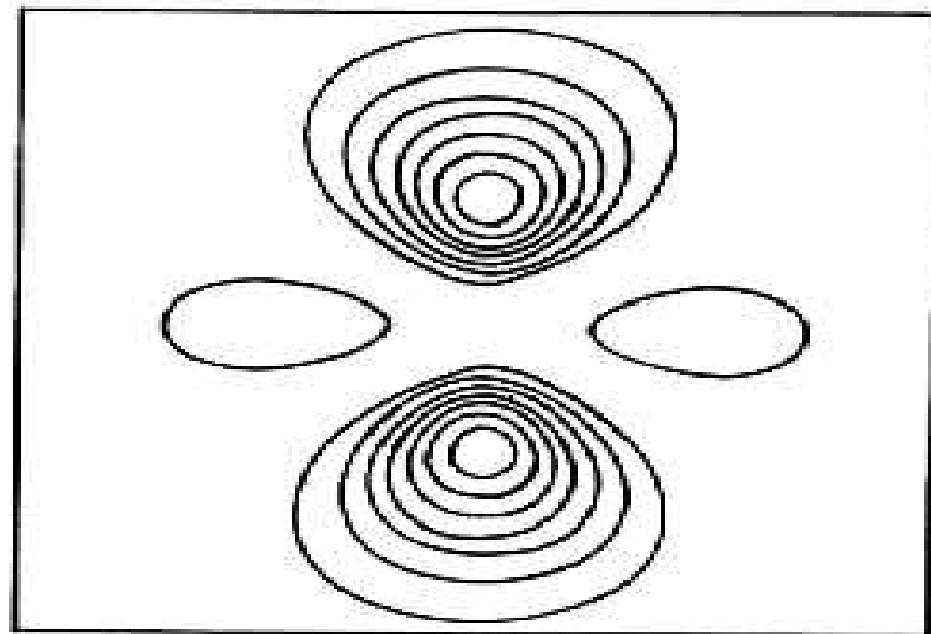
Surfaces d'isodensité

L'ensemble des points de l'espace où Ψ^2 prend une valeur constante est une surface appelée **surface d'isodensité**.

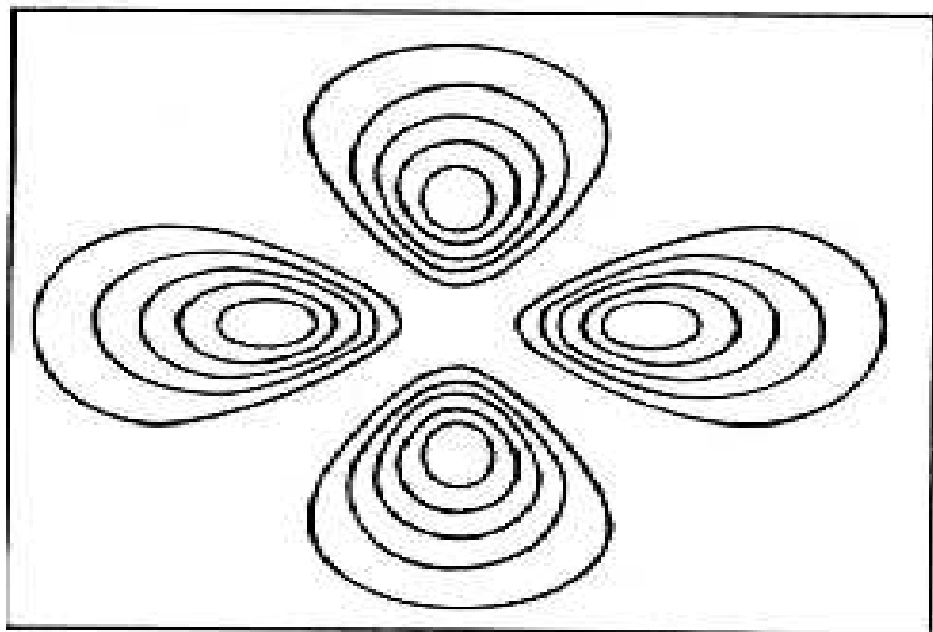
Orbitales s : cf tableau



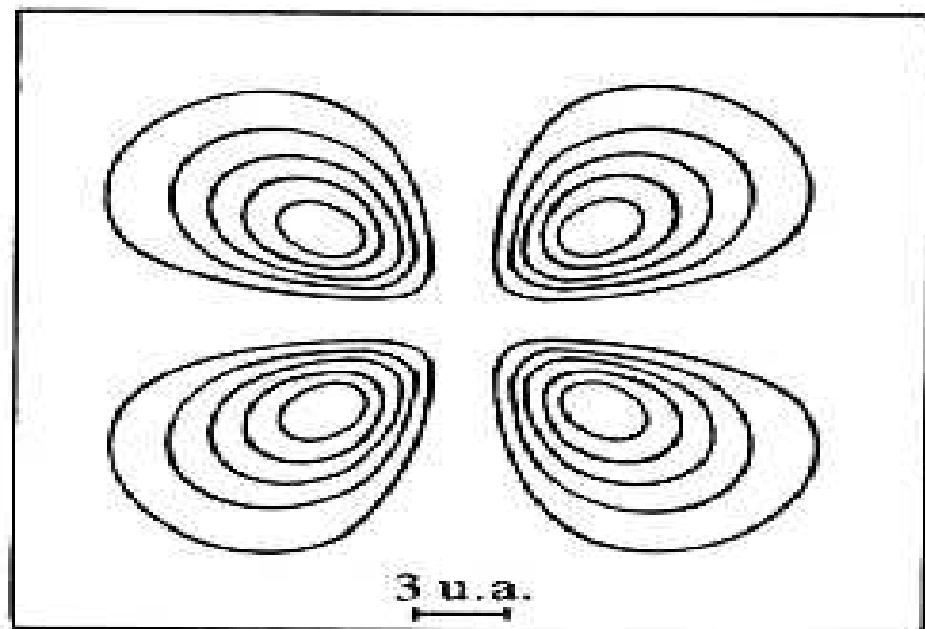
a



b



c



d

Représentation des différentes orbitales

II) Les atomes polyélectroniques

1) Les approximations utilisées

Soit un atome d'hélium

2) Notion de constante d'écran

Effet d'écran d'un électron de type j sur un électron de type i :

$i \downarrow \quad j \rightarrow$	$1s$	$2s,2p$	$3s,3p$	$3d$	$4s,4p$	$4d$
$1s$	0,31	0	0	0	0	0
$2s,2p$	0,85	0,35	0	0	0	0
$3s,3p$	1	0,85	0,35	0	0	0
$3d$	1	1	1	0,35	0	0
$4s,4p$	1	1	0,85	0,85	0,35	0
$4d$	1	1	1	1	1	0,35

3) Aspect énergétique

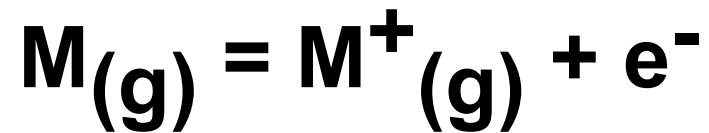
Energie d'un électron dans différents cas :

- Atome d'hydrogène
- Hydrogénoïde
- Atome polyélectronique

nombre quantique n	1	2	3	4	5	6
nombre quantique effectif n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Calcul d'une énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron :



Prenons le cas de l'atome de silicium

Remarque : $E_I(\text{exp}) = 8,2 \text{ eV}$

4) Rayon atomique

Modèle de Slater pour la partie radiale :

$$R_{n,l}(r) = A. \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-Z^* \cdot r}{n \cdot a_0} \right)$$

Par définition du rayon atomique :

$$\frac{d D_r(r)}{dr} = 0$$

On en déduit le rayon atomique : $\rho(n, l) = \left(\frac{n^2}{Z^*} \right) \cdot a_0$

Avec $a_0 = 53 \text{ pm}$

5) Evolution des propriétés atomiques

- Evolution du rayon atomique
- Plus le rayon atomique augmente, plus l'atome est polarisable.
- Plus l'énergie associée à une orbitale atomique est basse, plus l'atome est électronégatif.