

## Chapitre 3

### L'atome d'hydrogène et les orbitales atomiques

1. Solution de l'équation de Schrödinger pour une particule en rotation (électron de l'atome d'hydrogène)
1. Les nombres quantiques
2. Les orbitales atomiques des hydrogénoïdes
3. Les atomes polyélectroniques

Chapitre 9: sections 6 à 12

1

### Solutions de l'équation de Schrödinger pour une particule en rotation le long d'un cercle ou autour d'une sphère

$J$ : moment angulaire

c'est un vecteur dont la direction indique l'axe de rotation

Pour une particule de masse  $m$  circulant le long d'un cercle de rayon  $r$ , l'amplitude du moment angulaire est:

$$J = pr \quad p = mv$$

$p$ : moment linéaire instantané

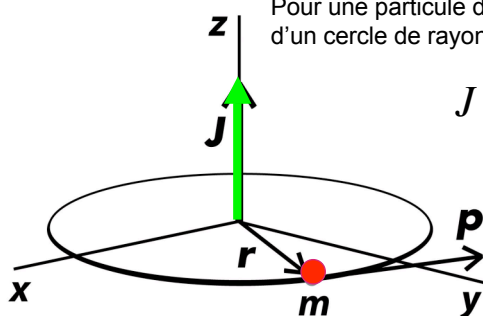


Figure 9-27  
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2008 W. H. Freeman and Company

2

## Énergie de la particule en rotation le long d'un cercle

(entièrement une énergie cinétique)

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{avec} \quad p = \frac{J_z}{r} \quad \text{donc} \quad E = \frac{J_z^2}{2mr^2} \quad E = \frac{J_z^2}{2I}$$

$J_z$ : moment angulaire le long de l'axe z  
 $mr^2$ : moment d'inertie ( $I$ ) de la particule selon l'axe z, donc

Selon la relation de de Broglie:  $J_z = pr = \frac{hr}{\lambda}$

3

L'amplitude de la fonction d'onde représentant le mouvement de la particule dépend de l'angle de rotation

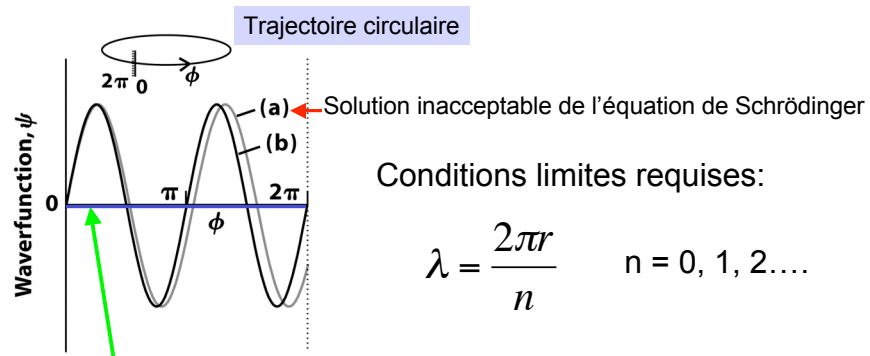


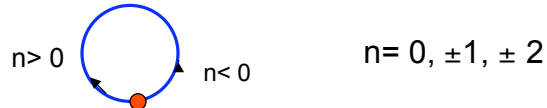
Figure 9-29  
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2000, W. H. Freeman and Company

(La circonférence du cercle est représentée en ligne droite de 0 à  $2\pi$ )

4

## Energie de la particule en rotation

$$E_n = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{(hr/\lambda)^2}{2I} = \frac{(hr/2\pi r/n)^2}{2I} = \frac{(nh/2\pi)^2}{2I} \quad \boxed{E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2I}}$$



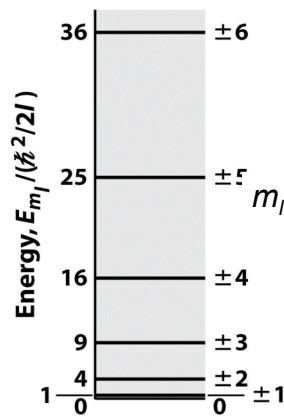
La particule peut circuler le long du cercle dans deux directions;  
L'énergie dépend de  $n^2$ , donc elle est indépendante de la direction de rotation

Dans le cas de l'équation de Schrödinger décrivant l'atome d'hydrogène, on nomme le nombre quantique  $m_l$  (et non  $n$ ); donc:

$$\boxed{E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad \text{avec} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots}$$

5

Note 1:  
deux états du système (par exemple  $m_l = +1$  et  $m_l = -1$ ) ont la même énergie.  
Ce sont des **états dégénérés**;  
Seul l'état  $m = 0$  n'est pas dégénéré



La séparation des niveaux d'énergie augmente lorsque l'énergie augmente

Diagramme d'énergie (particule en rotation)

6

Note 2:  
Le moment angulaire de la particule en rotation est quantifié

$$J_z = pr = \frac{hr}{\lambda} = \frac{hr}{\left(\frac{2\pi r}{m_l}\right)} = m_l \times \frac{h}{2\pi}$$

$$J_z = m_l \hbar$$

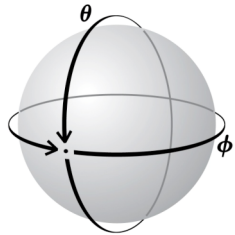
Voir exemple p360

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2$$

Exercices 9.25, 9.26,

7

Solutions de l'équation de Schrödinger pour une particule se déplaçant à la surface d'une sphère de rayon r

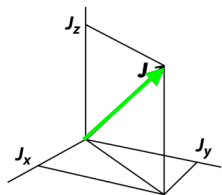


Conditions limites imposées:  
La fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à chaque tour selon  $\theta$  et selon  $\phi$

On trouve alors:

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{avec } l = 0, 1, 2, \dots$$

De plus:  $E = \frac{J^2}{2I}$  et  $J = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$  avec  $l = 0, 1, 2, \dots$



$l$ : nombre quantique azimutal  
 $m_l$ : nombre quantique magnétique

$$J_z = m_l \hbar \quad \text{et } m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Conséquence des conditions limites

8

## Description de l'atome d'hydrogène et des atomes hydrogénoïdes

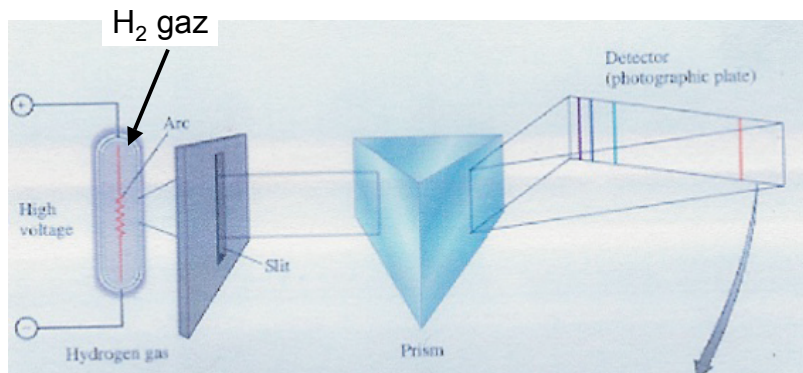
Hydrogénoïde: atome ou ion ayant 1 électron  
H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, etc

L'équation de Schrödinger décrivant les hydrogénoïdes peut être résolue exactement.

Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser la mécanique quantique Pour décrire l'atome d'hydrogène ??

9

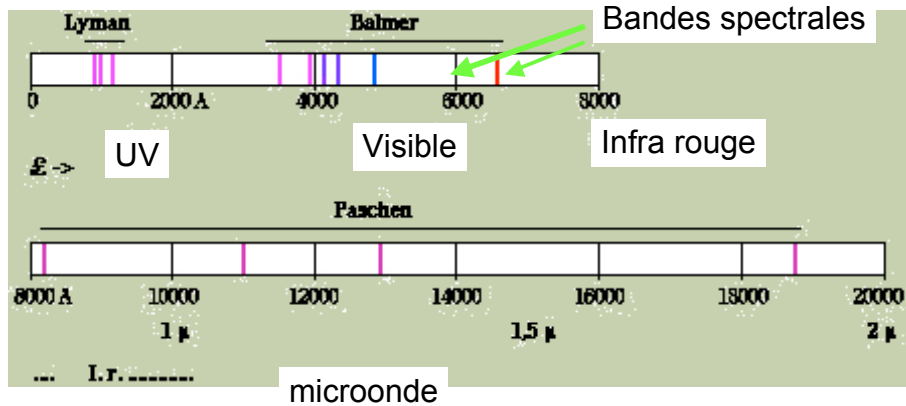
Une expérience bien connue au XIX<sup>ème</sup> siècle:



Un prisme disperse la lumière émise par de l'hydrogène soumis à une décharge électrique

10

## Spectre de l'atome d'hydrogène



11

... on ne retrouve que quelques longueurs d'onde  
Pourquoi ??

Balmer, Rayleigh, Rydberg et d'autres, ont réussi à écrire des équations empiriques qui permettent de trouver les fréquences de lumière observées expérimentalement

$$\bar{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right] \quad n_1, n_2: \text{des nombres entiers positifs et } n_2 > n_1$$

$R_H = 10\,967\,757 \text{ m}^{-1}$  (constante)

$$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, \dots$$

$$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Nombre d'onde

12

$n_1$	Nom du groupe	région
1	Lyman	UV lointain
2	Balmer	Visible
3	Paschen	Proche IR
4	Bracket	IR
5	Pfund	IR lointain

13

D'après la formule, pour une certaine valeur de  $n_1$ , si  $n_2$  augmente, les lignes spectrales se rapprochent de plus en plus pour atteindre une valeur limite:

$$\bar{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(\infty)^2} \right]$$

$$\bar{\nu}_\infty(H_2) = \frac{R_H}{(n_1)^2}$$

Comment expliquer...

*Energie d'ionisation*

Admettons que l'énergie d'une raie de fréquence donnée correspond à l'émission d'un quantum d'énergie:

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = hcR_H \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right]$$

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right]$$

14

Pour la première raie, on a:

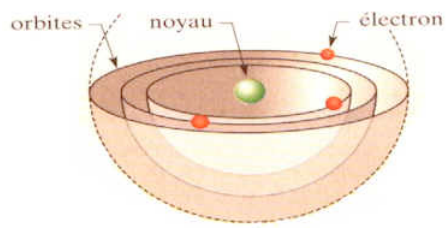
$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right)$$

Pour la série de Balmer ( $n=2$ ), on obtient:

$$\lambda_{\text{lim}} = \frac{4}{R_H} = 365 \text{ nm}$$
$$\lambda_1 = \frac{36}{5R_H} = 656 \text{ nm}$$

15

### Modèle planétaire de Rutherford



Atome d'hydrogène:

1 électron de masse  $m_e$  et de charge  $-e$

1 noyau de masse  $m_p$ , de charge  $+e$ , immobile ( $m_p = 1840 m_e$ )

L'électron se déplace autour du noyau sur une orbite circulaire de rayon  $r$  à la vitesse  $v$

16



L'électron est soumis à 2 forces égales et de sens inverse:

Une force d'attraction coulombienne  $f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$

Une force centrifuge  $f' = \frac{m_e v^2}{r}$

Energie totale de l'électron (E) somme de:

Energie cinétique  $K = \frac{1}{2} m_e v^2$

Energie potentielle électrostatique  $V = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

$$E = K + V = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

17

$$f = f', \quad f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$E = K + V = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] + \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Energie émise par l'atome doit provenir de E

le spectre devrait être continu (faux)  
l'électron devrait se rapprocher du noyau  
en perdant son énergie

(ce n'est pas le cas)

18

**Rappel:** onde associée à un électron en mouvement

Selon de Broglie:  $\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v}$

Condition de quantification  $E = n h \nu$

Appliquons la condition de quantification à un tour de circonférence pour un électron sur une orbite de rayon r:

$$\int_0^{2\pi} m_e v dl = n h \quad \longrightarrow \quad m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

19

Niels Bohr (1913-1915) essaie de raffiner le modèle de l'atome  
il introduit deux postulats:

- l'électron n'émet pas de lumière tant qu'il demeure sur certaines orbitales privilégiées (stationnaires) d'énergie donnée
- l'électron ne peut passer que d'une orbitale stationnaire à une autre (d'un niveau d'énergie supérieur (inférieur) à un niveau d'énergie inférieur (supérieur))

transition discontinue, sous forme de quanta d'énergie

La restriction du mouvement de l'électron, impose à son moment cinétique L (moment de sa quantité de mouvement par rapport au noyau) de ne prendre que certaines valeurs déterminées:

$$L = m_e v r = n \hbar, \quad n = 1, 2, \dots \text{ et } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

20

$$L = m_e v r = n \hbar, n = 1, 2, \dots \text{ et } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

n: nombre quantique principal  
K, K': constantes

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

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

$$E = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 = K n^2$$

n = 1, r = 0.053 nm (rayon de Bohr)

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{K'}{n^2}$$

L'énergie est quantifiée par le nombre quantique n

21

Pour qu'un électron change d'orbite stationnaire (de n à n'), son énergie E<sub>n</sub> doit devenir E<sub>n'</sub>, telle que:

$$|\Delta E| = h\nu = |E_{n'} - E_n|$$

Série de Balmer (n<sub>1</sub> = 2), E<sub>n</sub> = E<sub>2</sub>:

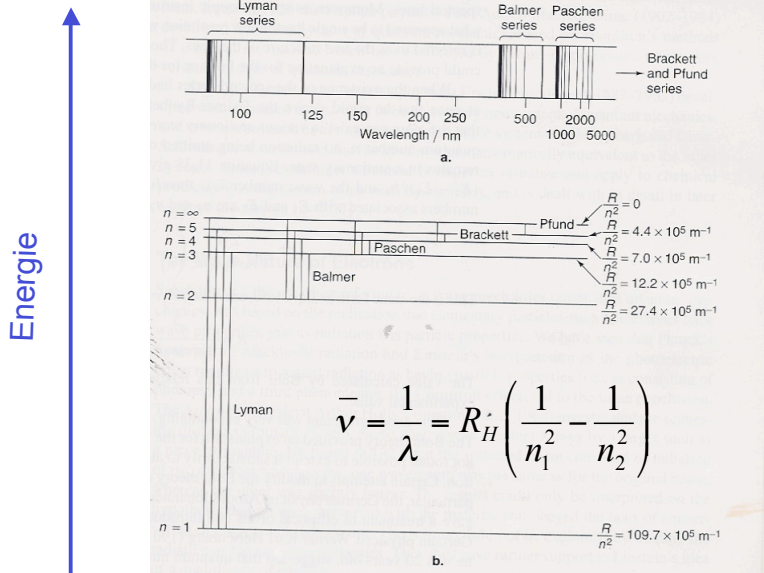
$$\bar{\nu} = \frac{1}{hc} |E_{n'} - E_2| = \frac{1}{hc} \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \bar{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' = 3, 4, \dots$$

$$\bar{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right]$$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.094 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

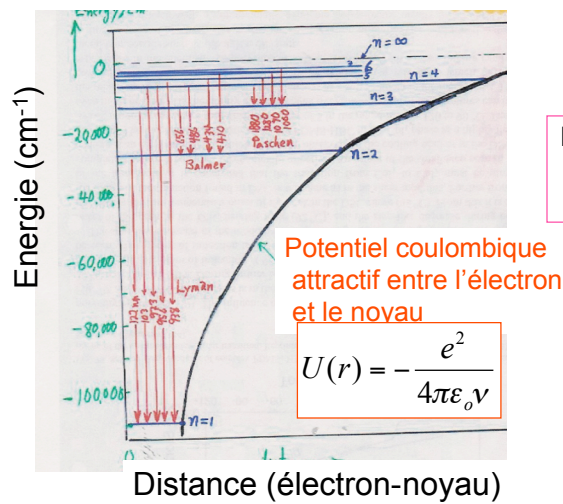
22

## Les séries spectrales de l'atome d'hydrogène



23

Principe de conservation de l'énergie:  
L'énergie ( $\Delta E = h\nu$ ) d'un quantum de lumière doit être égal à la distance entre deux niveaux d'énergie



24

Rappel: énergie d'ionisation de H

énergie nécessaire pour enlever un électron d'une orbitale  
si  $n=1$  :  $-2.1798 \times 10^{-18} \text{ J}$  ou  $-13.605 \text{ eV}$

La calculer à partir de:

$$E = E_k + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 n^2 a_0}$$

25

Exercice:

La plus petite quantité d'énergie que doit absorber un atome d'hydrogène pour passer de l'état fondamental à l'état excité peut être fournie par un photon de longueur d'onde  $\lambda = 1215 \text{ \AA}$ .

a) En déduire l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental  $E_1$  et dans cet état excité.

Passage de  $n_1 (E_1)$  à  $n_2$  d'énergie  $E_2 = \frac{E_1}{2^2}$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{E_1}{2^2} - \frac{E_1}{1^2} = -\frac{3E_1}{4} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_1 = -\frac{4hc}{3\lambda} = -\frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} \times 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \times 4}{3 \times 1215 \times 10^{-10} \text{ m}} = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} E_1 &= -13.6 \text{ eV} \\ E_2 &= -3.4 \text{ eV} \end{aligned}$$

26

b) Le rayon de l'orbite correspondant à cet état excité étant de 2.12 Å, quelle est la valeur du rayon de l'orbite de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ?

$$r_n = r_1 \times n^2 \qquad r_2 = r_1 \times 2^2$$

$$r_1 = \frac{2.12}{4} = 0.53 \text{ Å}$$

27

#### Exercice

A l'aide de la formule de Balmer, calculer les longueurs d'onde de la première raie et de la raie limite du spectre d'émission dans la série de Paschen. Dans quel domaine spectral cette série est-elle située?

Série de Paschen:  $n = 3$

Première raie: passage de  $n_4$  vers  $n_3$

$$R_H = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 5.33152 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \quad \lambda = 18.756 \times 10^{-7} \text{ m} = 18756 \text{ Å}$$

Raie limite: passage de  $n$  vers  $\infty$  (atome ionisé)

$$\frac{1}{\lambda} = 1.09677 \times 10^7 \times \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = 1.2186 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \quad \lambda = 8,2059 \times 10^{-7} \text{ m} = 8206 \text{ Å}$$

Domaine spectral: infrarouge

28

L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée:

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

**Ce résultat est obtenu également par résolution de Schrödinger pour les hydrogénoïdes**

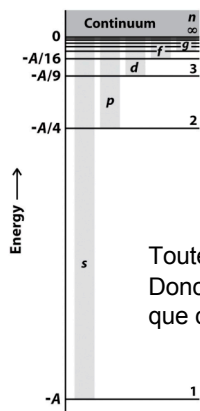
$$E_n = -A \frac{Z^2}{n^2} \text{ avec } A = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \text{ et } \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

$\mu$ : masse réduite du système électron (de masse  $m_e$ ) et noyau de masse  $m_N$   
 $Z$ : nombre atomique

$n = 1, 2, \dots$ : nombre quantique principal relié à l'énergie de l'atome

29

### Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène



Plus l'énergie augmente,  
 Plus les niveaux énergétiques se rapprochent  
 ..... continuum

$$E_n = -A \frac{Z^2}{n^2}$$

Toutes les énergies sont négatives,  
 Donc l'énergie d'un électron près du noyau est plus faible  
 que celle d'un électron libre

Pour  $n = \infty$ : énergie de Coulomb est nulle  
 Pour  $n = 1$ : état fondamental (le plus stable) d'énergie:

$$E_1 = -AZ^2$$

Figure 9-38  
 Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
 © 2008 W. H. Freeman and Company

30

## Energie d'ionisation ( $I_H$ )

= énergie nécessaire pour séparer complètement le noyau et l'électron

Pour l'atome d'hydrogène, c'est l'énergie nécessaire pour porter l'électron de l'état fondamental ( $E_1 = -A$ ) à l'état  $n = \infty$

$$I_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = 2.179 \times 10^{-18} J$$

Voir p 366: énergie d'ionisation de  $\text{He}^+$

Exercices 9.29

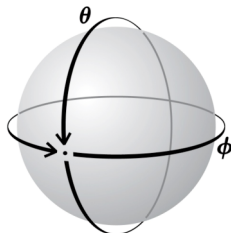
31

## Les orbitales atomiques des hydrogéoïdes

Ce sont les fonctions d'onde qui satisfont l'équation de Schrödinger décrivant les hydrogéoïdes; un électron décrit par une fonction d'onde donnée « occupe » l'orbitale atomique correspondante

Rappel: Particules autour d'une sphère:

Conditions limites imposées: La fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à chaque tour selon  $\theta$  et selon  $\phi$ ; la fonction d'onde ne peut pas être infinie



Les conditions limites imposent l'existence de 3 nombres quantiques qui déterminent chaque orbitale atomique de façon unique

Figure 9.12  
Physics of Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2004 by John Wiley & Sons, Inc.

32



## Les nombres quantiques

$n$ : nombre quantique principal détermine l'énergie des niveaux  $n = 1, 2, 3..$   
et caractérise le rayon de l'orbitale  $s$

$l$ : nombre quantique azimutal, relié à la partie angulaire  $\theta$   
détermine la forme des orbitales

$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$  ( $n$  valeurs)

$s, p, d$

$m$ : nombre quantique magnétique, relié à la partie angulaire  $\varphi$ ,  
détermine l'orientation de l'orbitale

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$  ( $2l + 1$  valeurs)

Noter:

l'énergie ne dépendant que de  $n$ , dans un même état ( $n, l, m$ ), les OA peuvent avoir même valeur de l'énergie: il y a **dégénérescence** des niveaux d'énergie

33

## Couches électroniques

Les orbitales ayant le même nombre quantique  $n$  (donc la même énergie) appartiennent à la même couche électronique:

$n$	1	2	3	4..
couche:	K	L	M	N

Les orbitales ayant le même nombre quantique  $n$ , mais des valeurs de  $l$  différentes appartiennent à des sous-couches différentes

$l$	0	1	2	3
sous-couche:	s	p	d	f

Pour chaque valeur de  $l$ , il y a  $2l+1$  valeurs de  $m_l$ :

$l = 0$ : 1 orbitale (s)  
 $l = 1$ : 3 orbitales (p)  
 $l = 2$ : 5 orbitales (d)

Quel est le nombre d'orbitales ayant  $n=5$  ?

34

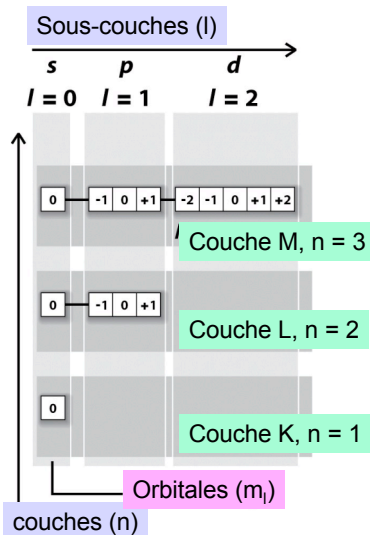


Figure 9-39  
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2006 W. H. Freeman and Company

35

## La forme des orbitales atomiques

Elle est décrite par deux fonctions d'onde:

$R(r)$ : fonction d'onde radiale  
(dépend de n et l, mais indépendante de  $m_l$ )

$Y(\theta, \phi)$ : fonction d'onde angulaire  
indépendante de la distance du noyau, mais varie avec  $\theta$  et  $\phi$

Donc: toutes les orbitales ayant le même l (ou  $m_l$ ) ont la même forme, peu importe la valeur de n

Fonction d'onde totale ( $\Psi$ ):

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)R_{n,l}(r)$$

36

## Forme des orbitales atomiques 1s (n = 1, l = 0)

$$\psi = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \left( \frac{4}{a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0} = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

$a_0$ : rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.92 \text{ pm}$$

$Y(\theta, \phi)$   
(constante)

$R(r)$

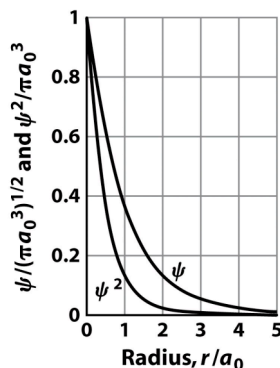


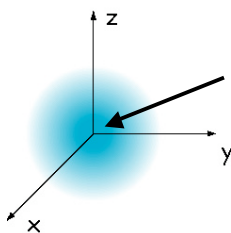
Figure 9-40  
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2006 W. H. Freeman and Company

37

## Représentation graphique du nuage électronique

1s orbital

$$n = 1, l = 0, m_l = 0$$



Domaine de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère où il y a 95% de chance de trouver l'électron

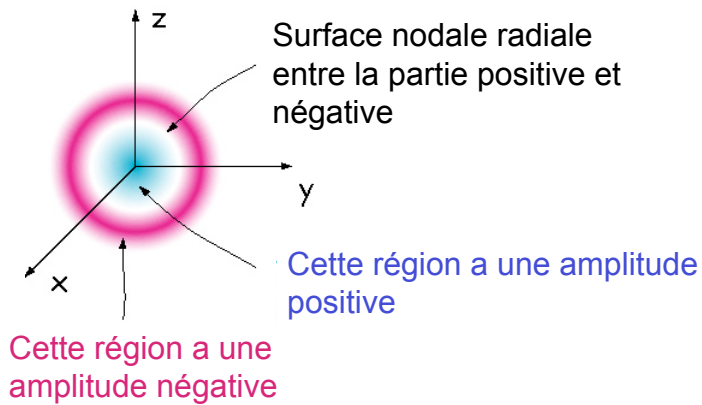
Cette répartition spatiale constitue le nuage électronique autour du noyau, C'est à dire, l'ensemble des points de l'espace  $(r, \theta, \phi)$  ayant une probabilité non nulle d'être occupés par l'électron:

c'est un nuage à symétrie sphérique qui n'a pas de limite définie (on ne peut pas définir un rayon atomique au sens de Bohr)

38

## Représentation graphique du nuage électronique

2s orbital  
 $n=2, l=0, m_l=0$



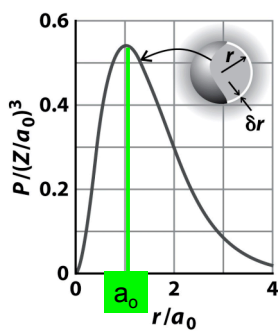
39

Considérons maintenant la probabilité de présence de l'électron,  $dP$ , dans le volume  $d\tau$  entre deux surfaces sphériques de rayon  $r$  et  $r + dr$

Probabilité =  $P(r)dr$  avec  $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2$  (pour une sphère)

$$P(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

$P(r)$  : densité radiale de probabilité



La probabilité de trouver l'électron est maximale pour une valeur de  $r$  voisine de la première orbite de Bohr. Elle est nulle à l'infini.

(voir p 370)

Figure 9-43  
 Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
 © 2000 W. H. Freeman and Company

40

Probabilité de trouver l'électron 1s  
dans une sphère de rayon  $a_0$

$$P = \int_0^{a_0} \frac{4}{a_0^3} dP = \int_0^{a_0} \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$

En se rappelant que:

$$dP = |\Psi^2| 4\pi r^2 dr \quad \left| \Psi^2 \right| = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3}$$

Pour H:  $P(a_0) = 0,32$

1 chance sur 3 de trouver l'électron à l'intérieur d'une sphère  
de rayon  $a_0$

41

### Probabilité de trouver un électron

1. Dans un élément de volume à une distance  $r$  du centre  
du noyau:

Calculer  $\Psi^2$  pour cette valeur: **probabilité volumique**

2. Probabilité de trouver un électron à une distance  $r$   
du centre du noyau:

Intégrer sur la sphère creuse de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ :

**Probabilité radiale**

Pour orbitales s (symétrie sphérique):

La probabilité radiale est indépendante de  $\theta$  et  $\phi$

42

## Les états excités: les autres types d'orbitales atomiques

Si  $n > 1$ , l'énergie  $E_n$  n'a plus sa valeur minimale. Ces niveaux d'énergie ne sont occupés par l'électron de l'atome d'hydrogène que si on lui fournit de l'énergie. Ce sont des états excités

Comme  $n \geq l + 1$  et  $|m_l| \leq l$ , si  $n > 1$ ,  $l$  et  $m_l$  peuvent prendre des valeurs non nulles. La forme ( $l$ ) et le nombre ( $m_l$ ) des OA correspondantes pourront être différents

OA ns ( $n > 1, l = 0$ )

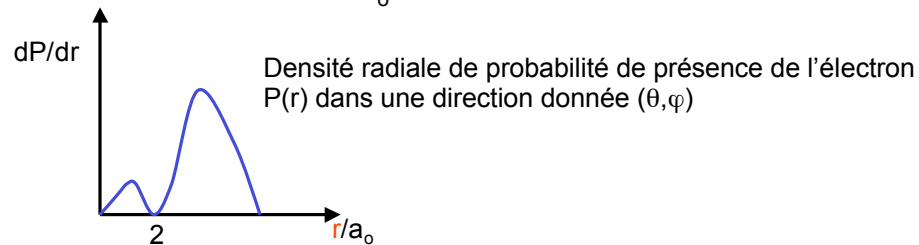
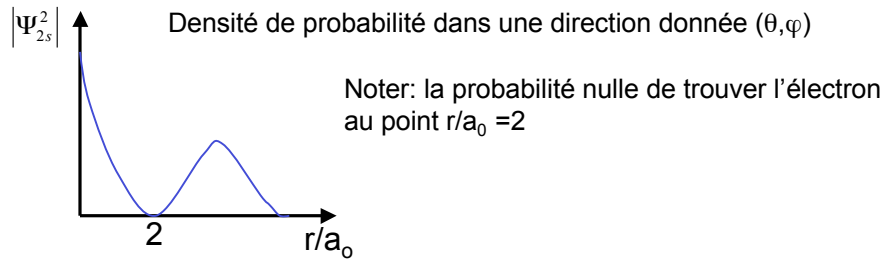
Exemple:  $n = 2, l = 0, m = 0$   
(Orbitale 2s)

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left( 2 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/2a_0}$$

La partie angulaire se réduit à une constante

Symétrie sphérique, volume plus grand que OA 1s

43



Il existe deux régions de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est plus importante

44

## Propriétés des orbitales atomiques ns

Il y a une seule OA ns par niveau d'énergie

Les OA ns présentent une symétrie sphérique

Le domaine de probabilité est une sphère dont le volume augmente avec n

Pour  $n > 1$ , il apparaît des sphères nodales à distance finie, où la probabilité de trouver l'électron est nulle; leur nombre est  $n-1$

La fonction d'onde est toujours positive: on dit qu'elle est symétrique

La probabilité de présence de l'électron sur le noyau n'est pas nulle (ce n'est pas le cas pour les autres OAs)

45

## Les orbitales atomiques np ( $n > 1, l = 1$ )

Pour  $n = 2, l = 1, m = -1, 0, 1$ , l'équation de Schrödinger admet pour solutions trois fonctions d'onde de la forme:

$$\begin{aligned}\Psi_{2px} &= xf(r) = \frac{f(r)}{r} \sin \theta \cdot \cos \varphi & f(r) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} e^{-r/2a_0} \\ \Psi_{2py} &= yf(r) = \frac{f(r)}{r} \sin \theta \cdot \sin \varphi & a_0 &= \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} \\ \Psi_{2pz} &= zf(r) = \frac{f(r)}{r} \cos \theta\end{aligned}$$

Les OA 2p ne présentent plus de symétrie sphérique, mais une symétrie axiale car leur probabilité de présence est maximale selon les axes x, y, et z

Les OA 2p sont dirigées, elles dépendent de  $\theta$

Propriété ayant des conséquences importantes lors de la formation de liaisons

46

Comme les expressions des fonctions ont la même forme, **les 3 OA sont équivalentes** et ne diffèrent que par leur **orientation** suivant les axes x, y, z.

Il suffit d'étudier l'une d'elles ( $2p_z$ ,  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m = 0$ ), les autres s'en déduisent par rotation de  $\theta = 90^\circ$

$$\psi = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{6a_0}\right)^{1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} = \left(\frac{1}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \cos\theta e^{-r/2a_0}$$

$Y(\theta, \phi)$

$R(r)$

La partie radiale (identique pour les 3 OA p) présente un nœud au voisinage du noyau ( $r = 0$ ,  $\psi = 0$ , et  $|\psi|^2 = 0$ ): la probabilité d'y trouver l'électron est nulle.

La partie angulaire  $Y(\theta, \phi)$  est constituée de deux sphères admettant l'axe des z comme axe de symétrie et tangentes en  $z = 0$ ; fonction d'onde positive pour  $z > 0$  ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) et négative pour  $z < 0$  ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ )

Elle change de signe en passant par l'origine: elle est antisymétrique.

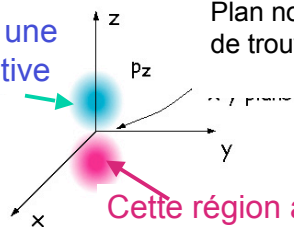
47

2p orbitals

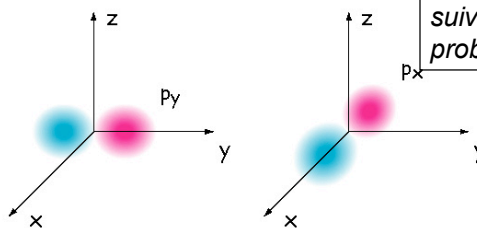
$n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = -1, 0, +1$

Cette région a une amplitude positive

Plan nodal où la probabilité de trouver l'électron est nulle



Cette région a une amplitude négative

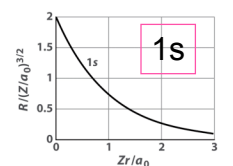


Les OAs sont orientées suivant l'axe où leur probabilité est maximale

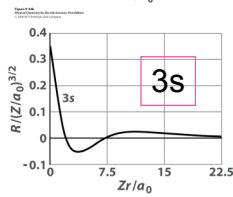
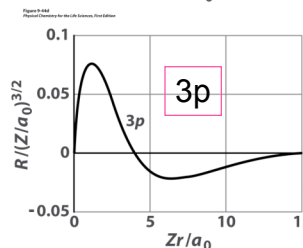
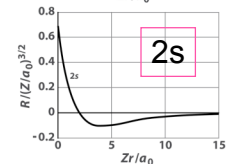
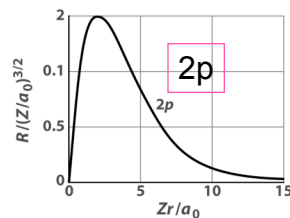
48



## Partie radiale de la fonction d'onde de l'atome H



$R_{ml}$  vs  $r$



49

## Interprétation physique du nombre quantique $m_l$

Relié au moment angulaire de l'électron en rotation:

$m_l > 0$ : rotation dans le sens des aiguilles d'une montre

$m_l < 0$ : rotation dans le sens opposé de celui des aiguilles d'une montre

La valeur du moment angulaire augmente lorsque  $|m_l|$  augmente

Électron s ( $m_l=0$ ) n'a de moment angulaire par rapport à aucun axe;

Électron p ( $m_l = -1, 0$  ou  $+1$ ) peut circuler dans un sens ou l'autre par rapport à un axe

50

## Les orbitales atomiques nd ( $n > 2, l = 2$ )

$l = 2$ , donc  $m = -2, -1, 0, 1, 2$

Il existe cinq OA 3d ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ). Elles sont à symétrie axiale

Elles sont divisées en deux groupes:

Celles qui sont axées le long des bissectrices des axes ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ )

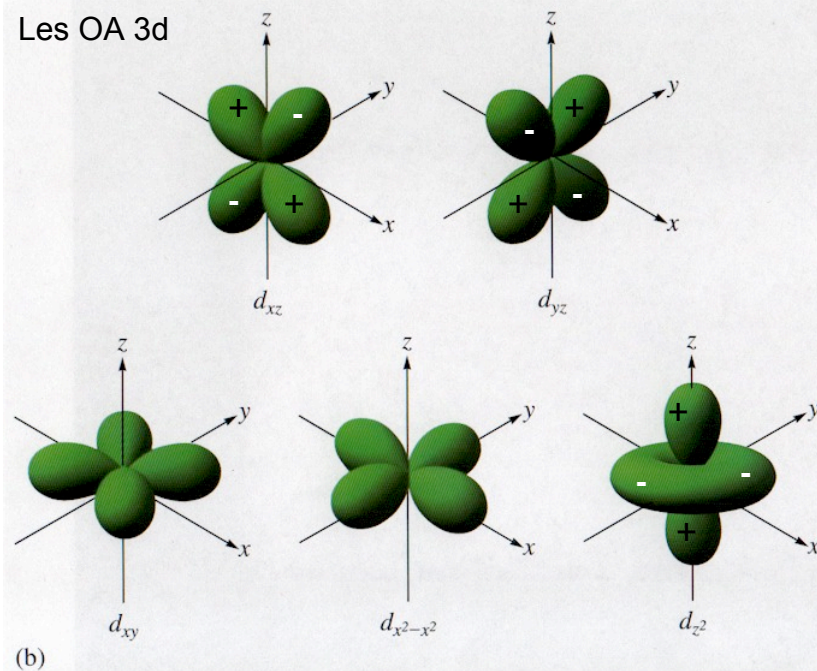
Celles qui sont axées sur les deux axes x et y ( $d_{x^2-y^2}$ )

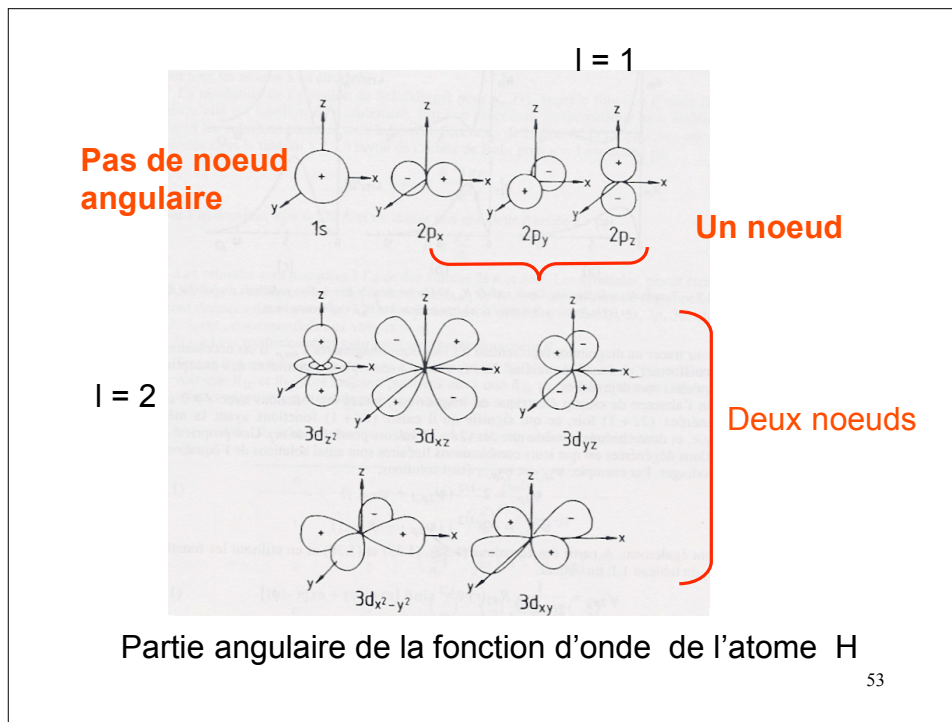
et une hybride des deux OA axées sur xz et yz ( $d_{z^2}$ )

Les fonctions d'onde peuvent changer de signe, mais elles sont symétriques:  
Une symétrie par rapport à l'origine ne change pas ce signe

51

### Les OA 3d





### Exercices

Parmi les sous-couches suivantes quelles sont celles qui ne peuvent pas exister ? Justifiez votre réponse: 1p, 3f, 7p, 5p

Sous-couches qui n'existent pas: 1p, 3f

Pour  $n = 1$ :  $l = 0$  (sous couche s)

Pour  $n = 3$ :

$l = 0$  (sous-couche s);  $l = 1$  (sous couche p),  $l = 2$  (sous-couche d)

Exercices 9.30, à 9.37

Les fonctions décrites par les nombres quantiques suivants ont-elles une réalité physique ? Si oui, à quel type d'orbitale correspondent-elles?

$$\Psi_{2,1,2} \quad \Psi_{3,3,2} \quad \Psi_{4,2,2} \quad \Psi_{2,0,0}$$

$\Psi_{2,1,2}$ :  $n = 2, l = 1, m = 2$  impossible car  $-l < m < +l$

$\Psi_{3,3,2}$ :  $n = 3, l = 3, m = 2$ : impossible car  $l < n$

$\Psi_{4,2,2}$ :  $n = 4, l = 2, m = 2$  : orbitale 4d

$\Psi_{2,0,0}$ :  $n = 2, l = 0, m = 0$ : orbitale 2s

55

Combien y a-t-il d'orbitales atomiques dans la couche caractérisée par le nombre quantique principal  $n = 4$ ?

$n^2$  orbitales atomiques; pour  $n = 4$ : 1 OA s, 3 OA p, 5 OA d, 7 OA f  
Soit 16 OA

Combien d'électrons peut contenir une sous-couche caractérisée par le nombre quantique  $l = 2$  ?

$l = 2$ : 5 orbitales de type d, donc 10 électrons

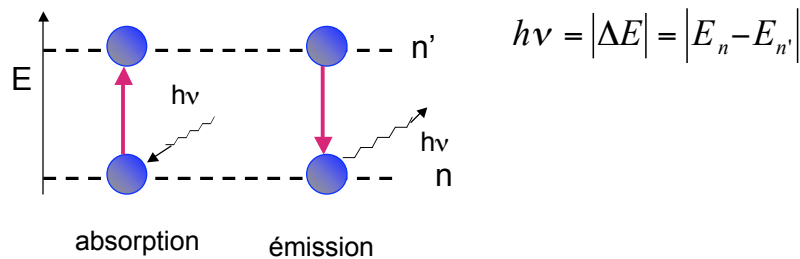
56

## Conclusion

### Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène

l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène n'admet de solutions que pour des valeurs discrètes de l'énergie totale

Pour passer d'un niveau d'énergie à un autre (correspondant à deux nombres quantiques principaux différents), l'atome doit **émettre** ou **absorber** un photon  $h\nu$ , dont la fréquence correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux:



57

## Se souvenir de:

(solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène)

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

donc

$$h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left[ \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Formule de Rydberg:  $\bar{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right]$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.094 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

58

## Systèmes polyélectroniques

L'équation de Schrödinger est toujours valide, mais elle n'a pas de solution exacte, elle doit être résolue par des méthodes d'approximation

Approximation orbitale: chaque électron occupe une orbitale donnée.

Donc:

$$\psi = \psi(1)\psi(2).. \quad \begin{array}{l} \psi(1): \text{ fonction d'onde de l'électron 1} \\ \psi(2): \text{ fonction d'onde de l'électron 2 etc} \end{array}$$

Exemple de l'hélium (Z=2): 2 électrons, chacun occupant une orbitale 1s

La fonction d'onde de chaque électron est:  $\psi = \left(\frac{8}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-2r/a_0}$

Donc:

$$\psi = \psi(1)\psi(2) = \left(\frac{8}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r_1/a_0} \times \left(\frac{8}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-2r_2/a_0} = \left(\frac{8}{\pi a_0^3}\right) e^{-(r_1+r_2)/a_0}$$

Cette approximation ne tient pas compte de la répulsion entre les électrons, ni du fait que la charge du noyau est modifiée par la présence des autres électrons

59

Pour améliorer l'approximation et tenir compte (indirectement) des interactions électroniques, on peut admettre qu'entre un électron donné et le noyau, les Z-1 autres électrons viennent s'interposer, exerçant un effet d'écran qui diminue la charge effective du noyau qui devient  $Z'e < Ze$

On peut tenir compte de la répulsion entre les électrons à l'aide d'une constante d'écran  $\sigma$ : on réduit la charge réelle du noyau pour tenir compte du deuxième électron:

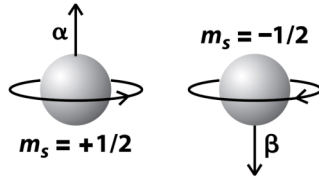
$$Z' = Z - \sigma$$

60

Le spin de l'électron: moment angulaire *intrinsèque* de l'électron qui lui est inféré par la mécanique quantique et qui donne lieu à deux nombres quantiques

$s = 1/2$ : nombre quantique de spin analogue à  $l$

$m_s = +1/2$  ou  $-1/2$ : nombre quantique magnétique de spin  
Les deux valeurs de  $m_s$  correspondent aux deux sens de rotation possibles



Deux électrons ayant même valeur de  $m_s$  ont des spins parallèles,  
Pour des valeurs opposées, ils ont des spins antiparallèles

Pour les atomes ayant plus de deux électrons, il faut tenir compte des interactions entre états de spin

61

## Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome donné, deux électrons ne peuvent jamais se trouver dans un même état, c'est à dire avoir leurs quatre nombres quantiques égaux

Si deux électrons sont décrits par une même OA (même  $n, l, m$ ), ils diffèrent obligatoirement par leur quatrième nombre quantique: leurs spins sont *antiparallèles*. Les électrons sont *appariés*; ils constituent un *doublet*.  
Si une OA décrit un seul électron, il est *non-apparié ou célibataire*

Donc une OA ne peut décrire au maximum que deux électrons

En général, l'ensemble des OA d'une couche donnée  $n$  ne peut décrire au maximum que  $2n^2$  électrons

62



## Configuration du nuage électronique

Cas de l'état fondamental de l'atome, correspondant à une énergie totale minimale

### 1. Niveaux d'organisation

permettent de décrire les états d'un ensemble d'électrons d'un atome et des états possibles pour certains électrons (états excités)

Solutions de l'équation de Schrödinger donnent l'expression des OA,  $\psi_{n,l,m}$  définies par les trois nombres quantiques orbitaux  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ . Une OA est représentée par une case quantique

$n=1$	$l=0$ (s), $m_l=0$ : 1 OA 1s	$2s$ 	$2p$ 
$n=2$	$l=0$ (s), $m_l=0$ : 1 OA 2s	$1$ OA	$3$ OA
	$l=1$ (p), $m_l=0, +1, -1$ : 3 OA 2p		

63



$n=1$   $l=0$  (s),  $m=0$ ;  $m_s = \pm 1/2$  1 OA  $1s^2$



$n=2$   $l=0$  (s),  $m=0$ ;  $m_s = \pm 1/2$  1 OA  $2s^2$   
 $l=1$  (p),  $m=0, \pm 1$ ;  $m_s = \pm 1/2$  3 OA  $2p^6$

L'ensemble des OA correspondant à une même valeur de  $l$  constitue une *sous-couche*, notée s, p, d...selon les valeurs de  $l$

L'ensemble des OA correspondant à une même valeur de  $n$  constitue une *couche* notée K, L, M, N... selon ces valeurs

64



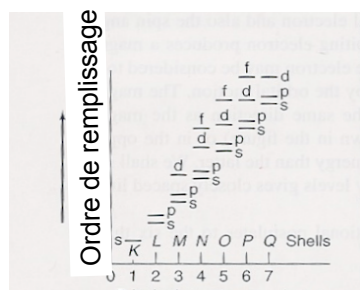
## Ordre de remplissage

1. L'énergie totale de l'atome à Z électrons devant être minimale, les différentes OA doivent décrire les électrons dans l'ordre des énergies relatives croissantes, jusqu'au Z<sup>ème</sup> et dernier électron
  
2. L'énergie (valeur propre de l'équation de Schrödinger) dépend des deux nombres quantiques n et l; donc:
  - pour des mêmes valeurs de n et l (même sous couche), l'énergie est la même.
  - pour une sous-couche comportant plusieurs OA, il y a dégénérescence de l'énergie des OA

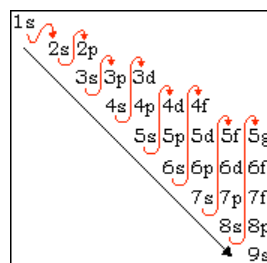
dans l'état fondamental, ce sont les OA disponibles, correspondant à l'énergie la plus basse, qui vont décrire les Z électrons. Il existe un ordre de remplissage des sous-couches

65

## Ordre de remplissage des orbitales



Nombre quantique principal n



Règle du (n+l) minimal:

Parmi les sous-couches vacantes, la première à se remplir est celle pour laquelle la valeur de (n+l) est la plus basse; si cette somme est identique pour deux sous couches, c'est celle qui correspond à la plus petite valeur de n qui se remplit en premier.

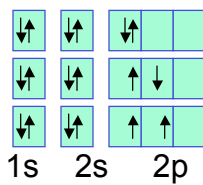
66

## Règles de garnissage

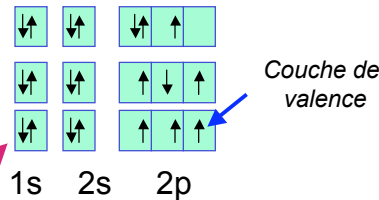
### Règle de Hund

En présence de plusieurs OA libres de même énergie, les électrons se placent toujours de façon à en occuper le plus grand nombre possible; les électrons non appariés d'une même sous-couche ont leurs spins parallèles (même valeur de  $m_s$ )

Exemple: atome de carbone  
( $Z = 6$  électrons)



Exemple: atome d'azote  
( $Z = 7$  électrons)



Configuration électronique la plus stable

67

### Configuration électroniques des cations et des anions

Dans le cas des cations, on retire un (ou plusieurs) électrons de la configuration de l'état fondamental de l'atome neutre, selon un ordre donné: p, puis s

Ex: Calcium Ca:  $[\text{Ar}]4s^2$   
Iron Fe:  $[\text{Ar}]3d^64s^2$

donc:  $\text{Ca}^{2+}$ :  $[\text{Ar}]$   
donc:  $\text{Fe}^{2+}$ :  $[\text{Ar}] 3d^6$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ :  $[\text{Ar}]3d^5$

Dans le cas des anions, on ajoute un (ou plusieurs) électrons à la configuration de l'état fondamental de l'atome neutre, en suivant l'ordre prescrit

Ex: Chlore Cl:  $[\text{Ne}]3s^23p^5$

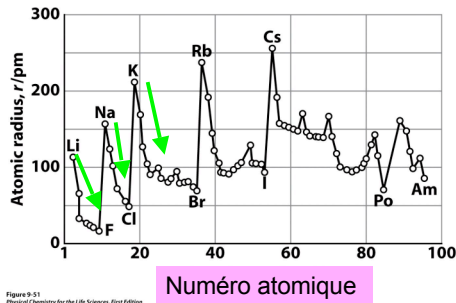
donc: Cl:  $[\text{Ne}]3s^23p^6$

Voir test 9.8, 9.9

68

## Rayons atomiques et rayons ioniques

Le rayon atomique est la demi distance entre les centres d'atomes adjacents dans un solide (Ag, Cu..) ou dans une molécule homonucléaire (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>..)

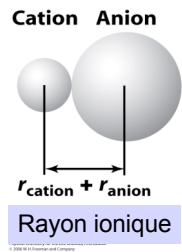


Le rayon décroît de gauche à droite du tableau périodique: la charge du noyau augmente, donc les électrons sont de plus en plus attirés vers le noyau

Le rayon atomique augmente d'une période à l'autre: les électrons occupent des couches de valence de plus en plus élevées

69

## Rayons ioniques



= la part de chaque ion à la distance total des ions du sel à l'état solide

En général, le rayon d'un cation est **plus court** que celui de l'atome neutre correspondant:

$$r(\text{Na}) = 191 \text{ pm} \quad r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$$

En général, le rayon d'un anion est **plus long** que celui de l'atome neutre correspondant.  
(les électrons supplémentaires occupent des sous-couches plus élevées)

Exercice 9.39

70

## Energie d'ionisation

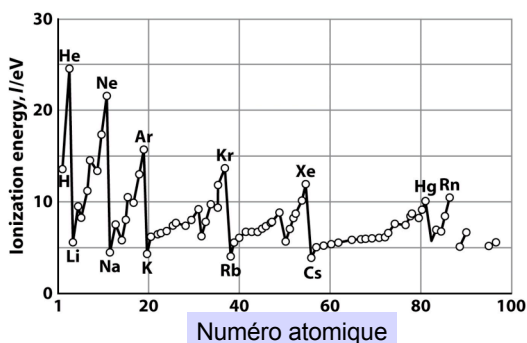
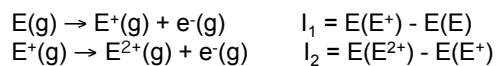
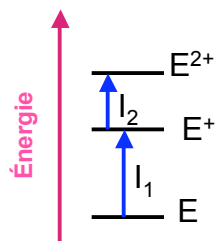


Figure 9-53  
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition  
© 2006 W. H. Freeman and Company

$I_1(\text{Na}) \ll I_1(\text{Ne})$ : Na a 1 électron 3s de plus. Les OAs 3s sont éloignées du noyau, donc l'éjection de l'électron 3s demande moins d'énergie (par comparaison au Ne)



Ordre de stabilité du cation:  
[ns<sup>2</sup>, np<sup>6</sup>] < [ns<sup>2</sup>] > [ns<sup>2</sup>, np<sup>6</sup>, nd<sup>10</sup>]

71

## Affinité électronique



$E_{ae}$  = différence entre l'énergie d'un atome et de l'anion correspondant  
 $E_{ae} > 0$  si l'anion a une énergie plus faible que celle de l'atome neutre

En général, dans un même groupe du tableau périodique, l'affinité diminue de haut en bas (attraction nucléaire diminue quand la taille de l'atome augmente et l'effet d'écran des électrons internes augmente)

Atome:	F	Cl	Br	I
$E_{ae}$ (eV):	3.78	3.63	3.54	3.2

Exercices 9.40, 9.41, 9.42

72

### A retenir...

Le postulat de Bohr et le raisonnement ayant conduit à la théorie des quanta

Pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, l'énergie d'une orbitale n est  $E_n = -13.6 / n^2$  eV

Bases de la mécanique ondulatoire

- a) l'énergie d'un électron est quantifiée, elle ne peut prendre que certaines valeurs (les valeurs propres); à une valeur propre correspond une ou plusieurs fonctions propres décrivant chacune des orbitales atomiques
- b) n: nombre quantique principal: entier et  $n > 0$
- c) l: nombre quantique secondaire (azimutal):  $0 \leq l \leq n-1$
- d)  $m_l$ : nombre quantique magnétique  $-l \leq m_l \leq +l$
- e) s: nombre quantique de spin
- f)  $m_s$ : le nombre quantique magnétique de spin  $m_s = \pm 1/2$

73

Une OA décrit au maximum deux électrons de spins antiparallèles (principe d'exclusion de Pauli)

La quantification de l'énergie atomique est en parfait accord avec l'expérience (spectre d'émission de l'atome d'hydrogène); permet de retrouver la formule empirique de Balmer

Les OA peuvent être schématisées par des cases quantiques; L'occupation de ces cases par les électrons obéit au principe de Pauli et à la règle de Hund,

L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique des atomes

74