



## C11 – Orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénéoïdes



- Interpréter  $|\Psi|^2$  comme la densité de probabilité de présence d'un électron dans le voisinage d'un point de l'espace.
- Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique en fonction du nombre quantique principal.
- Identifier la phase de la fonction d'onde.
- Représenter l'allure des orbitales atomiques s, p et d.

À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, l'observation de phénomènes comme le rayonnement du corps noir ou le spectre d'émission des éléments a conduit à remettre en question les résultats de la physique classique. Pour prendre en compte ces interactions entre la lumière et la matière, une nouvelle physique a dû être mise au point : la mécanique quantique.

Trois contributions majeures autour de 1925 ont bouleversé la représentation du monde physique :

- **Louis de Broglie** : dualité onde-corpuscule,
- **Schrödinger** : attribution d'une fonction d'onde, dépendant de la position et du temps, à toute particule. La fonction d'onde est solution d'une équation aux dérivées partielles, nommée équation de Schrödinger.
- **Heisenberg** : introduit des inégalités qui ont permis de définir une frontière entre physique classique et physique quantique. Ces inégalités ouvrent la voie à une description probabiliste de la matière.

Ce premier chapitre illustre les résultats obtenus pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes qui constituent le système atomique le plus simple (1 noyau et 1 électron). Il s'agit par ailleurs du seul système permettant une résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

### 1. Fonction d'onde

#### 1.1. EQUATION DE SCHRÖDINGER

La mécanique quantique s'avère un excellent modèle de description d'un système à l'échelle atomico-moléculaire. Un système y est décrit à l'aide d'une fonction d'onde  $\Psi$  porteuse de toutes les informations sur l'état du système. La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger qui peut se mettre sous la forme :

$$H(\Psi) = E \cdot \Psi$$

où  $H$  est l'opérateur « hamiltonien » qui s'applique à la fonction d'onde  $\Psi$ .  $E$  est un réel qui représente l'énergie de l'état associé à  $\Psi$ . Le produit  $E \cdot \Psi$  est commutatif.

Résoudre cette équation revient à rechercher les valeurs propres de l'hamiltonien, c'est-à-dire les couples  $(\Psi_i, E_i)$  solutions de l'équation. L'équation de Schrödinger admet une infinité de solutions  $(\Psi_i, E_i)$  pour l'atome d'hydrogène.

L'état de l'atome d'hydrogène est décrit par une fonction d'onde qui peut être décomposée en un produit de deux fonctions d'onde, l'une décrivant l'état quantique du noyau, l'autre, l'état quantique de l'électron.

$$\psi_{atome} = \psi_{noyau} \times \psi_{electron}$$

On appelle orbitale atomique la fonction d'onde électronique décrivant l'électron dans l'atome d'hydrogène. Celle-ci sera désormais notée  $\psi$ .

**Remarque 1 :** pour l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien s'écrit :

$$H(\psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi$$

dans lequel les deux termes rendent compte pour l'un, de l'énergie cinétique de l'électron et pour l'autre, de son énergie potentielle d'interaction électrostatique avec le noyau.  $\Delta\psi$  représente l'opérateur laplacien,  $m$  la masse de l'électron,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $e$  la charge élémentaire.

**Remarque 2 :** la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène n'est pas attendue dans le cadre des programmes de chimie de CPGE.

**Remarque 3 :** si la fonction d'onde peut être a priori réelle ou complexe, elle ne sera ici envisagée que sous forme réelle.

## 1.2. DENSITE DE PROBABILITE DE PRESENCE

### Conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg

La mécanique quantique conduit à ne plus raisonner en termes de trajectoire : la position précise d'un électron autour du noyau est inaccessible, ce qui oblige à raisonner en termes de probabilité de présence de l'électron dans le voisinage d'un point de l'espace.

**La fonction d'onde n'a aucun sens physique**, ce qui n'est pas le cas du carré de son module.

#### Densité de probabilité de présence

Le carré du module de la fonction d'onde s'identifie à une densité de probabilité de présence de l'électron dans le voisinage du point  $M(x,y,z)$ .

$$|\Psi(x,y,z)|^2 = \frac{d^3P}{d^3V}$$

La probabilité de trouver l'électron dans le volume élémentaire  $d^3V$  défini autour du point  $M$  s'écrit :

$$d^3P = |\Psi(x,y,z)|^2 \cdot d^3V$$

#### Surface nodale

Une surface nodale est une surface sur laquelle la probabilité de présence de l'électron est nulle. Elle correspond à une zone de l'espace où s'annule la fonction d'onde.

## Normalisation de l'orbitale atomique

La probabilité de trouver l'électron quelque part dans l'espace conduit à écrire :

$$\iiint_{\text{espace}} d^3P = 1$$

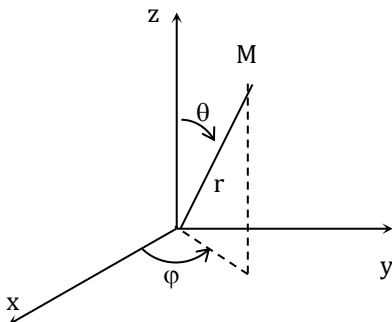
Selon le système de coordonnées retenu (cartésien ou sphérique), cette condition s'écrit :

- **En coordonnées cartésiennes :**

$$\int_{x \rightarrow -\infty}^{+\infty} \int_{y \rightarrow -\infty}^{+\infty} \int_{z \rightarrow -\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

- **En coordonnées sphériques :**

$$\int_{r \rightarrow 0}^{+\infty} \int_{\theta = 0}^{\pi} \int_{\varphi = 0}^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi = 1$$



Rappel : coordonnées sphériques,

Vecteur position :  $\vec{OM} = r\vec{e}_r$

Volume élémentaire :  $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$

### 1.3. ORTHOGONALITE DES OA DE L'ATOME D'HYDROGENE

#### Intégrale de recouvrement

L'intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques  $\psi_i$  et  $\psi_j$ , notée  $S_{ij}$ , est définie par le « produit scalaire » de ces orbitales :

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \iiint_{\text{espace}} \psi_i \times \psi_j \cdot d^3V$$

Ce produit est notamment commutatif.

#### Condition d'orthogonalité de deux orbitales atomiques

Deux OA sont dites orthogonales si leur intégrale de recouvrement est nulle :

$$\psi_i \text{ et } \psi_j \text{ orthogonales} \Leftrightarrow S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$$

Par construction, les OA de l'atome d'hydrogène sont orthogonales entre elles.

## 1.4. DEGENERESCENCE DE DEUX OA

### Dégénérescence de deux OA

Deux OA sont dégénérées si elles sont **associées à la même énergie**.

En particulier, toute combinaison linéaire d'OA dégénérées est associée à la même énergie  $E$  que les OA dont elle est la combinaison.

Ceci permet de combiner des OA dégénérées pour construire des OA éventuellement plus simples à manipuler.



### L'hamiltonien est un opérateur linéaire.

Soient  $\alpha$  et  $\beta$  deux réels, alors :  $H(\alpha. \Psi_i + \beta. \Psi_j) = \alpha. H(\Psi_i) + \beta. H(\Psi_j)$

En déduire que la combinaison d'OA dégénérées est associée à la même valeur d'énergie que les OA dont elle est la combinaison.



### Les fonctions d'onde $\psi$ et son opposée $-\psi$ sont porteuses des mêmes informations :

- Elles sont associées à la même énergie : elles sont dégénérées,
- Elles sont associées aux mêmes densités de probabilité de présence de l'électron dans le voisinage d'un point de l'espace.

## 2. Orbitale atomique : nombres quantiques et informations apportées

L'atome d'hydrogène est un système simple à étudier du point de vue de la mécanique quantique : c'est un système à « deux corps », l'électron et le noyau.

Il constitue le **seul cas d'atome où une résolution analytique complète de l'équation de Schrödinger** est possible. Pour faciliter la résolution, le noyau est considéré comme fixe en raison de sa masse bien plus grande que celle de l'électron : ceci constitue l'**approximation de Born-Oppenheimer**. Seules les solutions stationnaires sont envisagées.

Ce paragraphe aborde les principaux résultats concernant les énergies accessibles pour l'électron d'un atome d'hydrogène et les régions de l'espace où le trouver avec la plus grande probabilité.

## 2.1. NOMBRES QUANTIQUES

La résolution de l'équation de Schrödinger fait intervenir des paramètres entiers appelés **nombre quantiques**. Ces derniers ne peuvent prendre que des valeurs discrètes : ils sont **quantifiés**.

| Symbole | Nom        | Règle de quantification  |
|---------|------------|--------------------------|
| $n$     | Principal  | $n \in \mathbb{N}^*$     |
| $\ell$  | Secondaire | $0 \leq \ell \leq n - 1$ |
| $m$     | Magnétique | $-\ell \leq m \leq \ell$ |



À partir de la donnée d'un ou plusieurs nombres quantiques, que caractérise-t-on ?

|                                | Caractérisation | Exemple |
|--------------------------------|-----------------|---------|
| <i>Une couche ?</i>            |                 |         |
| <i>Une sous-couche ?</i>       |                 |         |
| <i>Une orbitale atomique ?</i> |                 |         |

**Notation :** une notation commode consiste à remplacer l'écriture d'un doublet  $(n, \ell)$  par une association chiffre + lettre, dans laquelle une lettre symbolise la valeur du nombre magnétique  $\ell$  :

|            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|
| $\ell = 0$ | $\ell = 1$ | $\ell = 2$ | $\ell = 3$ |
| $s$        | $p$        | $d$        | $f$        |



À partir des règles de quantification, compléter le tableau et déterminer le nombre d'OA par couche.

| Couche  | Sous-couches    | Orbitales atomiques | Nombre d'OA par couche |  |
|---------|-----------------|---------------------|------------------------|--|
| $n = 1$ | $\ell = 0$ (1s) | $m_\ell = 0$        |                        |  |
| $n = 2$ | $\ell = 0$ (2s) | $m_\ell = 0$        |                        |  |
|         | $\ell = 1$ (2p) | $m_\ell = -1$       |                        |  |
|         |                 | $m_\ell = 0$        |                        |  |
|         |                 | $m_\ell = +1$       |                        |  |
| $n = 3$ |                 |                     |                        |  |
|         |                 |                     |                        |  |
|         |                 |                     |                        |  |



Calculer la dégénérescence du niveau  $n = 4$ . Généraliser ce résultat.



**Des nombres qui quantifient des grandeurs essentielles à l'échelle atomique**

- Le nombre quantique principal  $n$  intervient dans la quantification de l'énergie.
- Le nombre quantique secondaire  $\ell$  intervient dans quantification du moment cinétique.
- Le nombre quantique magnétique  $m$  intervient dans la quantification de la coordonnée du moment cinétique selon l'axe (Oz).

**2.2. DECOMPOSITION DE LA FONCTION D'ONDE : PARTIE RADIALE ET PARTIE ANGULAIRE**

Le système {noyau-électron} de l'atome d'hydrogène est plus aisément décrit au moyen des coordonnées sphériques, en raison de la symétrie de l'atome.

**Décomposition des fonctions d'onde**

Les fonctions d'onde électroniques (ou orbitales atomiques) solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène peuvent être décomposées en un produit de deux fonctions :

- une fonction nommée **partie radiale**  $R(r)$  dont la valeur ne dépend que de la distance  $r$  entre l'électron et le centre du noyau,
- une fonction nommée **partie angulaire**  $Y(\theta, \varphi)$  dont la valeur ne dépend que de la direction.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

Par construction, les parties radiale et angulaire sont normalisées.

**Implication des nombres quantiques**

Les expressions mathématiques des fonctions radiale et angulaire dépendent des nombres quantiques :

- L'expression de la partie radiale est liée aux nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ ,
- Celle de la partie angulaire est liée à  $\ell$  et  $m$ .

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \times Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$



Les orbitales atomiques  $2p_{-1}$ ,  $2p_0$  et  $2p_1$  ont-elles la même partie angulaire ? Ont-elles la même partie radiale ?

Mêmes questions pour les orbitales atomiques  $2p_1$  et  $3p_0$  ?

Mêmes questions pour les orbitales atomiques  $2p_1$  et  $3p_1$  ?

### Expressions de quelques fonctions d'onde de l'hydrogène

Le tableau suivant donne les expressions de quelques fonctions d'onde obtenues pour H ( $a_0 = 52,9 \text{ pm}$  est le rayon de Bohr) :

| $n$ | $\ell$ | $R_{n,\ell}(r)$   | $m_\ell$ | $Y(\theta, \varphi)$                                | orbitale   |
|-----|--------|---|----------|---|------------|
| 1   | 0      | $R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2 e^{-\frac{r}{a_0}}$   | 0        | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$                             | $1s$       |
| 2   | 0      | $R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$                         | 0        | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$                             | $2s$       |
| 2   | 1      | $R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$  | 0        | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$           | $2p_z$     |
| 3   | 0      | $R_{3,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$  | 0        | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$                             | $3s$       |
| 3   | 1      | $R_{3,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \frac{2r}{3a_0} \cdot \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$ | 0        | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$           | $3p_z$     |
| 3   | 2      | $R_{3,2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4r^2}{9a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$                                   | 0        | $\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3\cos^2 \theta - 1)$ | $3d_{z^2}$ |

### 2.3. PROBABILITE DE PRESENCE

L'expression de la probabilité élémentaire de présence de l'électron dans le voisinage du point  $M(r, \theta, \varphi)$  est telle que :

$$d^3P = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 \cdot d^3V$$

$$d^3P = |R(r)|^2 \cdot |Y(\theta, \varphi)|^2 \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\varphi$$

En opérant une séparation des variables relatives d'une part, à la distance électron-noyau ( $r$ ) et d'autre part, à la direction (angles  $\theta$  et  $\varphi$ ), il est possible d'introduire deux probabilités indépendantes :

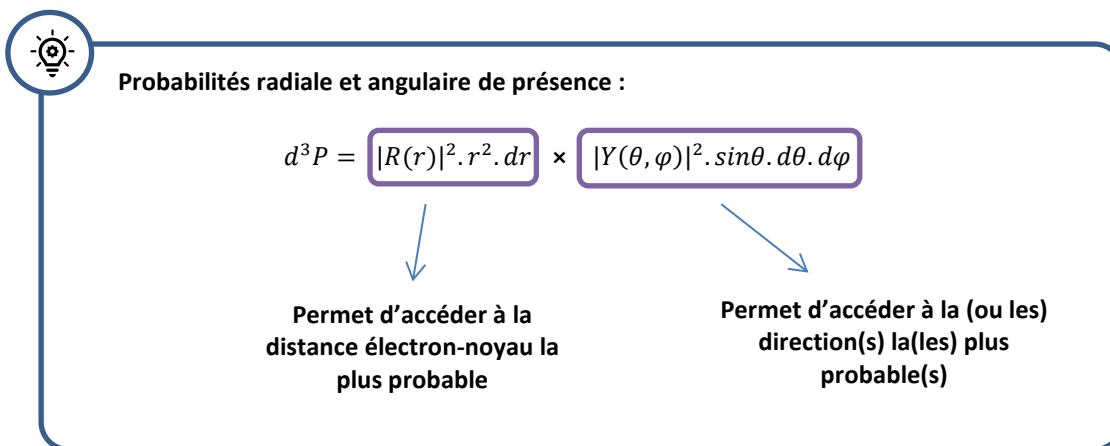
- Une probabilité radiale de présence :

$$dP_r(r) = |R(r)|^2 \cdot r^2 dr$$

- Une probabilité angulaire de présence :

$$dP_{ang}(\theta, \varphi) = |Y(\theta, \varphi)|^2 \cdot \sin\theta \, d\theta d\varphi$$

Chacune fournit des renseignements différents sur l'électron :



## 2.4. DENSITÉ DE PROBABILITÉ DE PRESENCE RADIALE

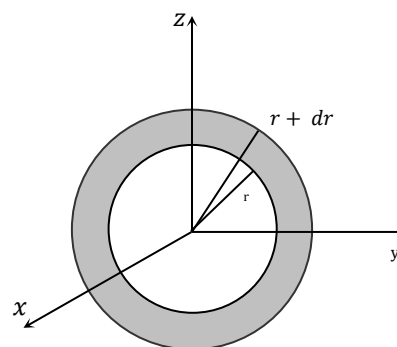
La probabilité radiale de présence  $dP_r$  de trouver l'électron entre les sphères de rayons  $r$  et  $r + dr$  est donnée par :

$$dP_r = R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr$$

Il est possible de faire évoluer cette relation pour faire apparaître une **densité radiale de probabilité de présence** :

$$D_r = \frac{dP_r}{dr} = R^2(r) \cdot r^2$$

L'étude de la fonction  $D_r(r)$  permet d'accéder à la distance électron-noyau la plus probable dans l'atome d'hydrogène.



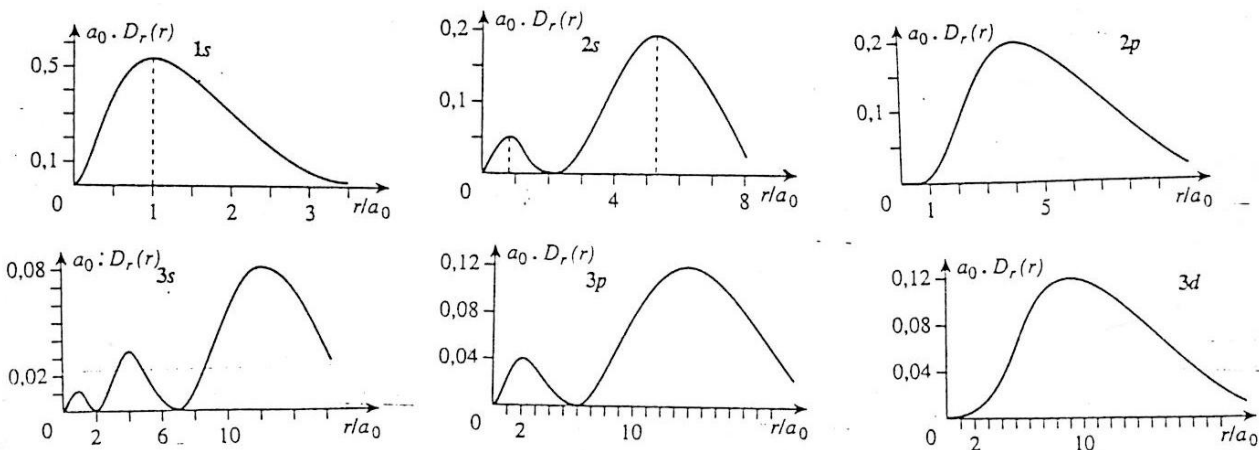
### RAYON D'UNE ORBITALE ATOMIQUE

Le **rayon d'une orbitale atomique** est défini comme le rayon le plus probable. Il est associé au maximum de la densité radiale de probabilité de présence  $D_r$ .

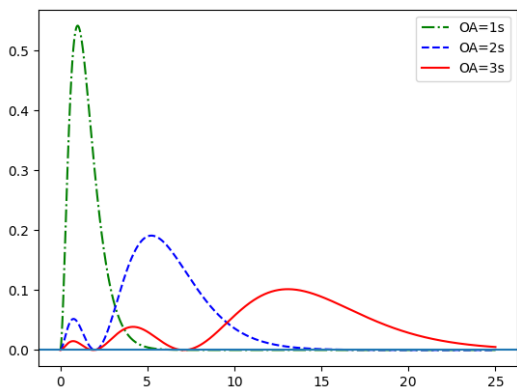


Les représentations de  $D_r$  en fonction de  $r$  pour quelques orbitales atomiques de l'hydrogène sont données ci-dessous, d'abord de façon isolée, puis superposée pour les premières OA s :

**Densités radiales de probabilité de présence :**



**Densités radiales de probabilité de présence superposées pour les premières OA s :**

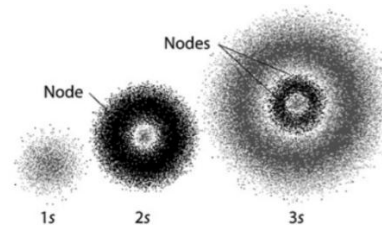


**Rayon de l'OA 1s :  $1 a_0$**   
**Rayon de l'OA 2s :  $5 a_0$**   
**Rayon de l'OA 3s :  $13 a_0$**



Quelles conclusions tirer de ces représentations ?

Cette conclusion peut être rapprochée de la figure suivante qui fournit une vision probabiliste de la position de l'électron autour du noyau dans l'atome d'hydrogène. Ces figures ont été obtenues en opérant des tirages aléatoires de positions de l'électron. Plus le nombre quantique principal est élevé, plus l'électron est susceptible d'occuper des positions de l'espace éloignées du noyau.



**Capacité numérique :** Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution de la densité radiale de présence pour une orbitale atomique et déterminer le rayon de l'orbitale atomique.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/c77d-725411/mln>

```
#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
import numpy as np
from matplotlib import pyplot as plt

#DEFINITION DE DENSITES RADIALES DES OA
#r est un rayon adimensionné après division par le rayon de Bohr a0 = 53 pm
#certaines expressions de parties radiales sont inutilisées dans ce script
def Dr(n,l,r) :
    if n==1 : #OA 1s
        PR = [2*np.exp(-r), '1s'] #stocke la partie radiale et le nom de la sous-couche
    if n==2 :
        if l==0 : #OA 2s
            PR = [1/(2*2**.5) * (2-r) * np.exp(-r/2) , '2s']
        if l==1 : #OA 2p
            PR = [1/(2*6**.5) * r * np.exp(-r/2) , '2p']
    if n==3 :
        if l==0 : #OA 3s
            PR = [1/(9*3**.5) * (6 - 4*r + 4*r**2/9) * np.exp(-r/3) , '3s']
        if l==1 : #OA 3p
            PR = [1/(9*6**.5) * (2*r/3) * (4 - 2*r/3) * np.exp(-r/3) , '3p']
        if l==2 : #OA 3d
            PR = [1/(9*30**.5) * (4*r**2/9) * np.exp(-r/3) , '3d']
    return [r**2 * PR[0]**2 , PR[1]] #renvoie densité radiale et nom de ss-couche

#DEFINITION D'UNE LISTE D'ABSCISSES
r = np.linspace(0,25,1000)

#TRACE DE LA DENSITE DE PROBABILITE RADIALE
plt.figure()
plt.plot(r,Dr(1,0,r)[0], 'g-.', label=f'OA={Dr(1,0,r)[1]}')
plt.plot(r,Dr(2,0,r)[0], 'b--', label=f'OA={Dr(2,0,r)[1]}')
plt.plot(r,Dr(3,0,r)[0], 'r-', label=f'OA={Dr(3,0,r)[1]}')
plt.legend()
plt.show()

#RECHERCHE DU RAYON DE L'OA
def rmax(L) :
    max,i = 0,0
    while i < 999 :
        if L[i] > max :
            imax , max = i, L[i]
        i=i+1
    return r[imax]

print("Rayon de l'OA 1s : " , int(rmax(Dr(1,0,r)[0])) , ' a0')
print("Rayon de l'OA 2s : " , int(rmax(Dr(2,0,r)[0])) , ' a0')
print("Rayon de l'OA 3s : " , int(rmax(Dr(3,0,r)[0])) , ' a0')
```

## 2.5. DIRECTIONS LES PLUS PROBABLES ?

L'étude de la probabilité angulaire de présence  $dP_{ang} = |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$  renseigne sur les directions les plus probables de trouver l'électron. La **densité angulaire de probabilité de présence**  $D_{ang}$  caractérise la probabilité de trouver l'électron dans le cône défini par  $\sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ .

$$D_{ang} = |Y(\theta, \varphi)|^2$$

À la différence de la densité radiale de probabilité, sa représentation est moins aisée (deux variables d'abscisses).

Les valeurs prises par la densité angulaire de probabilité de présence, paramétrée par les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$ , ne dépendent que des coordonnées angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ . Elle quantifie le caractère directionnel de la densité de probabilité de présence, sans tenir compte de son extension spatiale.

Il s'agit d'une information purement directionnelle qui indique la « forme » de l'OA. Celle-ci s'avère cruciale pour la compréhension des phénomènes réactifs, les liaisons chimiques étant par essence dirigées. À l'instar des densités radiales de probabilité, les densités angulaires de probabilité sont parfaitement connues dans le cas de l'atome d'hydrogène.



### Surfaces d'isodensité

Il est d'usage de privilégier la représentation de **surfaces d'isodensité**. Ces surfaces fournissent la « **forme** » de l'OA en délimitant un volume au sein duquel l'électron a une probabilité donnée de se trouver.

### OA de type *s*

Quelle que soit la couche considérée, la partie angulaire d'une orbitale *s* a la même expression. Celle-ci est indépendante des angles  $\theta$  et  $\varphi$ , ce qui implique qu'aucune direction n'est privilégiée.

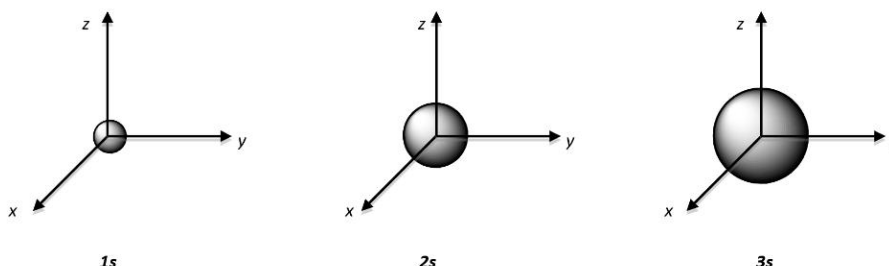
$$Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



### Forme des OA de type « *ns* » :

La probabilité de présence de l'électron dans une OA *ns* est identique dans toutes les directions (**isotropie**). Les OA « *s* » sont de symétrie sphérique.

Le seul changement notable entre les OA 1*s*, 2*s*, 3*s*... est leur extension spatiale puisque la valeur de la partie radiale dépend du nombre quantique principal *n*. **Les OA sont d'autant plus diffuses que la valeur de *n* est élevée.**



### OA de type *p*

La partie angulaire des OA *p* dépend généralement des angles  $\theta$  et  $\varphi$ . Par conséquent, certaines directions sont plus probables que d'autres : il y a **anisotropie**.

Par exemple, les OA  $p_z$  ont une partie angulaire qui s'écrit :

$$Y_{np_z}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos(\theta)$$

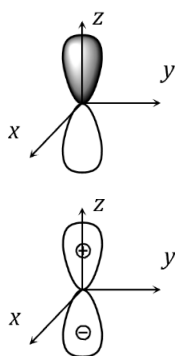
L'invariance de la partie angulaire vis-à-vis de la variable angulaire  $\varphi$  implique une probabilité de présence identique quelle que soit la valeur de  $\varphi$  : l'OA  $p_z$  présente un axe de révolution.

D'autre part, la partie angulaire change de signe en  $\theta = \pi/2$ . Par conséquent, tous les points du plan défini par  $\theta = \pi/2$  (plan  $xy$ ) constituent un plan nodal pour les OA  $np_z$ .

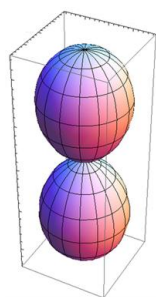


**Forme des OA de type « p »**

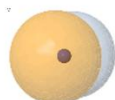
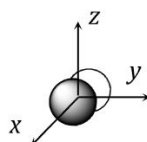
- Une OA « p » est de symétrie de révolution autour d'un axe (anisotropie).
- Le plan normal à l'axe de révolution passant par le centre de l'atome est un plan nodal.
- Les courbes d'isodensité des OA  $np$  sont représentées conventionnellement au moyen de deux « lobes » au sein desquels la fonction d'onde a des phases différentes.



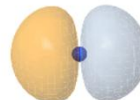
**Matérialisation du changement de phase**



**Représentation en volume**



$p_x$



$p_y$



$p_z$

**Représentations conventionnelles et surfaces d'isodensité**

**OA de type d**

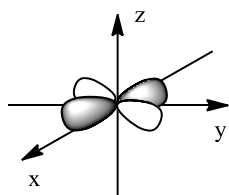
Ces OA seront particulièrement utiles dans l'étude des complexes de métaux de transition. La mémorisation de leurs « formes » n'est *a priori* pas au programme.



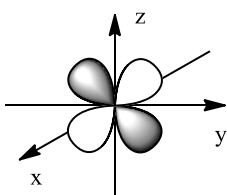
**Forme des OA de type « d »**

Ces OA se divisent en deux groupes :

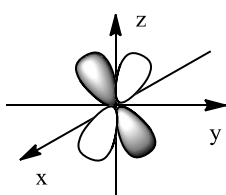
- Les OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  se développent selon les axes de coordonnées  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ .
- Les OA  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  se développent selon les bissectrices entre les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ .



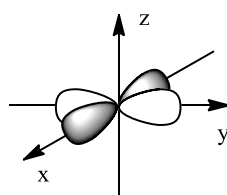
$d_{xy}$



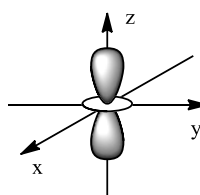
$d_{yz}$



$d_{xz}$



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



$d_{z^2}$

### 3. Énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène

#### Énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène

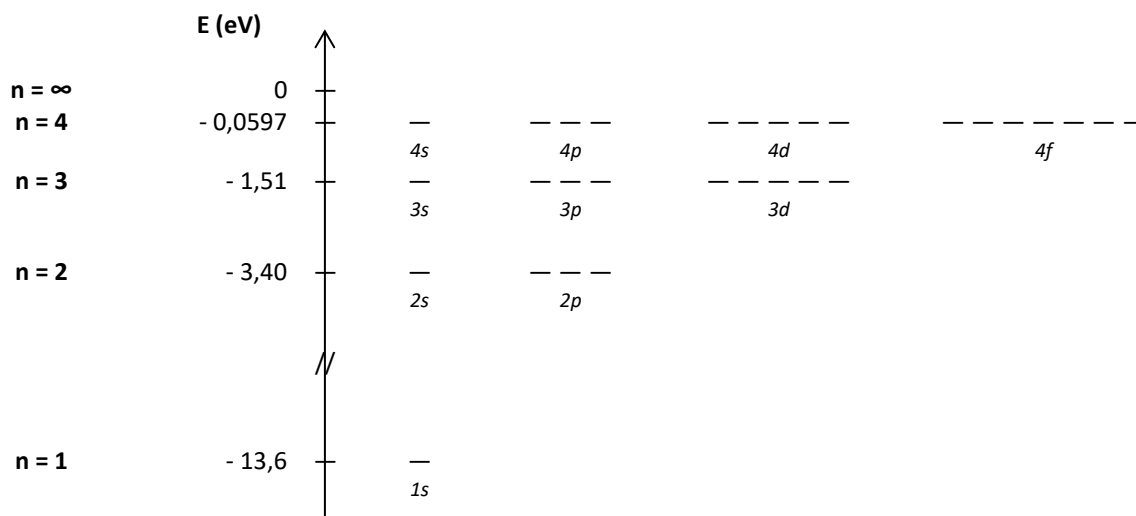
L'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène dépend exclusivement du nombre quantique principal  $n$ .

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{R_H}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2}$$

$R_H$  : constante de Rydberg de l'hydrogène ( $R_H = 13,6 \text{ eV}$ )

Les sous-couches ( $n, \ell$ ) d'une couche  $n$  sont donc dégénérées dans l'atome d'hydrogène.

Ce résultat conduit à proposer un diagramme des niveaux d'énergie accessibles pour l'électron d'un atome d'hydrogène :

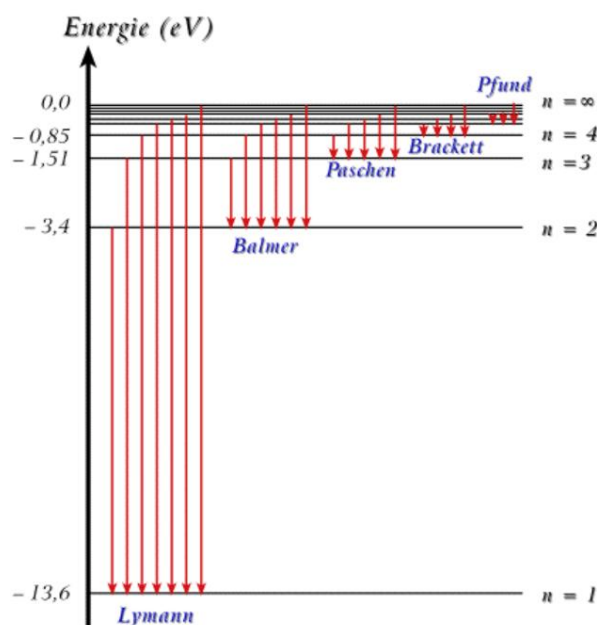
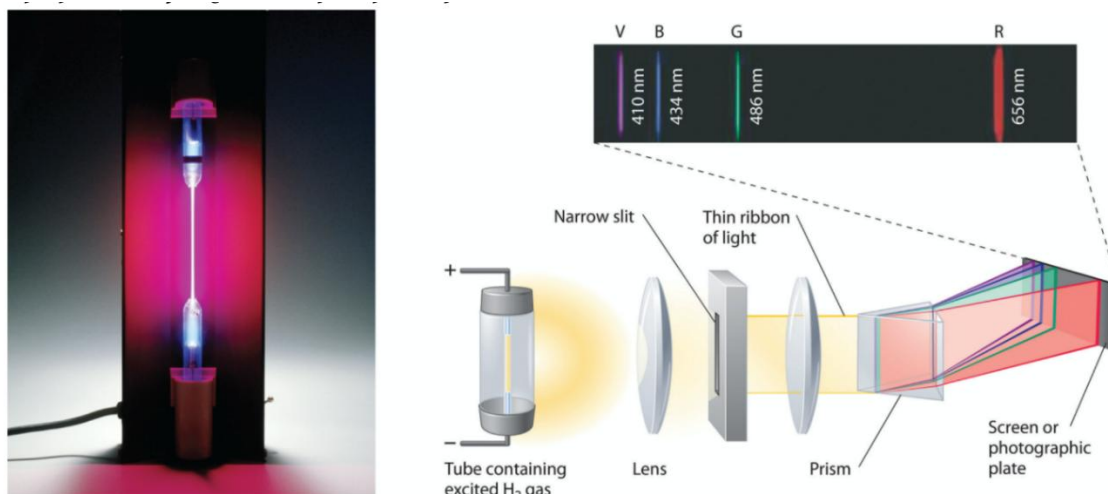


Que représente le niveau d'énergie  $E = 0$  ? Pourquoi les énergies sont-elles négatives ?

Définir et exprimer l'énergie d'ionisation pour l'atome d'hydrogène.

## Spectre d'émission de l'hydrogène

L'expérience montre que par désexcitation, l'hydrogène émet des rayonnements à des valeurs de fréquences discrètes. Certaines appartiennent au domaine du visible. Ce résultat fondamental est rationalisé par la formule de Rydberg.



Calculer les longueurs d'onde limites des raies de la série de Balmer.

## 4. Extension des résultats aux atomes hydrogénéoïdes

Les résultats établis pour l'atome d'hydrogène se transposent facilement aux hydrogénéoïdes :

### Ion hydrogénéoïde

Un ion est dit **hydrogénéoïde**  ${}^A_ZX^{(Z-1)+}$  s'il ne possède qu'un seul électron :  $He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}$ , etc...

Les ions hydrogénéoïdes diffèrent de l'atome d'hydrogène par la charge de leur noyau  $Ze$  (au lieu de  $e$  pour l'hydrogène) : le travail d'extraction de l'électron y est par conséquent plus élevé. À nombre quantique principal identique, le niveau d'énergie de l'électron est plus négatif.

L'énergie de l'électron d'un ion hydrogénéoïde dépend exclusivement du nombre quantique principal  $n$ .

$$E_n(eV) = -R_H \left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

### Fonction d'onde dans un ion hydrogénéoïde

Les **parties angulaires des orbitales atomiques sont identiques à celles de l'hydrogène**, mais les parties radiales sont modifiées. Les OA des ions hydrogénéoïdes sont plus contractées du fait de la charge plus forte du noyau.

|               |                |           |         |               |                                 |
|---------------|----------------|-----------|---------|---------------|---------------------------------|
| <u>Expl :</u> | Couche $n = 1$ | Hydrogène | $Z = 1$ | $\rightarrow$ | $E_H(1s) = -13,6 \text{ eV}$    |
|               |                | Hélium    | $Z = 2$ | $\rightarrow$ | $E_{He}(1s) = -54,4 \text{ eV}$ |
|               |                | Lithium   | $Z = 3$ | $\rightarrow$ | $E_{Li}(1s) = -122 \text{ eV}$  |

L'abaissement de l'énergie du niveau fondamental est cohérent avec une interaction plus forte entre l'électron et le noyau : l'arrachement de l'électron depuis la couche  $n = 1$  (état fondamental) nécessite de fournir un travail d'extraction bien plus important lorsque le noyau est porteur d'une charge positive plus élevée.