



## Partie 1. Orbitales atomiques

### 1.1. Orbitales atomiques dans l'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes

#### Objectifs du chapitre

##### → Notions à connaître :

- ☐ Fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène.
- ☐ Intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques
- ☐ Énergie et rayon associés à une orbitale atomique.
- ☐ Représentation graphique conventionnelle d'une orbitale atomique.
- ☐ Atome hydrogénoïde

##### → Capacités exigibles :

- ☐ Interpréter  $\Psi^2$  comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point.
- ☐ Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, 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.
- ☐ Dessiner l'allure des orbitales atomiques s, p et d.

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, l'observation de phénomène 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, il a fallu "inventer" une nouvelle physique : la mécanique quantique.

Dans ce chapitre, l'étude est limitée à l'atome d'hydrogène qui constitue le système atomique le plus simple (1 noyau et 1 électron). Deux questions se posent :

- Quelles valeurs d'énergie peut prendre l'électron d'un atome d'hydrogène ?
- Où se trouve l'électron autour du noyau ?

## 1. Fonction d'onde

### 1.1. Equation de Schrödinger

C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Elle se met sous la forme :  $H(\Psi) = E \cdot \Psi$  où H est l'opérateur « hamiltonien » qui s'applique à la fonction  $\Psi$ . E étant un réel, 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.



#### Fonction d'onde :

Fonction mathématique  $\psi_i$  liée à l'état quantique de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène. La fonction d'onde est associée à une énergie  $E_i$  qui représente l'énergie de l'électron dans cet état quantique.

L'équation de Schrödinger admet une infinité de couples solutions  $(\Psi_i, E_i)$  pour l'atome d'hydrogène.

## 1.2. Densité de probabilité de présence



La position précise d'un électron autour du noyau est inaccessible, ce qui amène à raisonner en termes de probabilité de présence.



Densité de probabilité de présence :

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

$$\Psi^2(x,y,z) = \frac{dP}{dV}$$

Probabilité de présence  $dP$  de l'électron dans le volume élémentaire  $dV$  défini autour du point  $M(x,y,z)$

Conséquence : Condition de normalisation :

## 1.3. Propriétés de l'hamiltonien et des fonctions d'onde

a) Notion de recouvrement entre OA :



Intégrale de recouvrement :

L'intégrale de recouvrement entre deux fonctions d'onde  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  est définie par la relation :

$$S_{ij} = \iiint_{\text{espace}} \Psi_i \cdot \Psi_j dV$$

Deux OA dont l'intégrale de recouvrement est nulle sont dites **orthogonales**.

Propriété : Les OA de l'atome d'hydrogène sont orthogonales entre elles.

b) **L'hamiltonien est un opérateur linéaire :**

Soient  $\alpha$  et  $\beta$  deux nombres réels, alors

$$H(\alpha \cdot \Psi_i + \beta \cdot \Psi_j) = \alpha \cdot H(\Psi_i) + \beta \cdot H(\Psi_j)$$

En particulier,

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



**Les deux fonctions  $\Psi$  et  $-\Psi$  ont la même signification physique :**

- $\Psi$  et  $-\Psi$  sont associées à la même énergie  $E$ .
- Les densités de probabilités de présence associées sont donc identiques car leurs carrés sont égaux.

c) **Cas d'orbitales atomiques dégénérées :**

Soient deux fonctions d'onde  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  dégénérées, c'est-à-dire associées à la même valeur d'énergie  $E$ .

$$H(\Psi_i) = E \cdot \Psi_i \quad \text{et} \quad H(\Psi_j) = E \cdot \Psi_j$$

Ainsi, la linéarité de l'hamiltonien conduit à :

$$H(\alpha \cdot \Psi_i + \beta \cdot \Psi_j) = \alpha \cdot H(\Psi_i) + \beta \cdot H(\Psi_j) = \alpha \cdot E \cdot \Psi_i + \beta \cdot E \cdot \Psi_j = E \cdot (\alpha \cdot \Psi_i + \beta \cdot \Psi_j)$$



**Toute combinaison linéaire de deux fonctions d'onde dégénérées d'énergie  $E$  est associée à l'énergie  $E$ .**

## 2. Où trouver l'électron dans l'atome d'hydrogène ?

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 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**.

Ce paragraphe aborde les principaux résultats concernant l'énergie de l'électron et la forme des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène.

### 2.1. Nombres quantiques

Les fonctions d'onde obtenues sont réelles. La résolution nécessite l'introduction de plusieurs paramètres entiers qu'on appelle **nombres quantiques**. Ces derniers ne peuvent prendre que des valeurs discrètes : ils sont **quantifiés** :

Symbole	Nom	Règle de quantification	Vocabulaire associé
$n$	Principal	$n \in \mathbb{N}^*$	Couche
$\ell$	Secondaire	$0 \leq \ell \leq n - 1$	Sous-couche
$m_\ell$	Magnétique	$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$	Orbitale atomique

### Sens physique :

- Le **nombre quantique principal**  $n$  caractérise une **couche**.
- Une couche peut comporter une ou plusieurs **sous-couches**. Chacune est caractérisée par un doublet de nombres quantiques  $(n, \ell)$ . Ainsi, les doublets  $(n=2 ; \ell=0)$  et  $(n=2 ; \ell=1)$  font référence à deux sous-couches de la couche 2.
- Enfin, une sous-couche peut être subdivisée en plusieurs **orbitales atomiques**. Chacune est caractérisée par un triplet de nombres quantiques  $(n, \ell, m_\ell)$ .

### Notation :

Une notation commode consiste à remplacer l'écriture d'un doublet  $(n, \ell)$  et celle d'un triplet  $(n, \ell, m_\ell)$  par respectivement «  $nX$  » et «  $nX_{m_\ell}$  » où  $X$  est une lettre liée à la valeur de  $\ell$  :

$\ell$	0	1	2	3
X	s	p	d	f

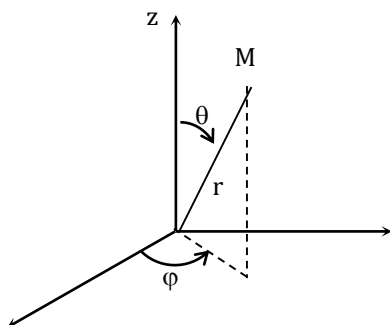
Expl : L'OA associée au triplet  $(1,0,0)$  est notée  $1s_0$ .  
La sous-couche caractérisée par le doublet  $(2,1)$  est notée  $2p$ .

Les règles de quantification limitent le nombre de sous-couches et d'orbitales atomiques par couche.

Couche	Sous-couches	Orbitales atomiques	Nombre d'OA par couche
<b>n = 1</b>			
<b>n = 2</b>			
<b>n = 3</b>			

## 2.2. Fonctions d'onde

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



En **coordonnées sphériques**,

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

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

### Décomposition des fonctions d'onde :

Les fonctions d'onde obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène peuvent toutes se décomposer en un produit de deux fonctions :

- une première notée  $R$ , appelée **partie radiale**, dont la valeur dépend de la distance  $r$  de l'électron au noyau,
- une seconde notée  $Y$ , appelée **partie angulaire**, qui dépend de la direction dans laquelle se trouve l'électron ( $\theta$  et  $\varphi$ ).

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

### Rôle des nombres quantiques :

En réalité, la partie radiale est liée aux nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ , la partie angulaire à  $\ell$  et  $m_\ell$ , ce qui conduit à écrire également :

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

Par conséquent, les parties angulaires des orbitales atomiques d'un même type (possédant la même valeur de  $\ell$  et  $m_\ell$ ) sont identiques quelle que soit leur couche d'appartenance.

Ainsi, les sous-couches  $2p_1$  – triplet (2,1,1) – et  $3p_1$  – doublet (3,1,1) – ont même partie angulaire, mais elles diffèrent au niveau de leur partie radiale car associées à des couches (valeur de  $n$ ) différentes.

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

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

$n$	$\ell$	$R_{n,\ell}(r)$	$m_\ell$	$Y(\theta, \varphi)$	orbitale
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1 s
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	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2 s
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	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	2 p <sub>z</sub>
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	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3 s
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	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	3 p <sub>z</sub>
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	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3\cos^2 \theta - 1)$	3 d <sub>z<sup>2</sup></sub>

## **2.3. Probabilité de présence**

Comme décrit précédemment, le carré de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de présence de l'électron dans un volume élémentaire  $dV$  défini autour du point M de coordonnées  $(r, \theta, \varphi)$  :

$$dP = \Psi^2 dV = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \varphi) \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

En séparant les variables (distance  $r$  d'un côté, angles  $\theta$  et  $\varphi$  de l'autre), on obtient :

$$dP = \underbrace{R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{Y^2(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi}_{\text{partie angulaire}}$$

Permet d'accéder à une probabilité de présence radiale.

**Pour chaque OA, quelle est la distance la plus probable entre l'électron et le noyau ?**

Permet d'accéder à une probabilité de présence angulaire.

**Pour chaque OA, dans quelles directions est-il plus probable de trouver l'électron ?**

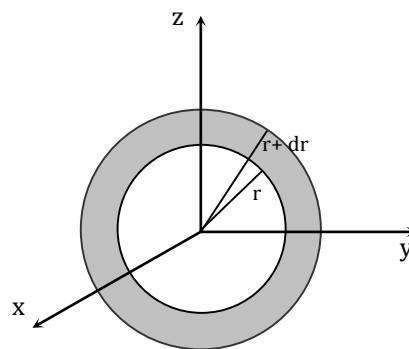
## 2.4. Distance la plus probable entre l'électron et le noyau

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

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

Le terme  $D_r$  défini ci-après représente donc une densité de probabilité de présence radiale :

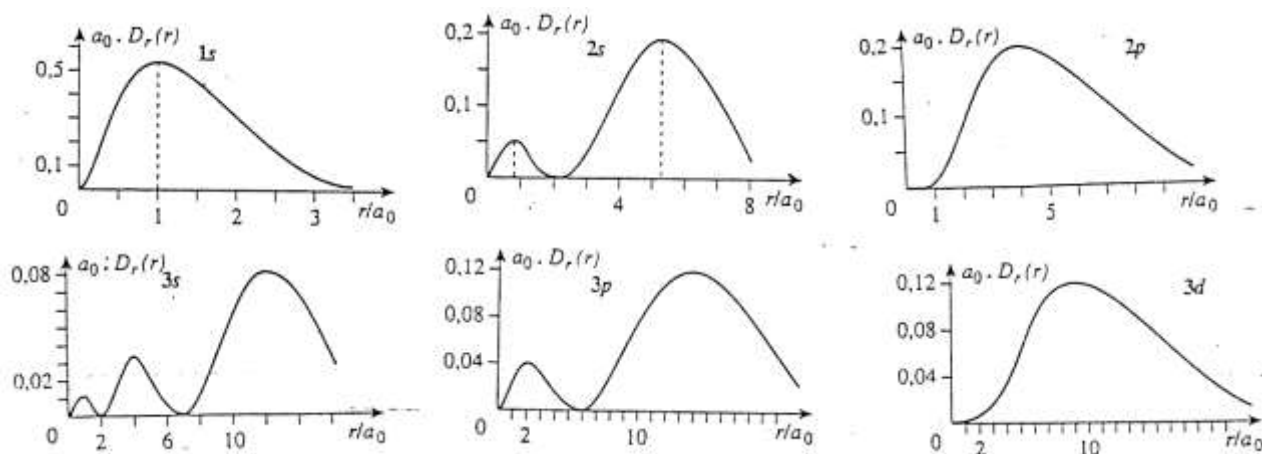
$$D_r = \frac{dP_r}{dr} = R^2(r) \cdot r^2$$




L'étude de la fonction  $D_r$  permet d'accéder à la distance la plus probable entre l'électron et le noyau dans l'atome d'hydrogène.

	<p><u>Rayon associé à une fonction d'onde :</u></p>
	<p>Le <b>rayon d'une orbitale atomique</b> est défini comme le rayon le plus probable. Il correspond au maximum de la densité de probabilité radiale <math>D_r</math>.</p>
	<p><u>Surface nodale :</u></p>
	<p>Surface sur laquelle la probabilité de trouver l'électron est nulle. La fonction d'onde change de signe au niveau d'une surface nodale.</p>

Les représentations de  $D_r$  en fonction de  $r$  pour quelques orbitales atomiques de l'hydrogène sont données ci-dessous :



Interprétation :

	<p><b>Conclusion :</b> Evolution du rayon associé à une fonction d'onde</p>
---	---

## 2.6. Directions les plus probables ?

De façon analogue, l'étude de la densité de probabilité de présence angulaire  $D_{\theta,\varphi} = Y(\theta,\varphi)^2 \sin \theta$  devrait renseigner sur les directions les plus probables, mais sa représentation est moins aisée.

On représente des courbes d'isodensité sur lesquelles la densité de probabilité prend une valeur donnée. Ces courbes permettent de déduire la **forme de l'OA**.

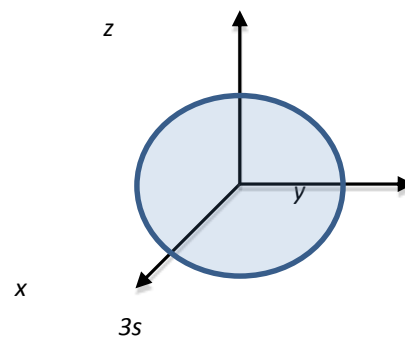
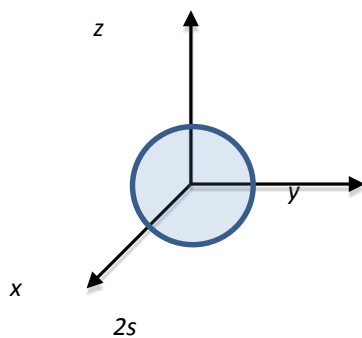
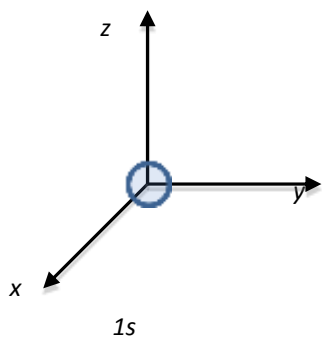
Les représentations conventionnelles qui sont données ci-après indiquent les volumes dans lesquels on a une probabilité donnée de trouver l'électron.

Pour rappel, la forme de l'OA ne dépend pas de la couche. Cela signifie, par exemple, que toutes les OA de type s ont la même forme indépendamment de leur couche d'appartenance.

### ➤ OA de type s :

La partie angulaire est ici constante ( $= (4\pi)^{-1/2}$ ) : la probabilité de trouver l'électron est donc indépendante de la direction. Les OA s sont donc de symétrie sphérique et isotropes.

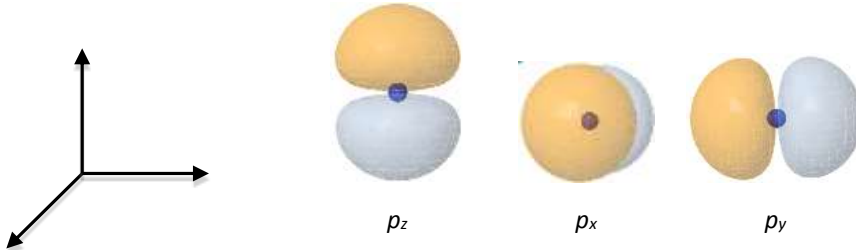
Le seul changement notable entre les OA 1s, 2s, 3s, etc... est leur extension spatiale.



➤ **OA de type p :**

La partie angulaire dépend désormais des angles  $\theta$  et  $\varphi$  : il y a des directions plus probables que d'autres. Ces OA sont **anisotropes** et présentent deux volumes en forme de ballons de baudruche développés autour d'un axe de révolution spécifique. L'OA  $p_x$  se développe autour de l'axe  $Ox$ , l'OA  $p_y$  autour de  $Oy$  et l'OA  $p_z$  autour de  $Oz$ .

La fonction d'onde  $\Psi$  change de signe (on parle plus généralement de phase) au niveau de l'origine du repère. Cependant, comme les fonctions d'onde  $\Psi$  et  $-\Psi$  portent le même sens physique, il faut représenter le changement de signe, mais la connaissance exacte du signe de la fonction d'onde dans chacun des volumes n'importe pas. Pour ce faire, l'un des deux volumes est grisé ou hachuré.



Ces OA possèdent une **surface nodale** au niveau du plan orthogonal à l'axe de révolution, au niveau du point de changement de signe.

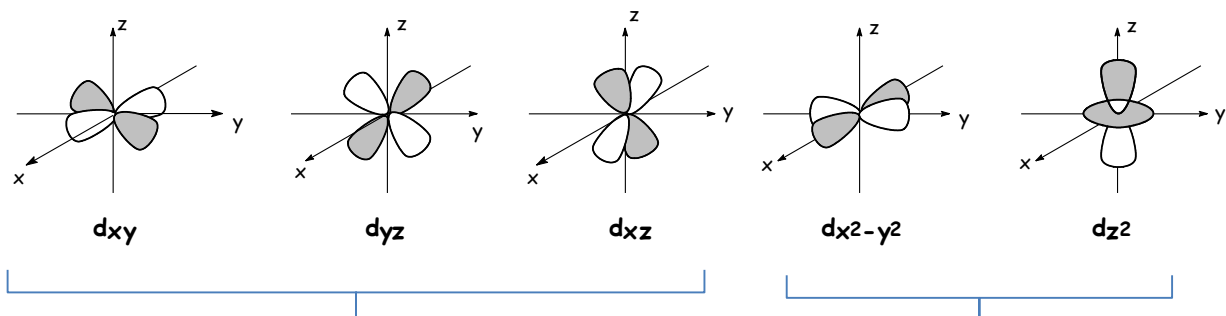
➤ **OA de type d :**

Les OA  $d$  peuvent être classées en deux catégories :

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

Les OA  $d$  sont **anisotropes**.


Leurs représentations sont données ci-après.





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

L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène dépend exclusivement de sa couche d'appartenance  $n$ .

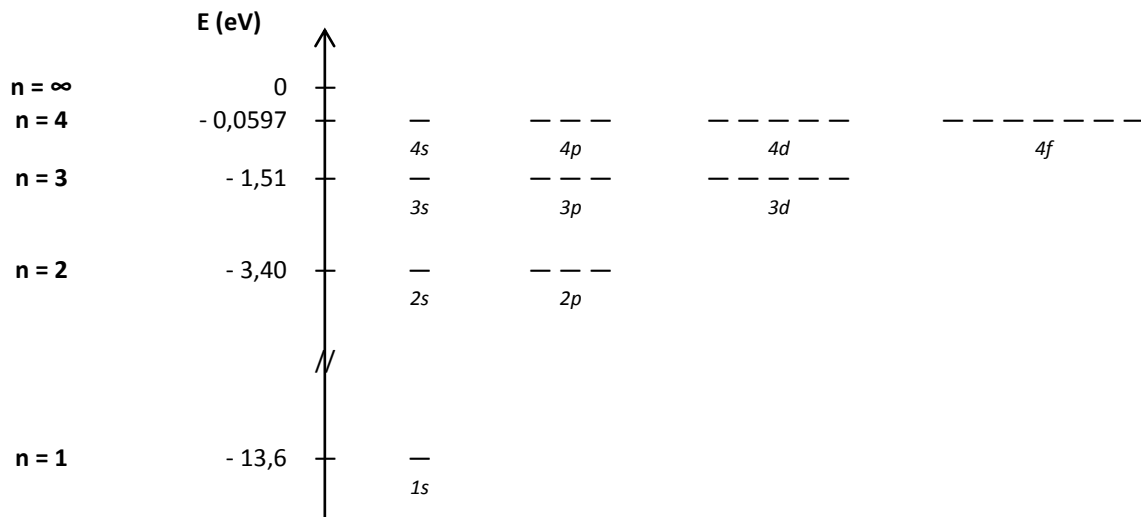


**Énergie de l'électron de l'hydrogène sur la couche  $n$  :**

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2} \quad \text{où } R_H \text{ est la constante de Rydberg de l'hydrogène } (R_H = 13,6 \text{ eV})$$

Remarques :

- Le niveau d'énergie lié à la valeur zéro d'énergie est pris comme référence pour l'énergie potentielle : la situation physique associée correspond à l'absence d'interaction entre le noyau et l'électron (par conséquent, à l'infini l'un de l'autre), tous deux immobiles (sans énergie cinétique).
- Dans l'atome d'hydrogène, l'électron a la même énergie quelle que soit la sous-couche à laquelle il appartient. Par exemple, il possède la même énergie qu'il peuple une orbitale atomique de la sous-couche 2s ou de la sous-couche 2p. Il y a donc **dégénérescence des sous-couches** au sein d'une même couche dans l'atome d'hydrogène (la situation sera différente pour les atomes polyélectroniques).



- A l'état fondamental (état de plus basse énergie), l'électron occupe l'OA 1s. La configuration électronique de l'hydrogène à l'état fondamental peut être notée 1s<sup>1</sup>.
- La formule de Rydberg donne une valeur d'énergie en électron-volt (si on prend  $R_H$  en eV...). Il conviendra de convertir cette valeur, en joules par exemple, dès lors que cette valeur doit être utilisée dans une formule faisant intervenir d'autres grandeurs physiques. Pour la conversion : 1,0 eV = 1,6.10<sup>-19</sup> J.

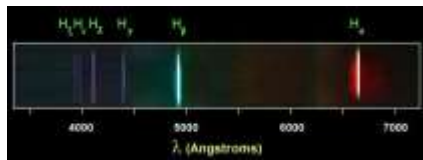
Applications :

- Énergie d'ionisation :** on peut accéder à une estimation de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène. Cette énergie est l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène isolé (phase gaz) dans son état fondamental pour lui arracher un électron. Le minimum d'énergie correspond au cas où l'électron n'a pas d'énergie cinétique à l'issue de la transformation. Communiquer plus d'énergie que la valeur minimale revient à donner de l'énergie cinétique à l'électron à l'état final.

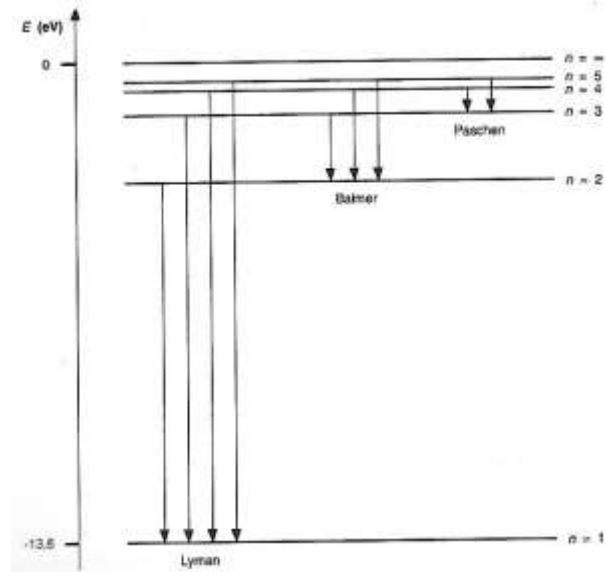
Si  $n$  représente la couche à laquelle appartient l'électron initialement, l'énergie d'ionisation  $EI = E_{final} - E_{initial}$  vaut :

$$EI = 0 - \left(-\frac{13,6}{n^2}\right) \Rightarrow EI = \frac{13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

- **Spectre d'émission de l'hydrogène** : l'expérience montre que par désexcitation, l'hydrogène émet des rayonnements de fréquences discrètes, dont certaines dans le visible (voir spectre ci-dessous). Ce résultat fondamental est rationalisé par la formule de Rydberg ci-dessus. Les émissions correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie.



*Raies de Balmer*



Un calcul classique consiste à déterminer la longueur d'onde d'une raie particulière à partir des niveaux d'énergie initial et final (ou inversement).

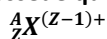
Exercice : Quelles sont les longueurs d'onde limites des raies de la série de Balmer ?

## 4. Extension des résultats aux atomes hydrogénéoïdes

### 4.1. Définition



Un atome est dit hydrogénéoïde s'il ne possède qu'un seul électron.



Expl : Atomes hydrogénéoïdes :

La seule différence avec l'atome d'hydrogène provient de la charge plus importante du noyau. Une interaction plus forte entre le noyau et l'électron est à prendre en compte.

### 4.2. Résultats concernant la forme des orbitales atomiques

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

- **Les OA ont les mêmes formes** : les parties angulaires sont indépendantes de la charge du noyau  $Z$ . Par conséquent, une OA de type  $p$  se dessine de la même façon pour un hydrogénéoïde et pour l'hydrogène. Il en va de même pour les autres types d'OA.
- L'extension spatiale des OA est plus réduite du fait de l'attraction plus forte exercée par le noyau sur l'électron. Les **OA des hydrogénéoïdes sont plus contractées**. En termes d'ordres de grandeur, le rayon d'une OA d'un hydrogénéoïde est divisé par  $Z$  par rapport à celui de l'OA correspondante de l'hydrogène.

### 4.3. Résultats concernant l'énergie de l'électron

Comme pour l'hydrogène, le **niveau d'énergie de l'électron d'un hydrogénéoïde ne dépend que du numéro  $n$  de la couche**.



Énergie de l'électron d'un hydrogénéoïde sur la couche  $n$  :

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

Expl :

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 rend bien compte d'une interaction plus forte entre l'électron et le noyau : l'arrachement de l'électron de la couche  $n = 1$  (état fondamental) nécessite de fournir une énergie bien plus importante.*