



# CH-110 Chimie Générale Avancée I

Prof. A. Steinauer  
[angela.steinauer@epfl.ch](mailto:angela.steinauer@epfl.ch)

# L'atome d'hydrogène

Topic 1D

Semaine dernière (Mar): Topic 1D.1 Les niveaux d'énergies

Semaine dernière(Mar): Topic 1D.2 Les orbitales atomiques

Semaine dernière(Ven): Topic 1D.3 Nombres quantiques, couches, sous-couches

Semaine dernière(Ven): Topic 1D.4 La forme des orbitales

Topic 1D.5 Spin de l'électron

Topic 1D.6 La structure électronique de l'hydrogène: un résumé

POURQUOI FAUT-IL CONNAITRE CES  
SUJETS ?

- L'atome d'hydrogène est **l'atome le plus simple** et il est utilisé pour illustrer **les structures de tous les atomes**.
- Il est donc **central** à de nombreux concepts chimiques.

LES SUJETS QUE VOUS DEVRIEZ DÉJÀ  
MAITRISER ?

- Les caractéristiques du spectre atomique de l'hydrogène (Topic 1A)
- Les concepts de fonctions d'onde et de niveaux d'énergies en mécanique quantique (Topic 1C)

# 1D L'atome d'hydrogène

## Mardi Dernier : Mise en place du concept

Dans le Topic 1A, nous avons rencontré cette équation:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

*with  $n_1 = 1, 2, \dots$ , and  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$*

La constante de Rydberg,  $R = 3.29 \times 10^{15} \text{Hz}$

- D'où vient ce **pattern** et d'où vient la **valeur** de  $R$  ?

# 1D.1 Niveaux d'énergies

## Mardi dernier : Relation avec la condition de fréquence de Bohr

Les niveaux d'énergies de l'atome d'hydrogène (solution de Schrödinger):

$$E_n = -\frac{hR}{n^2}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \text{ avec } n = 1, 2, \dots$$

Condition de fréquence de Bohr:

$$h\nu = \Delta E$$

En l'insérant dans l'équation précédente. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, si l'électron transitionne d'un niveau d'énergie avec un nombre quantique  $n_2$  jusqu'à un niveau avec un nombre quantique  $n_1$ , alors:

$$h\nu = \Delta E = \left(-\frac{hR}{n_2^2}\right) - \left(-\frac{hR}{n_1^2}\right) = hR \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\} \text{ with } n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

En comparant avec l'équation de Rydberg:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ with } n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

# 1D.1 Niveaux d'énergies

## Mardi dernier: Tout prend sens

La constante de de Rydberg

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \varepsilon_0^2} = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

- Imaginez Schrödinger calculant cette constante!

Vous remarquez à présent:

- La série de Balmer, par exemple, est décrite par des transition partant de  $n_2 = 3, 4, 5 \dots$  jusqu'à  $n_1 = 2$
- La série de Lyman:  $n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$  jusqu'à  $n_1 = 1$

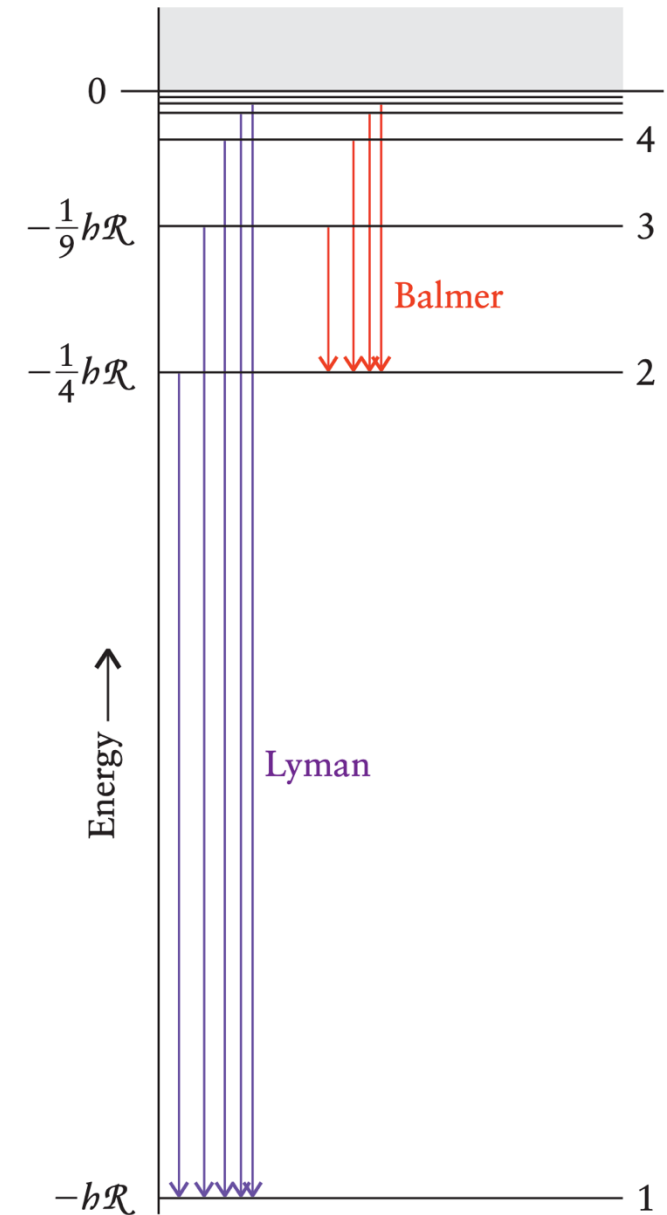


Figure 1D.1

# 1D.1 Niveaux d'énergies

Mardi dernier : Tout prend sens

Figure 1A.10

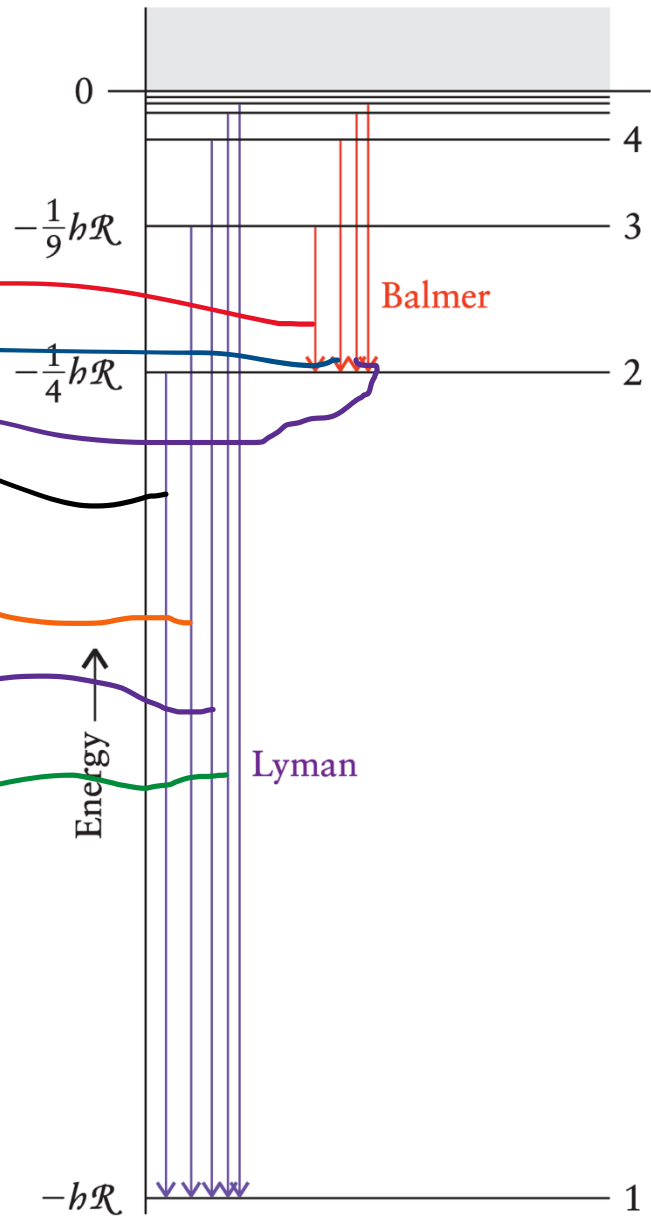
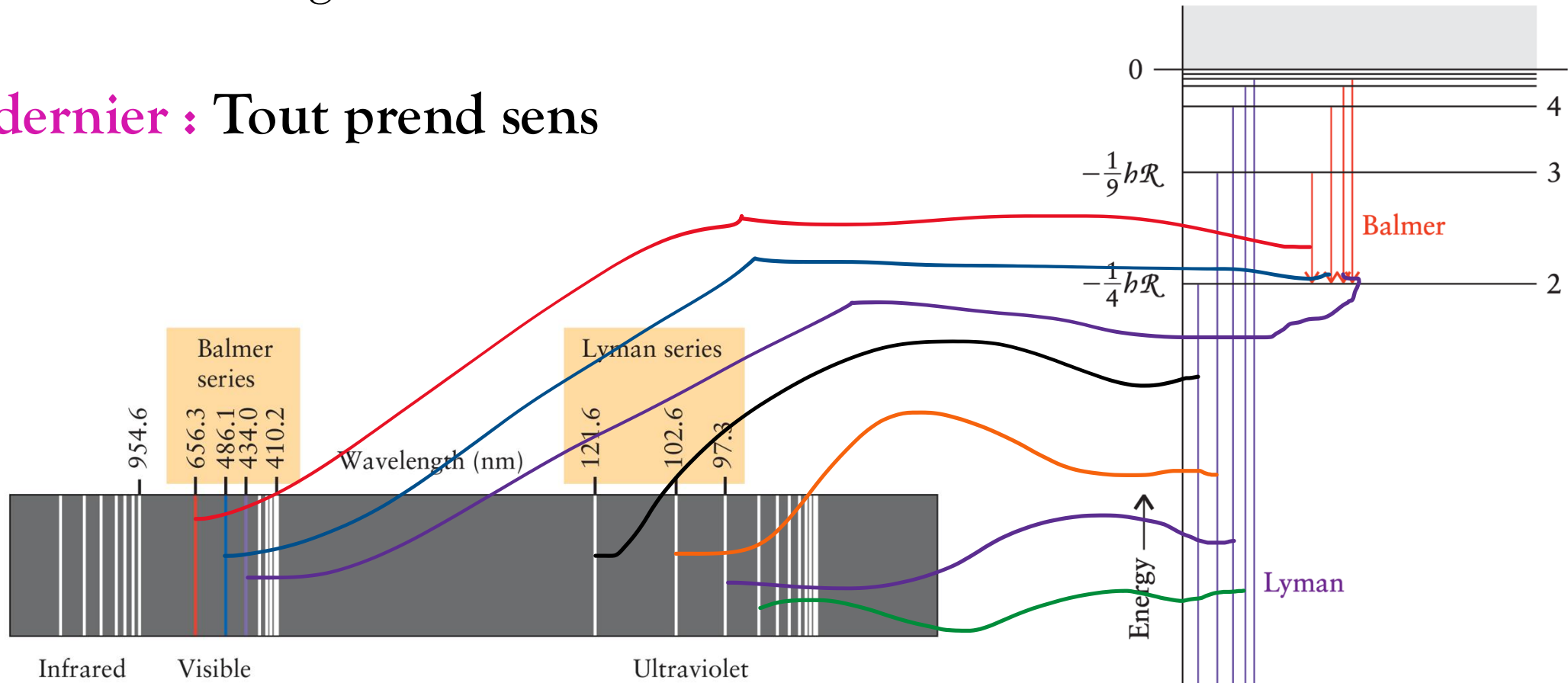
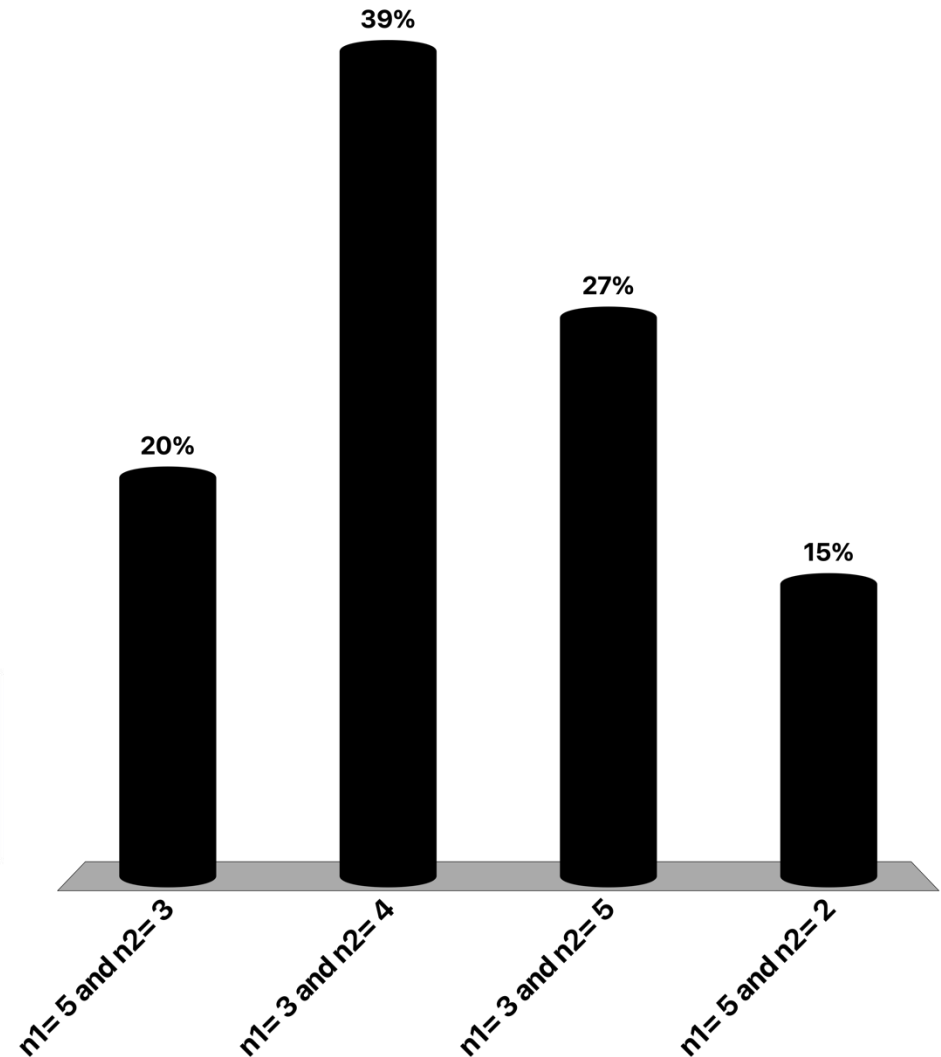
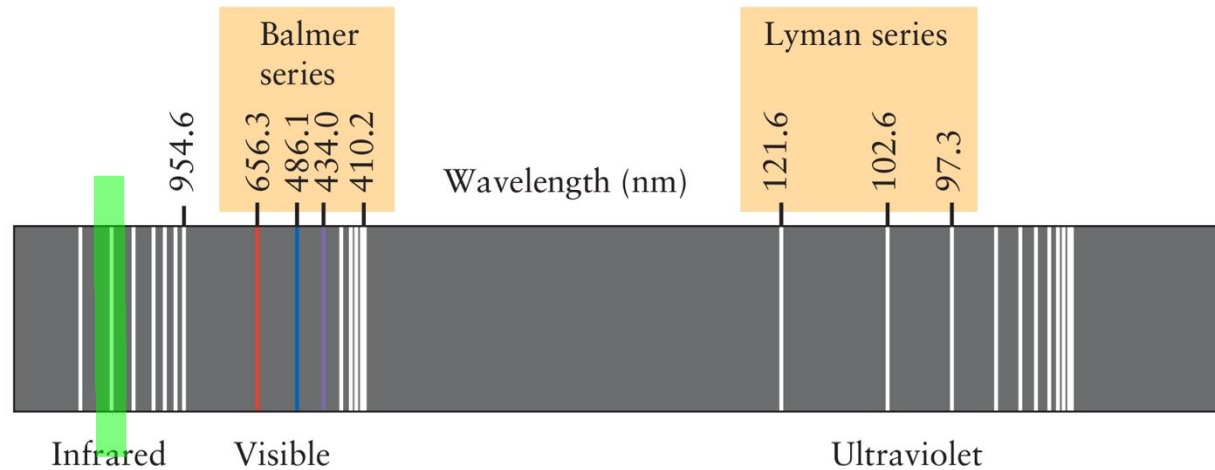


Figure 1D.1

SI je veux calculer la longueur d'onde de la raie spectrale surlignée en vert , quelles sont les valeurs de  $n_1$  et de  $n_2$  que je dois utiliser?

- A.  $n_1 = 5$  et  $n_2 = 3$
- B.  $n_1 = 3$  et  $n_2 = 4$
- C.  $n_1 = 3$  et  $n_2 = 5$  (réponse juste)
- D.  $n_1 = 5$  et  $n_2 = 2$



# Solution

## La série de Paschen:

La série de Paschen implique des transitions où l'électron retombe au **troisième niveau d'énergie** ( $n_1=3$ ).

Le niveau d'énergie de départ ( $n_2$ ) peut être 4,5,6,...

## Première raie:

*Transition depuis  $n_2=4$  jusqu'à  $n_1=3$  (ce qui correspond à la première raie spectrale de la série de Paschen).*

## Seconde raie:

*Transition depuis  $n_2=5$  jusqu'à  $n_1=3$  (il s'agit de la seconde raie spectrale de la série de Paschen).*

# Nombres quantiques, Couches, and Sous-couches

Topic 1D.3

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Trois nombres quantiques pour l'atome d'hydrogène

Lorsque l'on résout l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, **trois nombres quantiques** sont nécessaires pour définir toutes les fonctions d'ondes du système:

1. Le nombre quantique principal  $n$  définit **la taille** et **l'énergie** de l'orbitale
2. Le nombre quantique  $l$  définit sa **forme**
3. Le nombre quantique  $m_l$  définit **l'orientation dans l'espace**

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Nombre quantique principal $n$

**Nombre quantique principal**  $n$  définit la **taille** et l'**énergie** de l'orbitale, toutes les orbitales avec le même nombre quantique  $n$  ont la même énergie, et appartiennent à la même **couche** de l'atome.

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Le nombre quantique azimutal $l$

Le nombre quantique  $l$  définit la **forme**:

Il peut prendre les valeurs suivantes:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Par exemple, pour  $n = 3$ ,  $l$  peut prendre trois valeurs 0, 1, and 2.

Les orbitales avec un nombre quantique principale  $n$  sont divisées en sous-couches  $l$ :

Pour  $n = 1$ : il n'y a qu'une seule sous-couche  $l = 0$

Pour  $n = 2$ : il y a deux sous-couches  $l = 0, 1$

Pour  $n = 3$ : il y a trois sous-couches  $l = 0, 1, 2$

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Les orbitales s, p et d

$l = 0$ : orbitale s (origine: les raies spectrales des orbitales s décrites comme "sharp")

$l = 1$ : orbitale p (origine: les raies spectrales des orbitales p décrites comme "principal")

$l = 2$ : orbitale d (origine : les raies spectrales des orbitales d décrites comme "diffuse")

| Value of $l$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|--------------|---|---|---|---|
| Orbital type | s | p | d | f |

Des valeurs plus grande de  $l$  sont possible (les orbitales g, h, ... ) sont possibles, mais pas souvent utilisées en pratique.

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Nombre quantique azimutal $l$

$l$  est utilisé pour calculer le moment angulaire de l'électron dans l'orbitale, une mesure de la vitesse (en terme classique) à laquelle l'électron se déplace autour du noyau.

$$\text{Orbital angular momentum} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

- Un électron dans une **orbitale s** pour lequel  $l = 0$ , à un moment angulaire nul (l'électron ne circule pas autour du noyau, est distribué équitablement autour du noyau).
- Un électron dans une **orbitale p** pour lequel  $l = 1$  à un moment angulaire non-nul avec une valeur de  $\sqrt{2}\hbar$  (on peut imaginer qu'il circule autour du noyau).
- Un électron dans une **orbitale d** ( $l = 2$ ) à un moment angulaire plus important ( $\sqrt{6}\hbar$ ) et un électron dans une orbitale f ( $l = 3$ ) encore plus ( $\sqrt{12}\hbar$ ) etc...

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Le nombre quantique magnétique $m_l$

Permet de distinguer **les orbitales individuelles** appartenant à la même sous-couche.

Peut prendre des valeurs positives et négatives:

$$m_l = l, l - 1, \dots, -l$$

E.g.

- Orbitale p:  $l = 1$  et  $m_l = +1, 0, -1$ : il y a trois orbitales p dans une sous-couche avec  $l = 1$ .
- Orbitale d:  $l = 2$  et  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$

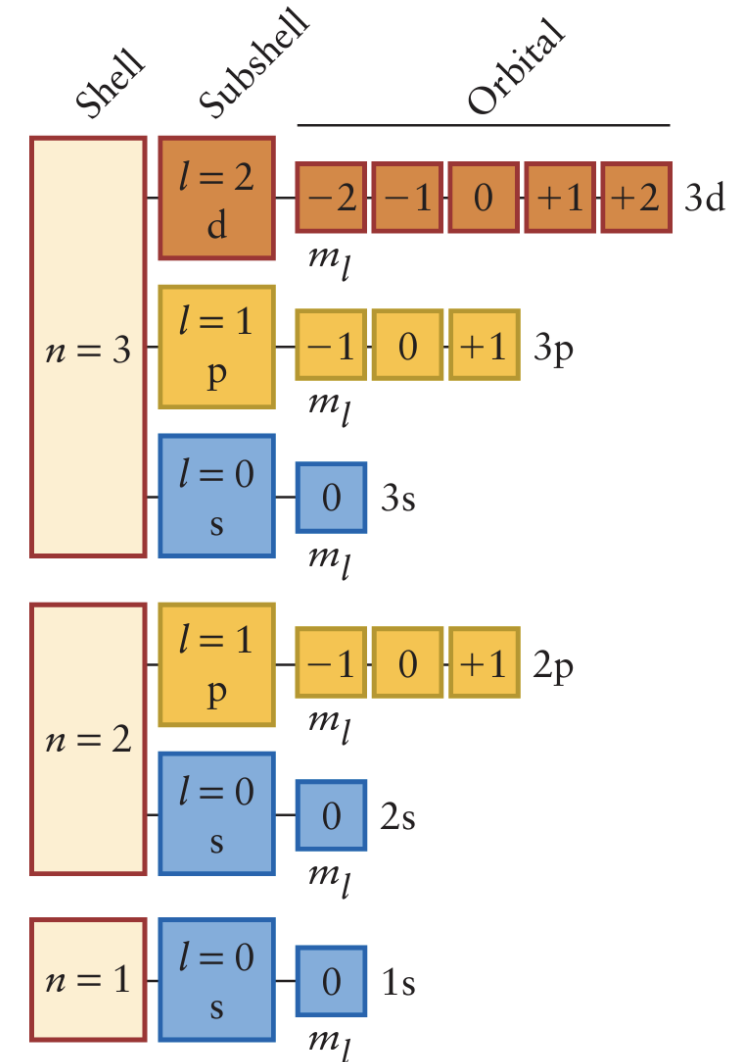
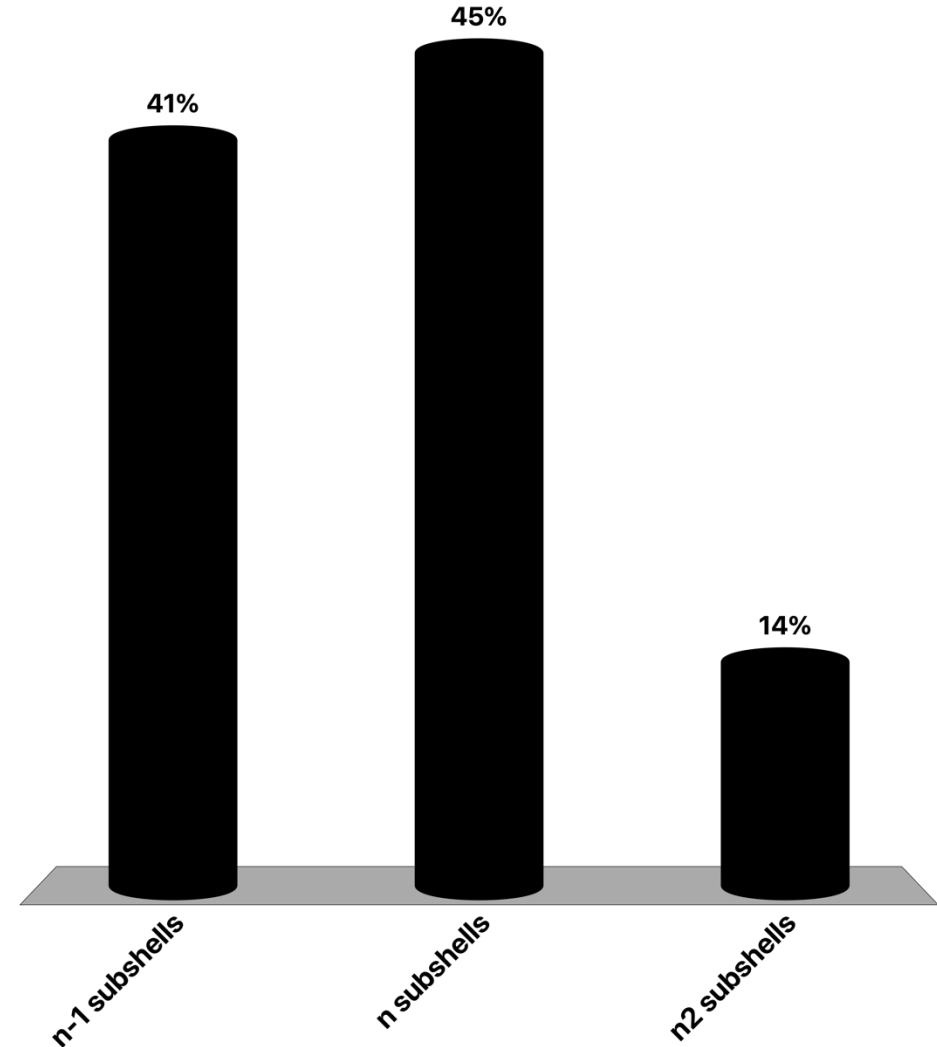


Figure 1D.3

Combien y a-t-il de sous-couche pour un nombre quantique  $n$ ?

- A.  $n-1$  sous-couches
- B.  $n$  sous-couches (correct)**
- C.  $n^2$  sous-couches

Nombre d'orbitales par  
couche:  $n^2$



## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Le nombre quantique magnétique $m_l$

- Décrit l'orientation **du mouvement de l'électron dans l'orbitale**
- Le moment angulaire de l'orbitale autour d'un axe arbitraire est égale à  $m_l \hbar$
- Par exemple si  $m_l = +1$ , alors Le moment angulaire de l'orbitale autour d'un axe arbitraire est  $+\hbar$ , alors que si  $m_l = -1$ , Le moment angulaire de l'orbitale autour du même axe est  $-\hbar$ .
- **Les directions du mouvement sont contraires**: dans le premiers cas l'électron circule dans le sens des aiguilles d'une montre et dans l'autre dans le sens contraire.
- $m_l = 0$ , l'électron **ne circule pas** autour de l'axe mais, pour un certain rayon, il est distribué homogènement autour du noyau.

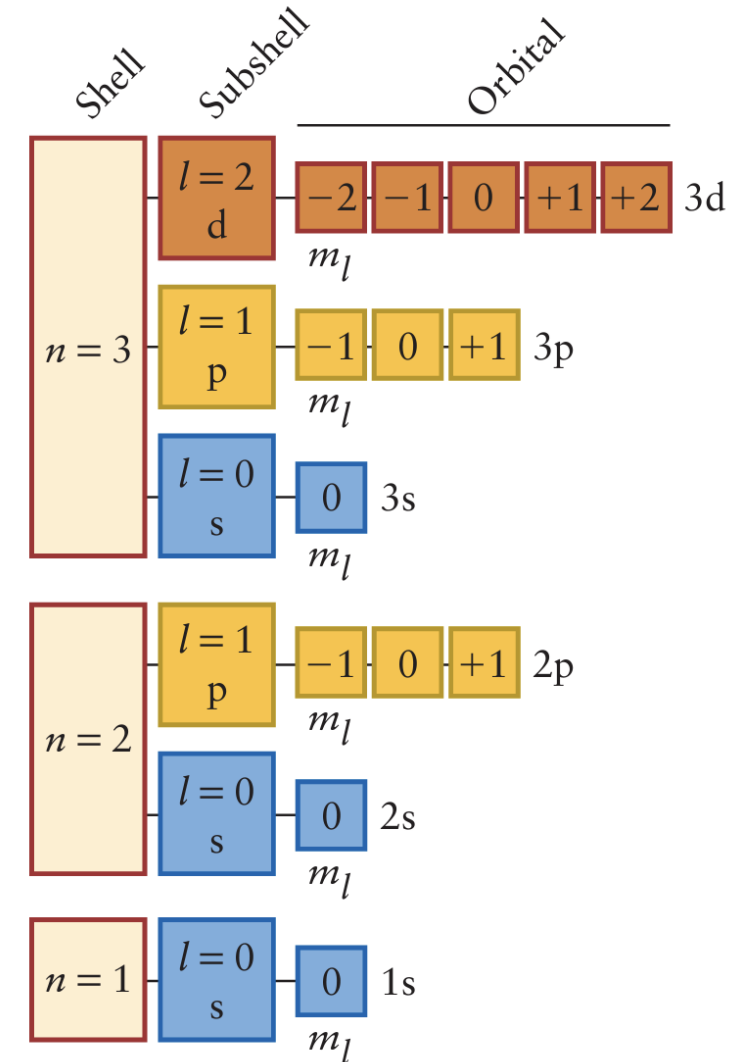


Figure 1D.3

## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Résumé

Les orbitales atomiques sont définies par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ , et  $m_l$  et appartiennent à une couche et une sous-couche.

**TABLE 1.3** Quantum Numbers for Electrons in Atoms

| Name                      | Symbol | Values                       | Specifies                                                     | Indicates      |
|---------------------------|--------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| principal                 | $n$    | $1, 2, \dots$                | shell                                                         | size           |
| orbital angular momentum* | $l$    | $0, 1, \dots, n - 1$         | subshell:<br>$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$<br>s, p, d, f, g, ... | shape          |
| magnetic                  | $m_l$  | $l, l - 1, \dots, -l$        | orbitals of subshell                                          | orientation    |
| spin magnetic             | $m_s$  | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | spin state                                                    | spin direction |

\*Also called the azimuthal quantum number.

Chapter 1D.5:

# La Forme des Orbitales

Topic 1D.4

# 1D.4 La forme des orbitales

## orbitales s

La combinaison de **trois nombres quantiques** définit une orbitale particulière, comme l' "adresse" de l'électron qui l' "occupe" (dans le sens où l'électron a une densité de probabilité égale au carré de la fonction d'onde décrivant l'orbitale)

- E.g. un électron dans son **état fondamental** pour l'atome d'hydrogène possède les nombres quantiques:  $n = 1, l = 0, m_l = 0$ .
- Puisque  $l = 0$ , la fonction d'onde de l'état fondamental est un exemple d'orbitale s (1s)
- Chaque couche possède une orbitale s
- Une orbitale s avec un nombre quantique  $n$  est nommée orbitale  $ns$  (1s, 2s, 3s orbital etc...).

## 1D.4 La forme des orbitales

### Les orbitales s ont une symétrie sphérique

Les orbitales s ne dépendent pas des angles  $\theta$  et  $\phi$ : **symétrie sphérique**

La **densité de probabilité** pour un électron au point  $(r, \theta, \phi)$  lorsqu'il se trouve dans une **orbitale 1s** est donnée par le carré de la fonction d'onde correspondante (tel que vu précédemment):

$$\Psi^2(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

En principe, le nuage électronique représentée par la densité de probabilité **n'est jamais égale à zéro**, peu importe la valeur de  $r$ . Cependant, la probabilité de trouver l'électron à une distance au noyau supérieure à **250 pm** est quasi-inexistante, c'est pourquoi dans la plus part des cas pratiques, l'atome est très petit.

## 1D.4 La forme des orbitales

### Les orbitales s ont une symétrie sphérique

Large densité du nuage électronique: un électron dans une orbitale 1s a **une probabilité non-nulle de se trouver exactement au noyau.**

Pourquoi? Car l'orbitale n'a pas de moment angulaire pour éloigner l'électron.

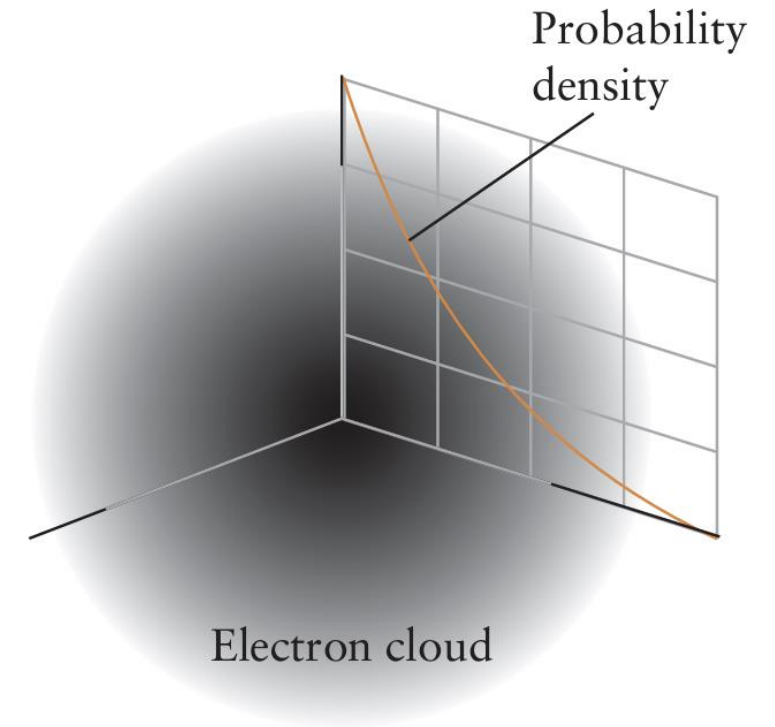
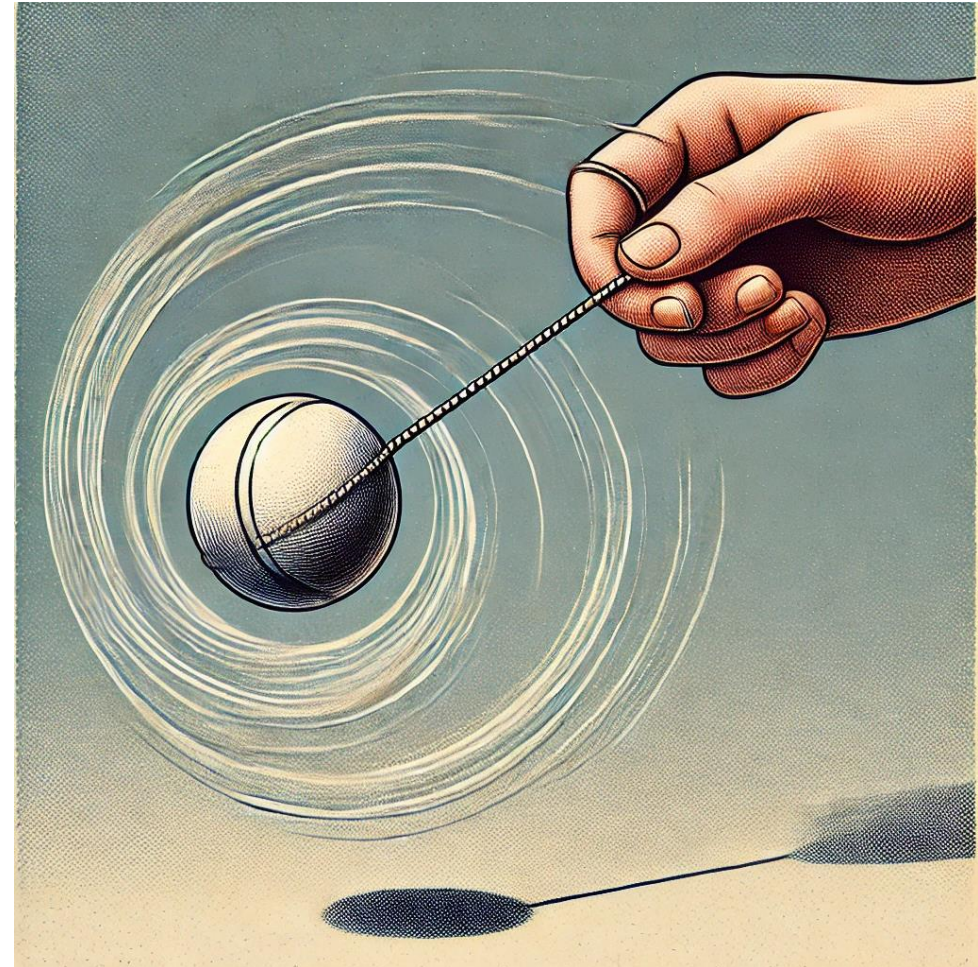


Figure 1D.4

## 1D.4 La forme des orbitales

### **Analogie: le moment angulaire d'une balle attachée à un fil.**

Imaginez une balle attachée à un fil, représentant un électron dans une orbitale p. Lorsque vous faites tourner la balle en cercle, elle acquiert un certain moment angulaire. Le plus rapidement vous la faites tourner, le plus loin du centre du cercle elle sera poussée. Si vous essayez de la ramener vers le centre, cela s'avéra de plus en plus difficile; la tension dans le fil et le mouvement de la balle la pousse naturellement à une certaine distance du noyau, similaire à une orbitale p avec un moment angulaire non-nul.



## 1D.4 La forme des orbitales

### Exemple 1D.1: Calculer la probabilité de trouver l'électron à une certaine distance du noyau

Supposez que l'électron se trouve dans une orbitale 1s.

Quel est **la probabilité** de trouver l'électron dans une petite région à une **distance  $a_0$**  du noyau **relativement** à la probabilité de trouver l'électron exactement **à la position du noyau** ?

**Première vue:** une plus faible probabilité (décroissance exponentielle)

**Mode de solution:** comparer les probabilités aux deux positions: le rapport du carré des fonctions d'ondes à chaque position.

**Pour une 1s:**  $\psi(r, \theta, \phi)$  devient  $\psi(r)$

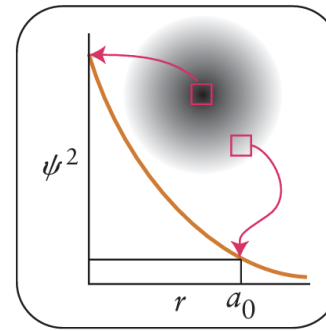
## 1D.4 La forme des orbitales

### Exemple 1D.1: Calculer la probabilité de trouver l'électron à une certaine distance du noyau

#### SOLVE

The ratio of the probability that the electron is found at the nucleus or at  $r = a_0$  is:

$$\frac{\text{Probability density at } r = a_0}{\text{Probability density at } r = 0} = \frac{\psi^2(a_0)}{\psi^2(0)}$$



From  $\psi^2(r, \theta, \phi) = (1/\pi a_0^3) e^{-2r/a_0}$ ,

$$\frac{\psi^2(a_0)}{\psi^2(0)} = \frac{(1/\pi a_0^3) \overbrace{e^{-2a_0/a_0}}^{e^{-2}}}{(1/\pi a_0^3) \underbrace{e^0}_1} = e^{-2} = 0.14$$

**Evaluate** As expected, the probability of finding the electron in a small region at a distance  $a_0$  from the nucleus is lower than at the nucleus itself: the probability is only 14% of that of finding the electron in a region of the same volume located at the nucleus.

At  $r = 2a_0$ :

$$\Psi^2(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2 \times 2a_0}{a_0}}$$

Le rapport est:  
 $e^{-4} = 0.018$

At  $r = 3a_0$ :

$$\Psi^2(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2 \times 3a_0}{a_0}}$$

Le rapport est :  
 $e^{-6} = 0.0025$

## 1D.4 La forme des orbitales

### La fonction de distribution radiale

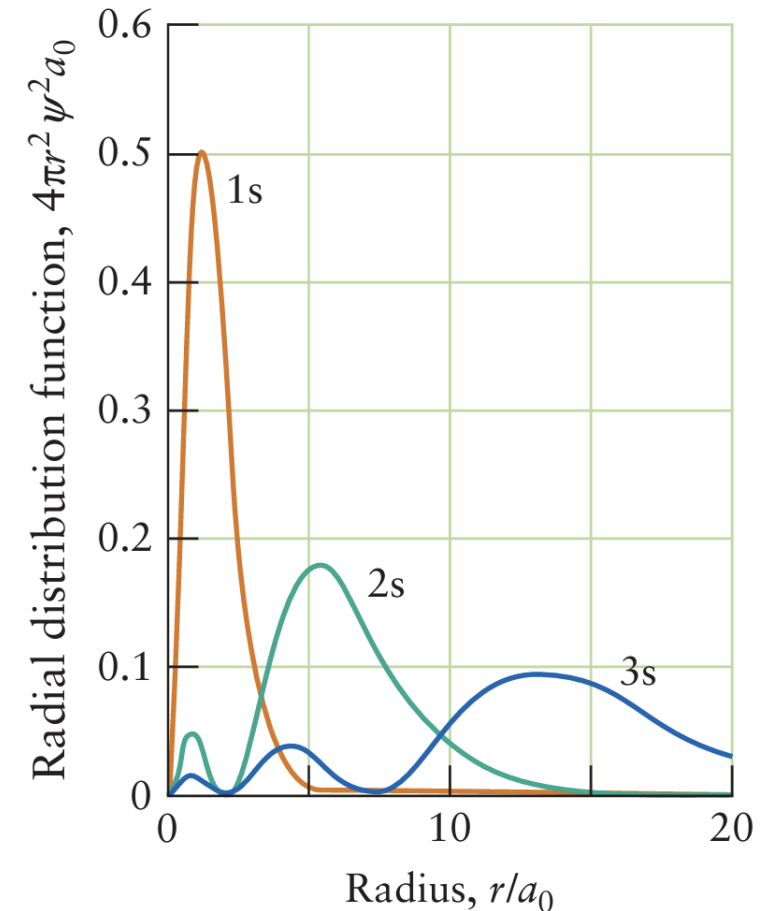
- La valeur de  $\psi^2$  donne la probabilité de trouver l'électron dans une **région** à une distance  $r$  du noyau.
- Une alternative: la probabilité totale de trouver l'électron entre le noyau et une distance  $r$ : il faut utiliser **la fonction de distribution radiale**.
- **Analogie:** pour la population sur Terre, la fonction de distribution radiale est nulle jusqu'à approximativement 6400 km à partir du centre de la Terre, la fonction possède un pic, puis elle retombe quasiment à zéro (à l'exception des personnes grimant ou voyageant en avion).
- La probabilité de trouver l'électron au sein d'une mine couche sphérique autour du noyau avec un diamètre  $r$  et une épaisseur  $\delta r$  est donné par  $P(r)\delta r$  avec

$$P(r) = r^2 R^2(r)$$

- Pour une orbitale s,  $\psi = RY = \frac{R}{2\pi^{1/2}}$ , donc  $R^2 = 4\pi\psi^2$  et cette équation est égale à  
$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$$

Cette équation ne s'applique qu'au orbitale s, alors que l'équation précédente est une forme plus générale.

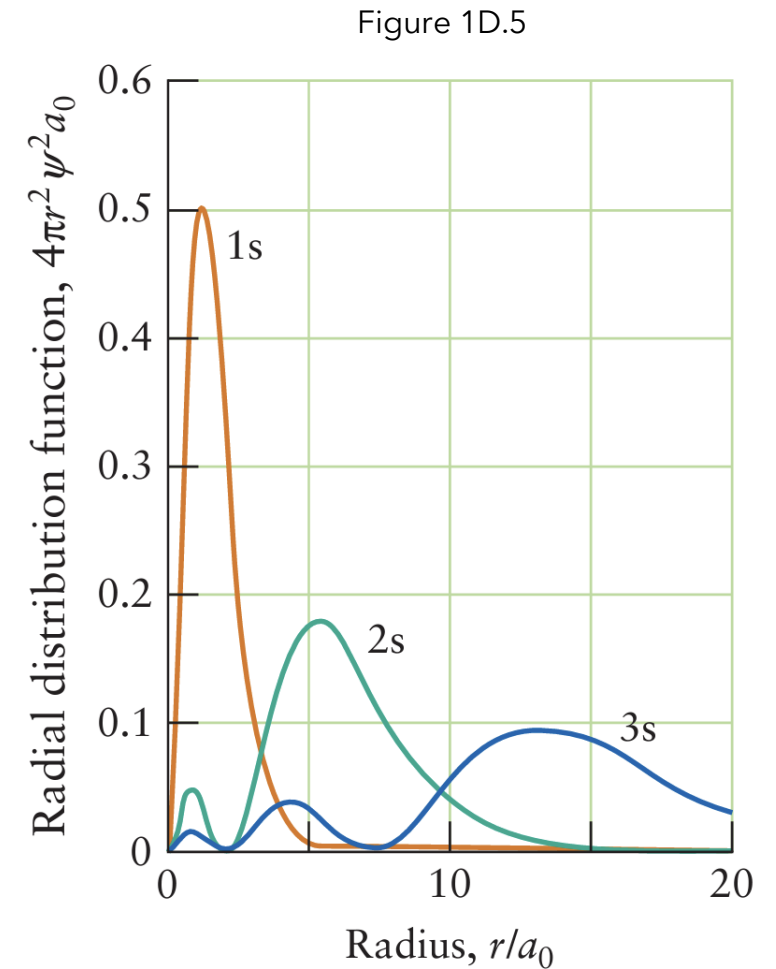
Figure 1D.5



## 1D.4 La forme des orbitales

### La fonction de distribution radiale

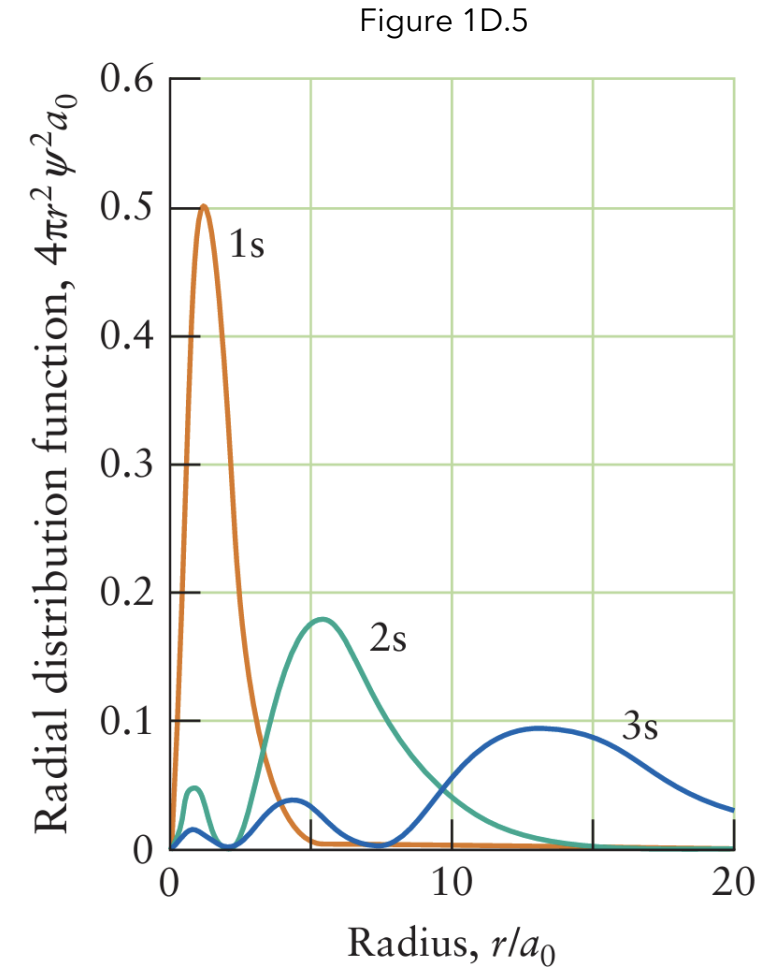
- Il est important de **de distinguer la fonction de distribution radiale** et la fonction d'onde ainsi que son carré, la **densité de probabilité**:
- La fonction d'onde vous permet de calculer, à travers son carré  $\psi^2(r, \theta, \phi)\delta V$ , la probabilité de trouver l'électron dans **un volume infinitésimale  $\delta V$  à une certaine position** définie par  $r, \theta$ , and  $\phi$ .
- La fonction de distribution radiale vous permet de calculer, à travers  $P(r)\delta r$ , la probabilité de trouver l'électron n'importe où au sein **d'une couche sphérique** entre  $r$  et  $r + \delta r$



## 1D.4 La forme des orbitales

### La fonction de distribution radiale

- A noter que pour toutes les orbitales sauf les orbitales s, la fonction de distribution radiale  **$P(r)$  est nulle** au noyau simplement parce que la région dans laquelle l'électron doit être contenue à un rayon à zéro.
- La **probabilité de densité pour une orbitale s est non-nulle au noyau**, et pour la fonction de distribution radiale, elle est multipliée par un volume,  $4\pi r^2 \delta r$ , qui devient nul au noyau, à  $r = 0$ .
- Lorsque  $r$  augmente, la valeur de l'unité de volume  $4\pi r^2$  augmente aussi (la **couche sphérique devient plus grande**), mais pour une orbitale 1s, le carré de la fonction d'onde,  $\psi^2$ , retombe à zéro lorsque  $r$  augmente.
- Il en résulte que le produit de  $4\pi r^2$  et  $\psi^2$  commence à zéro, puis atteint un maximum, puis retombe à zéro (Figure 1D.5)
- La valeur de  $P(r)$  **est maximale à  $a_0$** , le rayon de Bohr.
- Ainsi le rayon de Bohr correspond à la distance à laquelle un électron dans une orbitale 1s, pour l'atome d'hydrogène, se trouve **le plus probablement**.



## 1D.4 La forme des orbitales

### Boundary surface

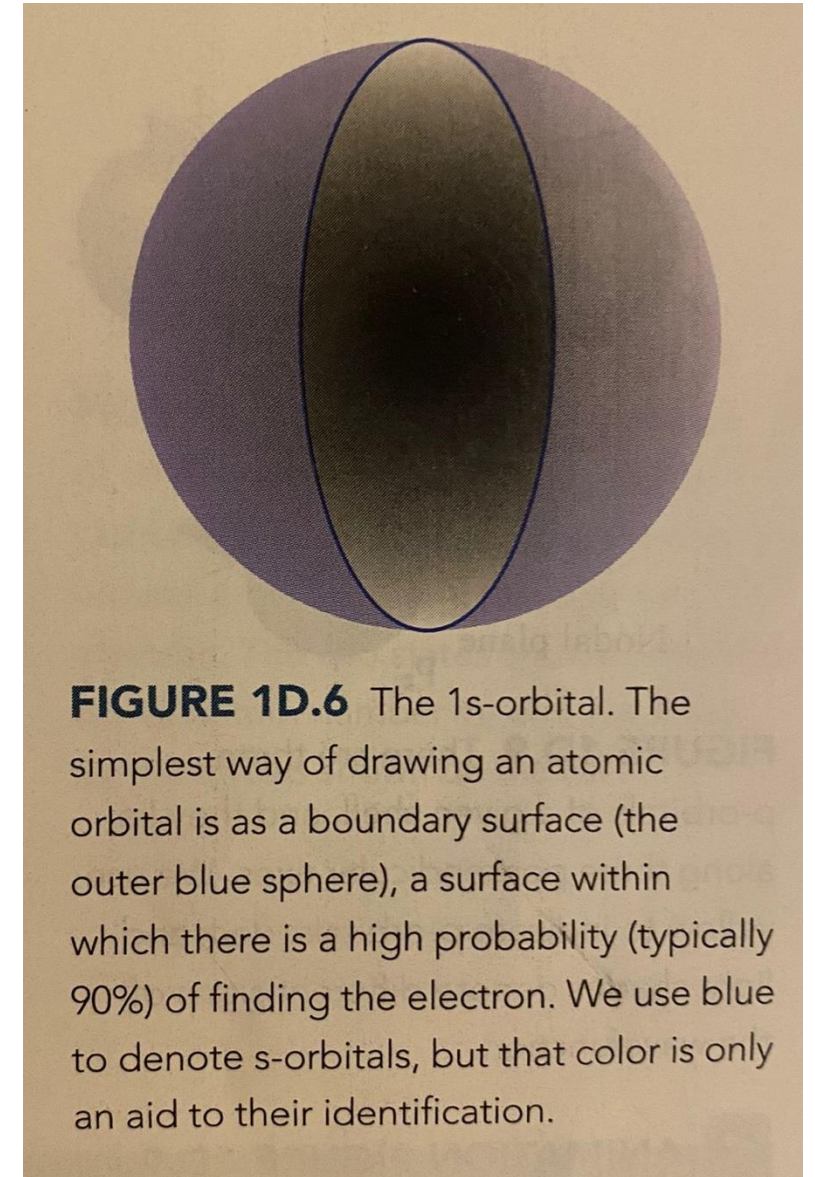
Au lieu de dessiner une orbitale sous la forme d'un nuage, les chimistes ont tendance à les représenter par des boundary surface:

- Une surface continue qui contient la majorité du nuage électronique.
- + facile à dessiner
- ne correspond pas à la représentation la plus juste
- L'étendu d'un atome n'est généralement pas bien définie et n'est pas continue contrairement à une boundary surface.
- Boundary surface est utile, car elle représente la limite à l'intérieur de laquelle l'électron **se trouve le plus probablement**.

## 1D.4 La forme des orbitales

### Boundary surface of the 1s-orbital

- Rappel:  
La densité de probabilité n'est pas uniforme à l'intérieur de la boundary surface.
- Une orbitale 1s a une boundary surface sphérique car le nuage électronique a une forme sphérique.

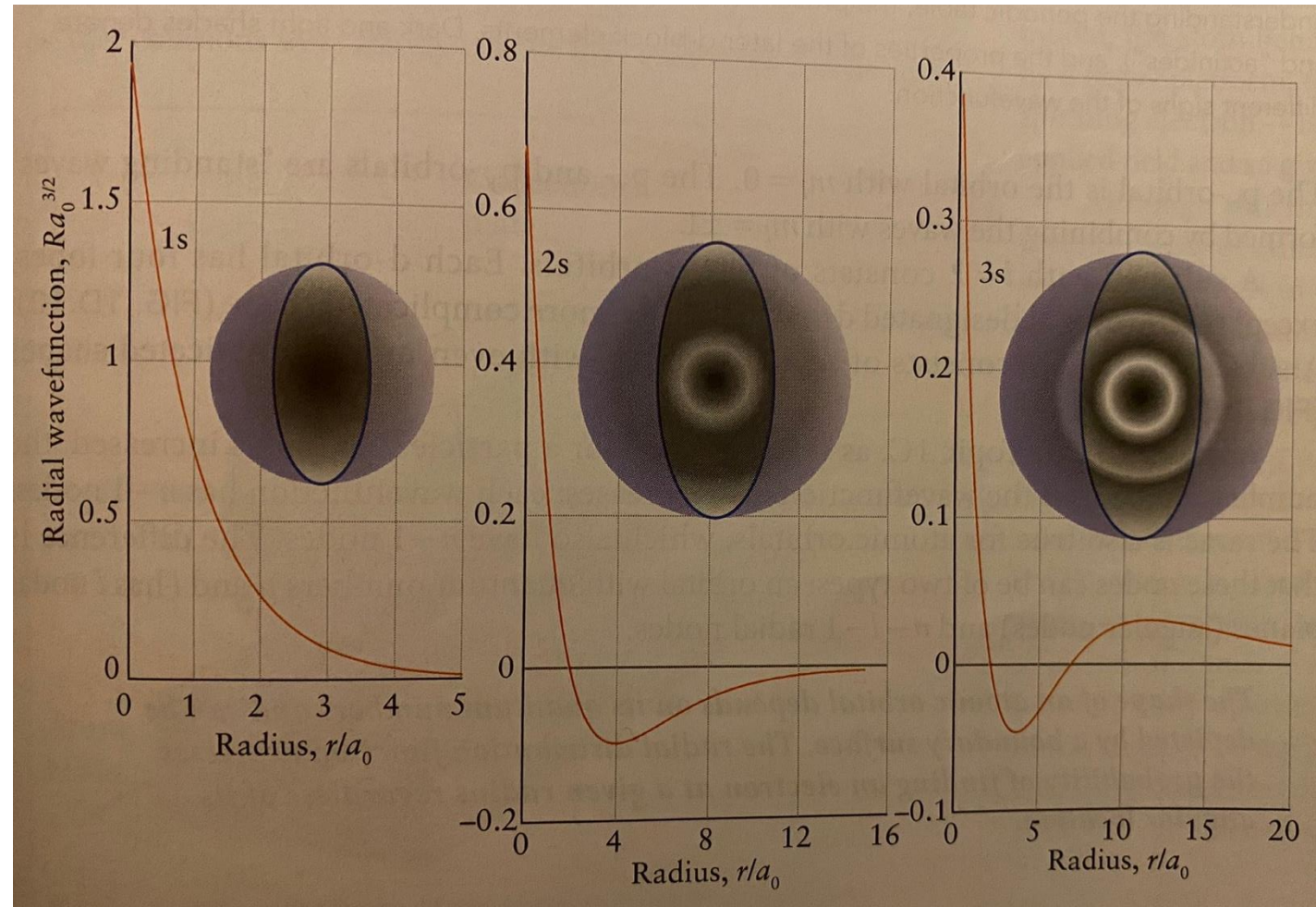


## 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

### Boundary surfaces des orbitales s d'ordre supérieur

- Les orbitales s de plus haute énergie ont des boundary surface de plus grand diamètre, **la distance moyenne de l'électron** au noyau augmente aussi.
- Elles possèdent aussi une fluctuation radiale plus complexe, avec **des nœuds radiaux**, les rayons auxquels la fonction d'onde est égale à zéro.

Figure 1D.7

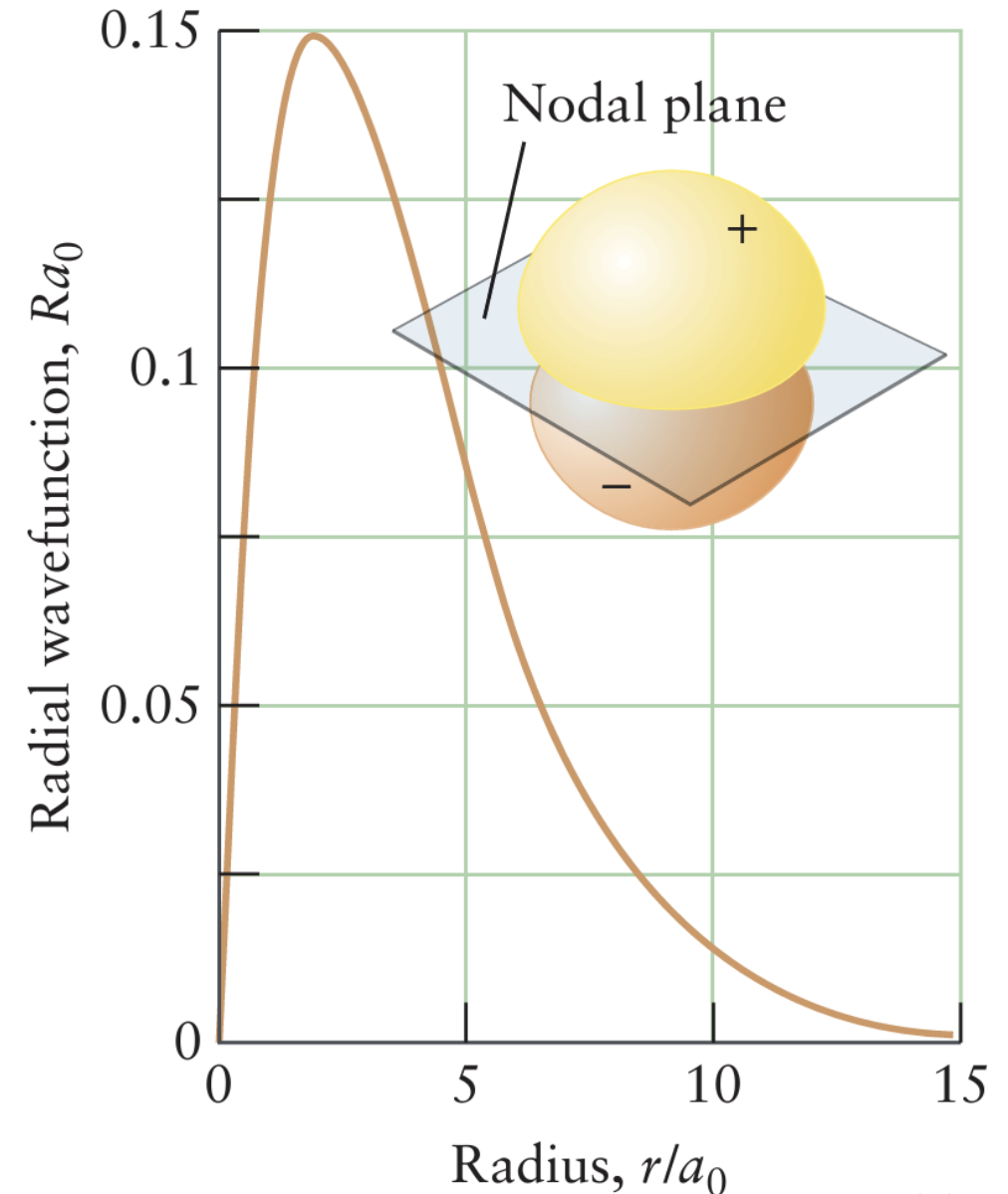


## 1D.4 La forme des orbitales

### Boundary surfaces des orbitales p

- Deux lobes avec des signes + et - pour montrer que la fonction d'onde a des signes différents dans ces deux régions
- E.g.  $2p_z$  l'orbitale est proportionnelle à  $\cos(\theta)$ : lorsque  $\theta$  grandit de 0 à  $\pi$ ,  $\cos(\theta)$  varie de +1 jusqu'à 0 puis -1.

Figure 1D.8

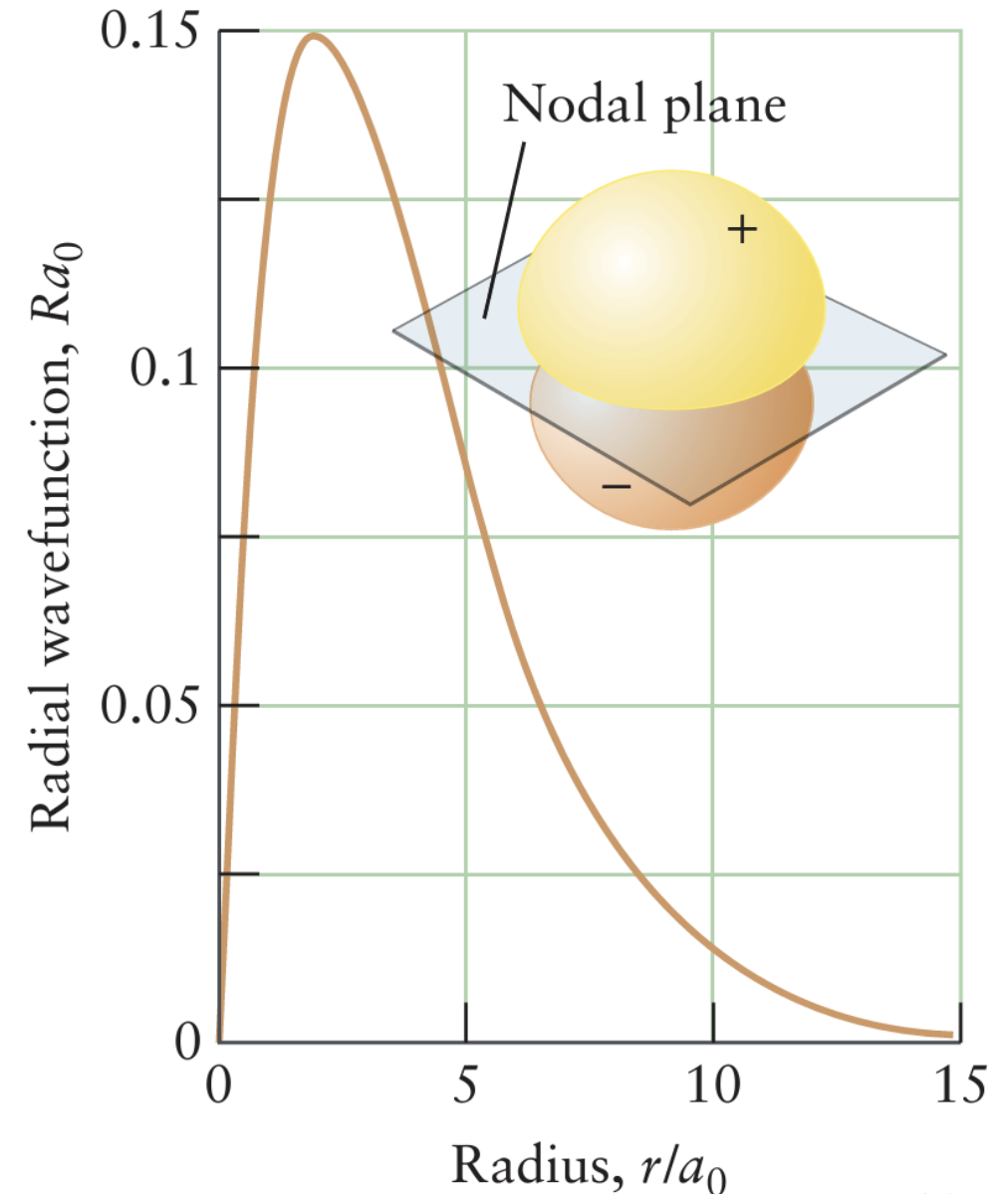


## 1D.4 La forme des orbitales

### Les plans nodaux

- Les deux lobes des orbitales p sont séparés par un **plan nodal**, qui traverse le noyau,  $\psi = 0$ . La fonction d'onde change de signe **lorsqu'elle passe à travers ce plan**.
- Aussi appeler **nœuds angulaires** car ils apparaissent lorsque la fonction d'onde angulaire prend la valeur de zéro.
- Un électron dans une orbitale p **ne se trouvera jamais à la position du noyau** car la fonction d'onde vaut zéro.
- Les électrons dans les orbitales p ont un moment angulaire non-nul, ce qui les 'pousse' loin du noyau.

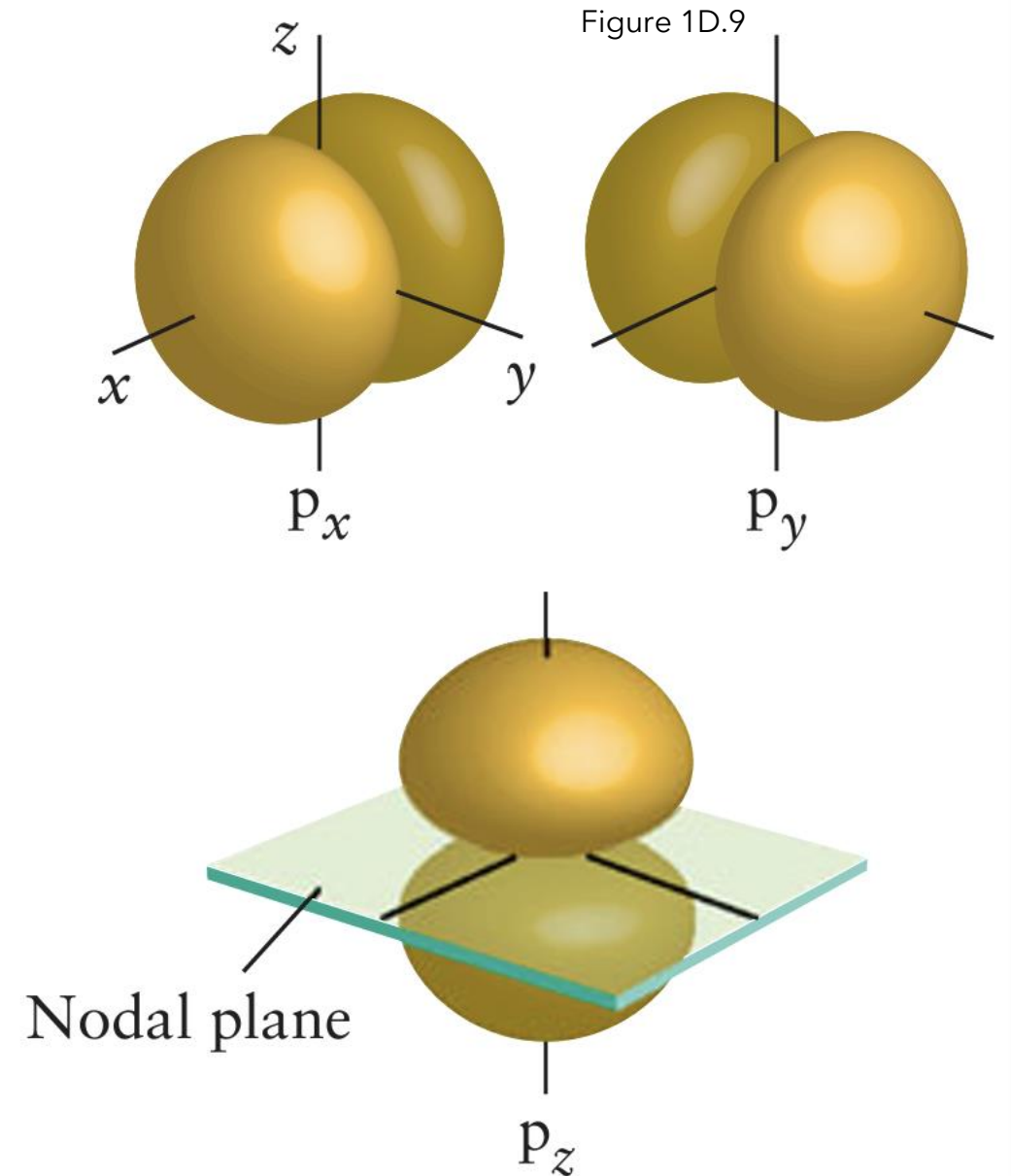
Figure 1D.8



## 1D.4 La forme des orbitales

### les orbitales p

- Trois orbitales p dans chaque sous-couche électronique avec  $l = 1$
- Les nombres quantiques  $m_l = +1, 0, -1$
- Les chimistes les identifient souvent par l'axe le long duquel elle s'étende: orbitales- $p_x$ ,  $-p_y$ ,  $-p_z$
- Orbitale- $p_z$  a  $m_l = 0$
- Orbitale- $p_x$ ,  $-p_y$  ont  $m_l = \pm 1$



## 1D.4 La forme des orbitales

### Orbitales-d

- Sous-couche  $l = 2$  contient **cinq orbitale-d**
- Chaque orbitale-d possède 4 lobes, sauf  $d_{z^2}$

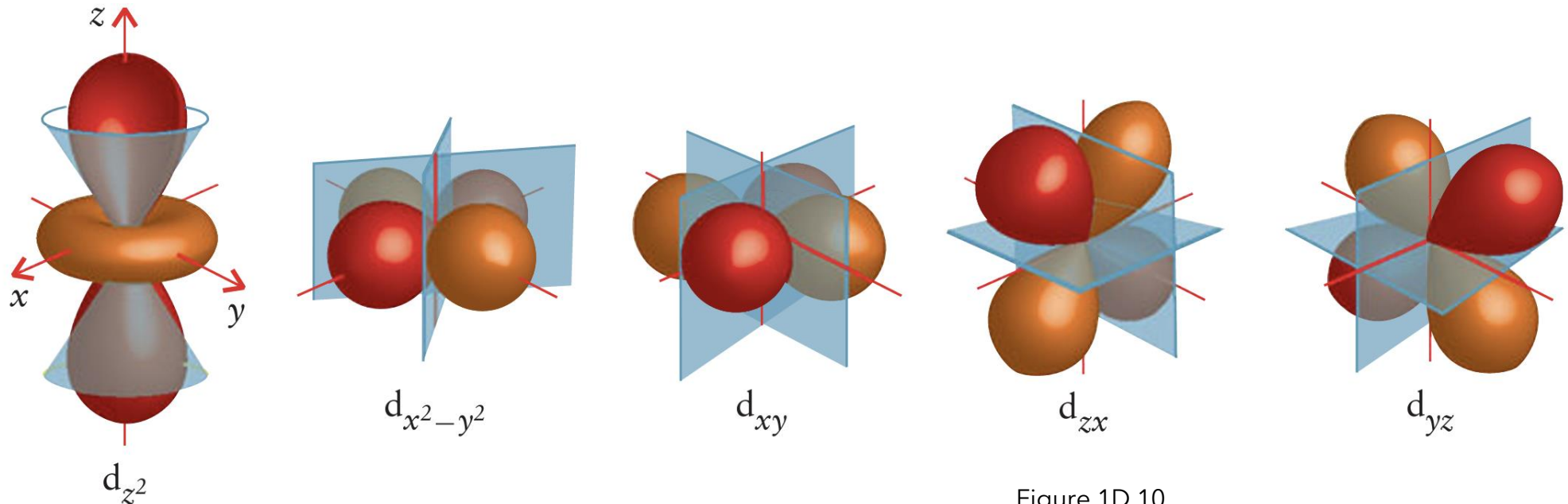


Figure 1D.10

## 1D.4 La forme des orbitales

### Orbitales-f

- Sous-couche  $l = 3$  contient **sept orbitales-f**.
- Forme plus **complexe**.
- Le détail des différentes formes ne sera pas discuté dans ce cours.
- Leur existence est importante pour **la compréhension du tableau périodique**, la présence des lanthanides et actinides et les propriétés des éléments du bloque d.

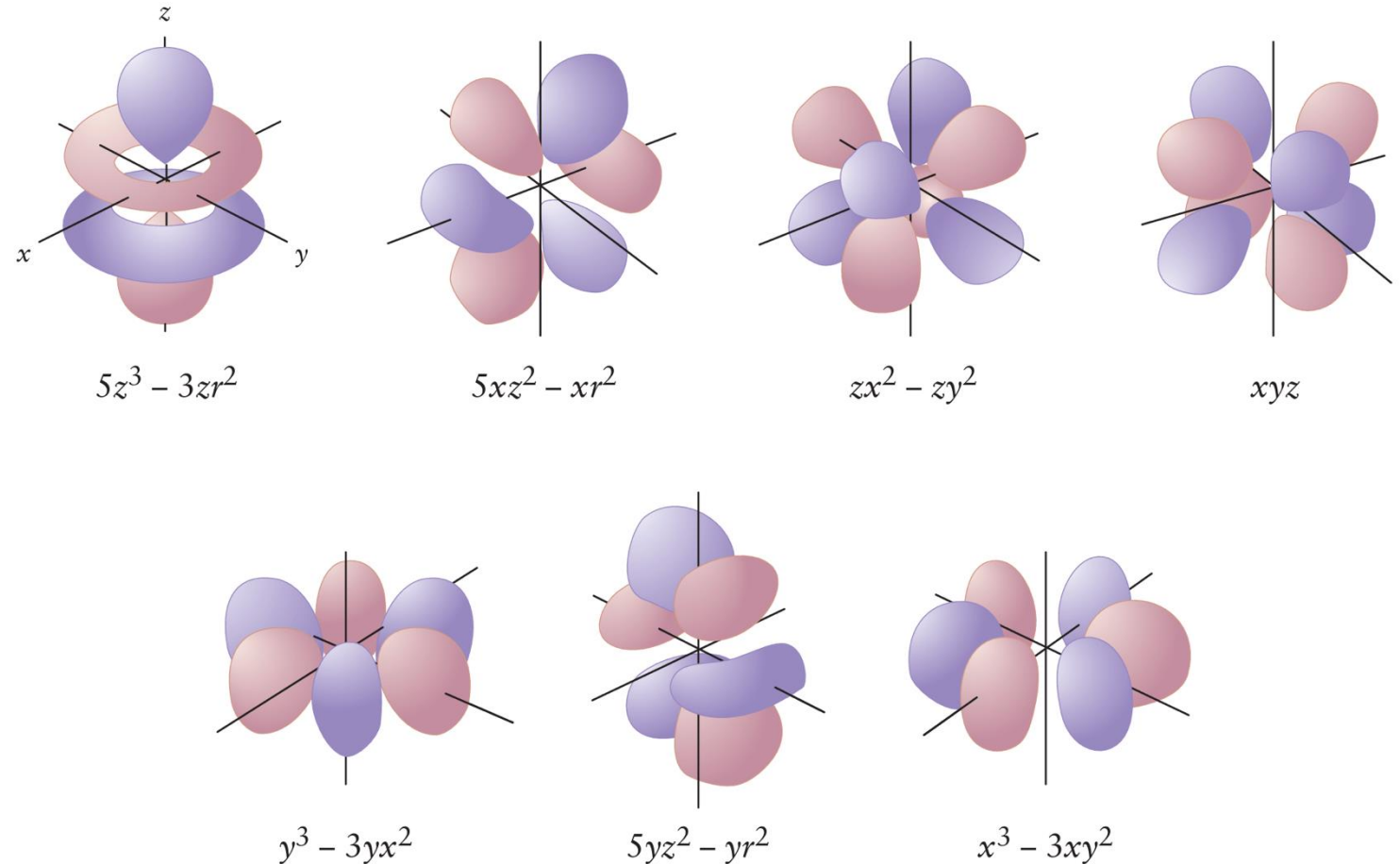


Figure 1D.11

## 1D.4 La forme des orbitales

### En bref

La forme d'une orbitale atomique dépend des nombres quantiques qui la caractérise et peut être représenté par une boundary surface. La fonction de distribution radiale représente la probabilité de trouver un électron à une certaine distance du noyau peut importe son moment angulaire.