

### 3. La structure électronique des atomes

#### Questions fondamentales du chapitre 3

Quels sont les emplacements occupés par les électrons autour du noyau ?

Comment les électrons sont-ils distribués ?

Quelles sont leurs énergies ?

Comment expliquer l'échelle des niveaux d'énergie suggérée par la spectroscopie ?

*L'équation de Schrödinger répond à ces questions.*

### Littérature du Chapitre III

#### **Chapitre 1: Atomes, Le Monde Quantique**

*L'atome d'hydrogène*

*1.8 Le nombre quantique principal*

*1.9 Les orbitales atomiques*

*1.10 Le spin de l'électron*

*1.11 La structure électronique de l'hydrogène*

*1.12 Energies des orbitales*

*1.13 Le principe de construction*

*Matériel supplémentaire: Atkins, Chimie Physique, Chapitres 11-13*

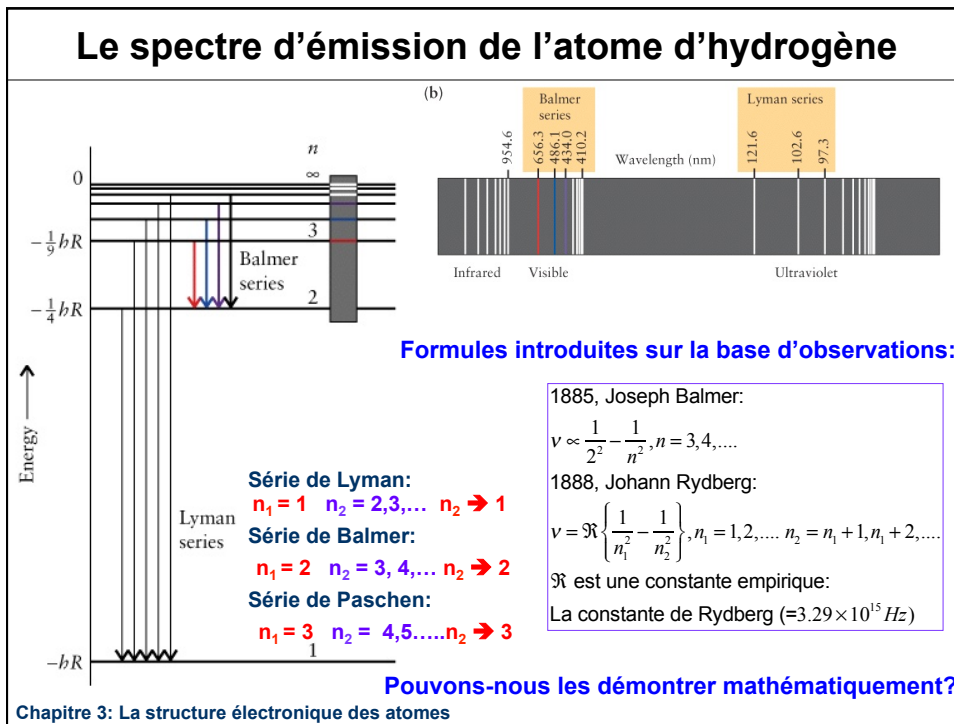
## Littérature du Chapitre III

*Atkins and Jones: Chemical Principles, the Quest for Insight*

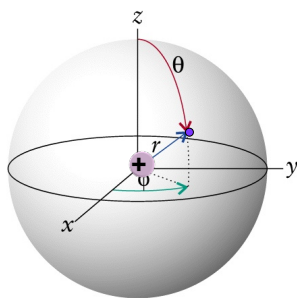
- 1.7 The Principal Quantum Number
- 1.8 Atomic Orbitals
- 1.9 Electron Spin
- 1.10 The Electronic Structure of Hydrogen
- 1.11 Orbital Energies
- 1.12 The Building-Up Principle
- 1.13 Electronic Structure and the Periodic Table

**l'atome d'hydrogène**

## Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène



## Le cas le plus simple: l'atome d'hydrogène



Quels sont les états (les fonctions d'ondes  $\Psi_i$  et les énergies associées  $E_i$ ) possibles pour un électron de l'atome d'hydrogène?

L'électron subit le champ électrique du noyau.  
 L'énergie totale classique de l'électron est:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

L'Hamiltonien correspondant :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

En unités atomiques:  
 $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

↑  
 Operateur d'énergie cinétique  
 ↑  
 Coulomb Potential

$\Psi_i, E_i$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

L'équation de Schrödinger

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Le cas le plus simple: l'atome d'hydrogène

**Rappel:** Tout ce que l'on veut savoir sur les électrons peut être extrait de leur fonction d'onde. Pour trouver la fonction d'onde, il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \longrightarrow \hat{H}\Psi = E\Psi \longrightarrow \Psi_i, E_i$$

Comment résoudre l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène?

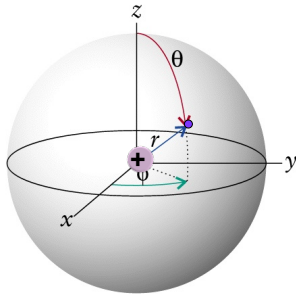
Il y a très peu de problèmes en mécanique quantique pour lesquels une solution analytique existe. Pour les systèmes avec plus de deux électrons, il faut utiliser des ordinateurs afin de trouver des solutions numériques.

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## L'atome d'hydrogène: le cheminement

- 1) Résoudre l'équation de Schrödinger en séparant les parties radiales et angulaires de la fonction d'onde.
- 2) Les deux équations sont compliquées mais peuvent être résolues analytiquement (pour un système à un électron).
- 3) Obtention des fonctions d'onde (dits *états propres*) et des énergies de l'électron qui y sont associées (i.e., *valeurs propres*).
  - Fonctions d'ondes radiales = **Où peut se trouver l'électron en fonction de sa distance par rapport au noyau?**
  - Fonctions d'onde angulaires = **Où peut-on trouver l'électron en fonction de la direction (donnée par les angles  $\theta$  et  $\phi$ )**
  - Energie = **quelles sont les valeurs des niveaux énergies associées aux fonction d'ondes monoélectronique (i.e. orbitales).**

## Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène



Au lieu d'utiliser des coordonnées cartésiennes pour décrire la fonction d'onde de l'électron de l'atome d'hydrogène  $(x,y,z)$ , il est plus adéquat d'utiliser des coordonnées sphériques  $(r,\theta,\phi)$ :  $r$ : rayon,  $\theta$ : l'azimutal,  $\phi$ : colatitudinal

**Séparation des variables:**

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \underbrace{P_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)}_{Y_{l,m}(\theta,\phi)}$$

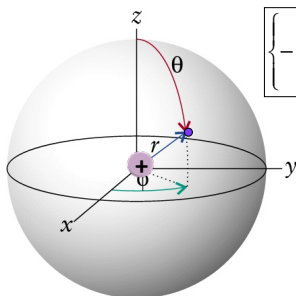
$R_{n,l}(r)$  fonction d'onde radiale

$P_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$ : fonctions d'onde angulaires

Si l'on résout l'équation de Schrödinger en détails, il se trouve que **3 nombres quantiques** sont nécessaires à la caractérisation de la fonction d'onde:

$n$	$l$	$m$
nombre quantique principal (nombres: 1,2,3..)	nombre quantique azimutal (lettres: s,p,d.. ou nombres 0,1,2,..)	nombre quantique magnétique

## Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène



$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{dx^2} + \frac{\partial^2}{dy^2} + \frac{\partial^2}{dz^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right\} \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

**Séparation des variables:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Relations entre coordonnées cartésiennes et sphériques:

$$z = r \cos \theta; \quad x = r \sin \theta \cos \phi; \quad y = r \sin \theta \sin \phi; \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Pour les détails mathématiques de la transformation (facultatif):

<http://planetmath.org/?method=12h&from=collab&id=76&op=getobj>

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

Considérons maintenant chacune des fonctions d'onde séparément

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) P_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

Couches (taille)	sous-couches (la forme)	Orbitales (l'orientation)	
$n = 3$	$l = 2$ d	+2 +1 0 -1 -2 3d	4f +3 +2 +1 0 -1 -2 -3
	$l = 1$ p	+1 0 -1 3p	4d +2 +1 0 -1 -2
	$l = 0$ s	0 3s	4p +1 0 -1
$n = 2$	$l = 1$ p	+1 0 -1 2p	4s 0
	$l = 0$ s	0 2s	16
$n = 1$	$l = 0$ s	0 1s	
$n$	$l$	$m_l$	

**Orbitale:** la fonction d'onde d'un seul électron

## La fonction d'onde radiale de l'atome d'hydrogène

## L'équation de Schrödinger: la partie radiale

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right\} R_{nl}(r) = ER_{nl}(r)$$

L'équation de Schrödinger radiale par séparation des variables.

Solutions:

$$R_{nl}(r) \sim L_{n+1}^{2l+1}(r)^l e^{-\alpha r}$$

$L$ : polynôme de Laguerre

$$\alpha = Z/na_0$$

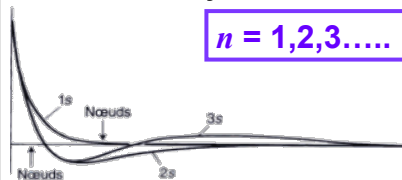
$Z$ =numéro atomique

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}$$

rayon de Bohr = 52.9 pm

Il y a seulement des solutions si:

$n = 1, 2, 3, \dots$  Apparition du nombre quantique principal  $n$



La partie radiale détermine l'énergie:

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

$$E_0 = 1\text{Ry} = 13.6\text{eV} = 0.5 \text{ a.u.}$$

Ry: Rydberg

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

1s	$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$	partie radiale
2s	$\psi = -\frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	
2p	$\psi = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} r e^{-r/2a_0} \begin{cases} \cos \theta & (2p_z) \\ \sin \theta \cos \phi & (2p_x) \\ \sin \theta \sin \phi & (2p_y) \end{cases}$	
3s	$\psi = \frac{1}{9} \left(\frac{1}{3\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	
3p	$\psi = -\frac{2}{27} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{3a_0}\right) r e^{-r/3a_0} \begin{cases} \cos \theta & (3p_z) \\ \sin \theta \cos \phi & (3p_x) \\ \sin \theta \sin \phi & (3p_y) \end{cases}$	
3d	$\psi = \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a_0^3}\right)^{1/2} r^2 e^{-r/3a_0} \begin{cases} (3 \cos^2 \theta - 1) & (3d_z) \\ 2\sqrt{3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi & (3d_{zx}) \\ 2\sqrt{3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi & (3d_{yz}) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta \cos 2\phi & (3d_{x^2-y^2}) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta \sin 2\phi & (3d_{xy}) \end{cases}$	

Note: In each case,  $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$ , or close to 52.9 pm.

## Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

Formule générale

partie radiale

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} e^{-\frac{r}{na_0}} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)$$

Pour  $n=1, l=0$

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

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

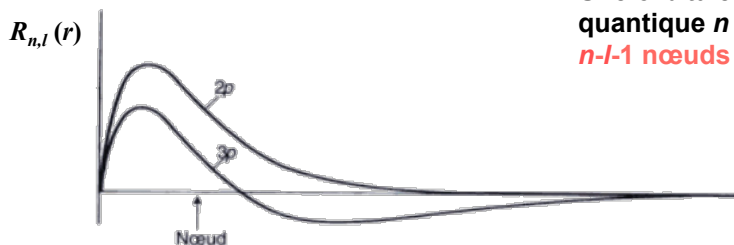
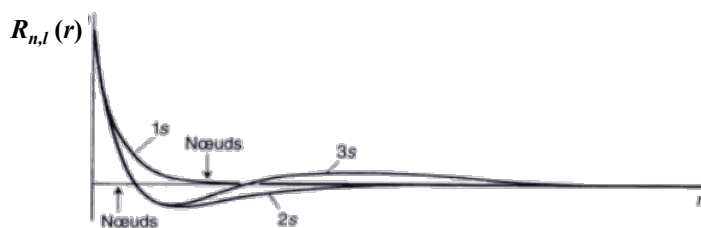
rayon de Bohr = 52.9 pm

Pour  $n=2, l=1$

$$\psi(r, \theta, \phi) = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \overbrace{\sin\theta \cos\phi}^{Y(\theta, \phi)} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{1}{a_0^{5/2}} \overbrace{r e^{-r/2a_0}}^{R(r)}$$

## Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$

La fonction d'onde radiale  $R_{n,l}(r)$  nous informe de où se trouve l'électron en fonction de la distance du noyau?



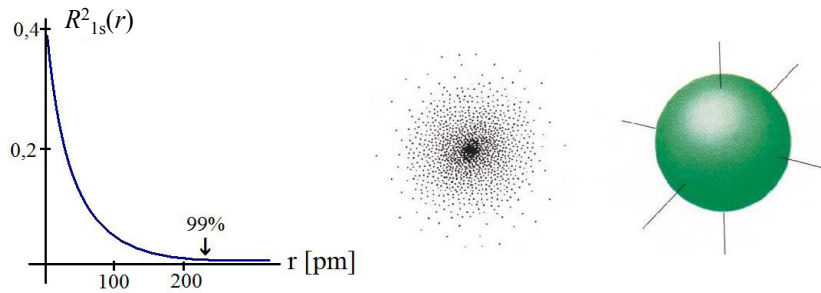
Une orbitale de nombre quantique  $n$  et  $l$  possède  $n-l-1$  nœuds radiaux.

Chapitre 3: La structure électronique des atomes



## Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$

Où se trouve l'électron en fonction de la distance du noyau?  
le carré de la fonction radiale  $R^2(r)$



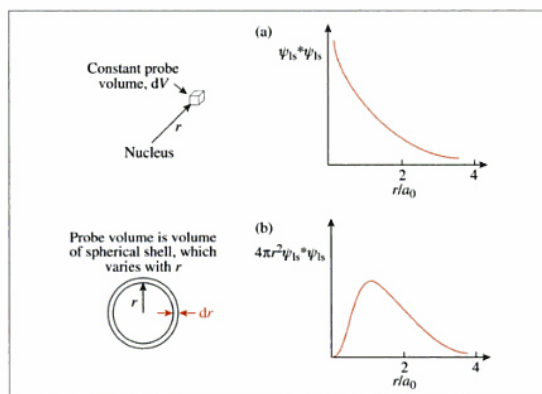
Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$

Où se trouve l'électron en fonction de la distance du noyau?

Deux manières de considérer la probabilité de trouver un électron à différentes distances du noyau:

- 1) Le carré de la fonction radiale  $R^2(r)$
- 2) La distribution de probabilité radiale  $4\pi r^2 R^2(r)$



Chapitre 3: La structure électronique des atomes

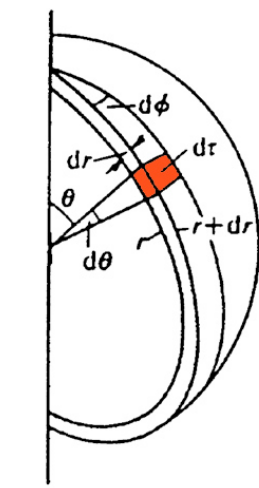
## Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$

Où se trouve l'électron en fonction de la distance du noyau?

1) La distribution de probabilité radiale  $4\pi r^2 R^2(r)$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$dV = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta r^2 dr = 4\pi r^2 dr$$



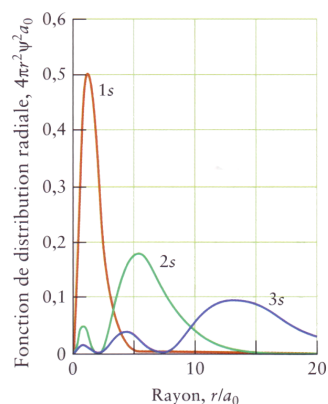
Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$

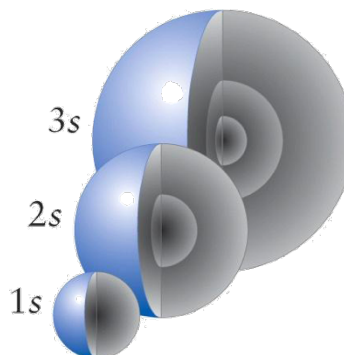
Où se trouve l'électron en fonction de la distance du noyau?

la distribution de probabilité radiale  $4\pi r^2 R^2(r)$

- Toutes les orbitales (s comprises) ont une distribution de probabilité nulle au noyau car  $r=0$ .
- Le terme  $r^2$  domine pour petites valeurs de  $r$  ; le terme  $e^{-r}$  domine pour les grandes valeurs de  $r$ .



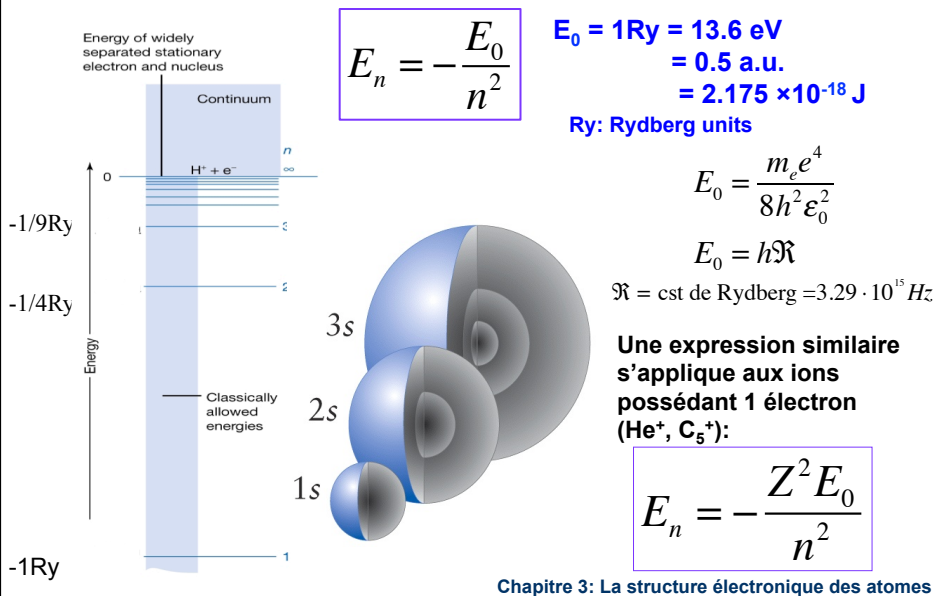
Le rayon probable augmente avec  $n$



Chapitre 3: La structure électronique des atomes

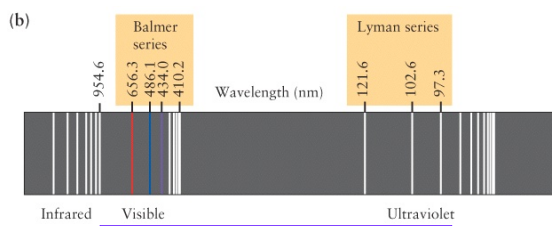
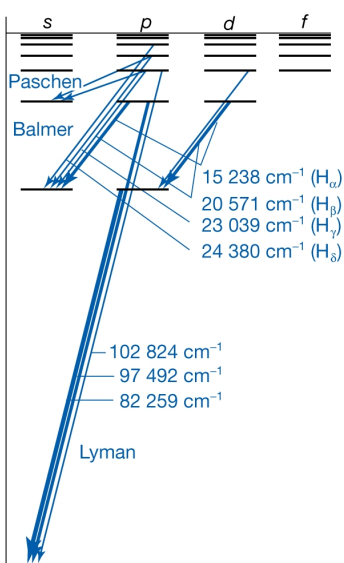
## Les niveaux d'énergie

La partie radiale détermine l'énergie de l'atome d'hydrogène :



## Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Nous pouvons maintenant expliquer l'origine des raies du spectre atomique de l'hydrogène.



$$-\Delta E = h\nu = E_0 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Série de Lyman:

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

Série de Balmer:

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

Série de Paschen:

$$n_1 = 3 \quad n_2 = 4, 5, \dots \quad n_2 \rightarrow 3$$

## Quiz I

- 1) Quelle est l'énergie d'ionisation d'un électron dans l'atome d'hydrogène?  
A) infinie  
B) +13.6 eV  
C) -13.6 eV
- 2) Pour l'électron dans l'atome d'hydrogène: quelle est l'énergie de l'état excité le plus bas (i.e. du premier état excité)?  
A) - 13.6 eV  
B) 0.5 x -13.6 eV  
C) 0.25 x - 13.6 eV
- 3) Quelle est la fréquence de lumière nécessaire pour exciter un électron de l'état fondamental au premier état excité?

**Solution:**

L'état fondamental:  $n = 1$       premier état excité:  $n = 2$

La différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est:

$$\Delta E = E_{n=2} - E_{n=1} = -13.6 \text{ eV} \left( \frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3}{4} * 13.6 \text{ eV} = 0.75 * 13.6 * 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Ceci correspond à la fréquence  $\nu = E/h = 2.47 \times 10^{15} \text{ Hz}$

Les fonctions d'onde angulaires de l'atome d'hydrogène

### Les fonctions d'onde angulaires $Y_{l,m}(\theta,\phi) = P_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$

Les fonctions d'onde d'un électron de l'atome d'hydrogène ne possèdent pas toutes une symétrie sphérique. Où peut-on trouver l'électron en fonction de la direction (donnée par les angles  $\theta$  et  $\phi$ )?

La partie angulaire de la fonction d'onde répond à cette question.

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

### Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

1s	$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$	partie radiale partie angulaire constante de normalisation
2s	$\psi = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	
2p	$\psi = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^5}\right)^{1/2} r e^{-r/2a_0} \begin{cases} \cos \theta & (2p_z) \\ \sin \theta \cos \phi & (2p_x) \\ \sin \theta \sin \phi & (2p_y) \end{cases}$	
3s	$\psi = \frac{1}{9} \left(\frac{1}{3\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	
3p	$\psi = -\frac{2}{27} \left(\frac{1}{2\pi a_0^5}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{3a_0}\right) r e^{-r/3a_0} \begin{cases} \cos \theta & (3p_z) \\ \sin \theta \cos \phi & (3p_x) \\ \sin \theta \sin \phi & (3p_y) \end{cases}$	
3d	$\psi = \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a_0^5}\right)^{1/2} r^2 e^{-r/3a_0} \begin{cases} (3 \cos^2 \theta - 1) & (3d_z) \\ 2\sqrt{3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi & (3d_{zx}) \\ 2\sqrt{3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi & (3d_{yz}) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta \cos 2\phi & (3d_{x^2-y^2}) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta \sin 2\phi & (3d_{xy}) \end{cases}$	

Note: In each case,  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ , or close to 52.9 pm.

## L'équation de Schrödinger angulaire

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right\} \Omega(\theta, \phi) = E \Omega(\theta, \phi)$$

équation de Schrödinger angulaire (pour  $r$  constant)

$$\Omega(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Solutions:  
harmoniques sphériques

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\Theta_{lm} \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$P_l$ : fonctions de Legendre associées

Les solutions n'existent que pour:  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

$l$  détermine le moment angulaire  $L$  de l'électron:

$$L = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$$

$m = -l, -l+1, \dots, l$  ( $2l+1$ ) valeurs de  $m$

$m$  détermine la projection  $L_z$  du moment angulaire sur l'axe  $z$   $L_z = m\hbar$

## Les fonctions d'ondes angulaires

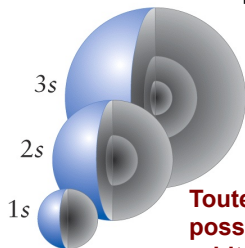
Le nombre quantique azimutal,  $l$ , détermine la forme de l'orbitale (orbitale=fonction d'onde d'un seul électron)

**Exemples:**

**Orbitales  $s$  (sphérique)**  
 $l = 0$

$m = 0$  une seule possibilité

ci-dessous orbitales  $s$  pour  $n=1, 2, 3$



Toute les couches possèdent une orbitale  $s$  ( $l=0$ ).

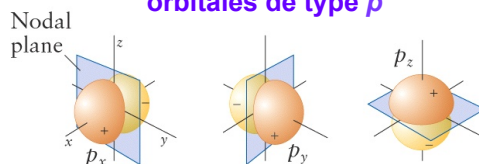
**Orbitales  $p$  (polaire)**  
 $l = 1$

Seulement à partir de  $n = 2$

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

$m = -1, 0, 1$  =  $2l+1$  orientations (valeurs de  $m$ ) possibles

3 orientations pour les orbitales de type  $p$

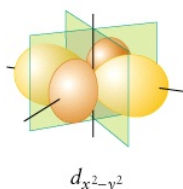
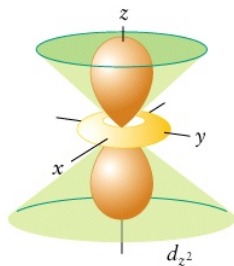


Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'ondes angulaires

Orbitales  $d$   
 $l = 2$

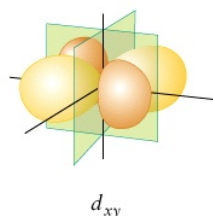
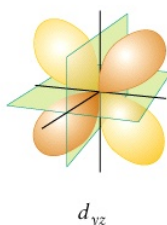
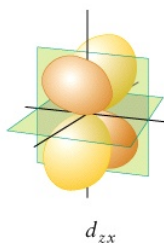
Seulement à partir de  $n=3$  !



= $2l+1$  valeurs de  $m$  possibles

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

5 orbitales de type  $d$

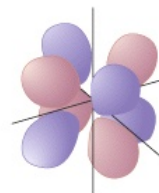
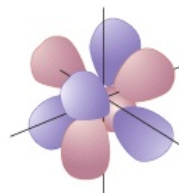
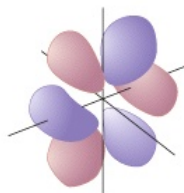
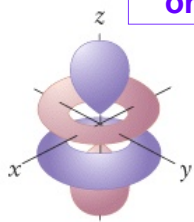


Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Les fonctions d'ondes angulaires

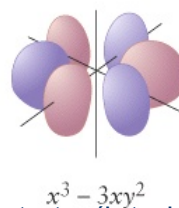
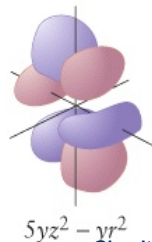
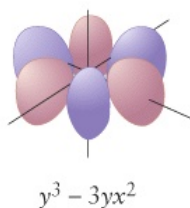
orbitales  $f$ ,  $l = 3$

$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$



Seulement à partir de  $n=4$  !

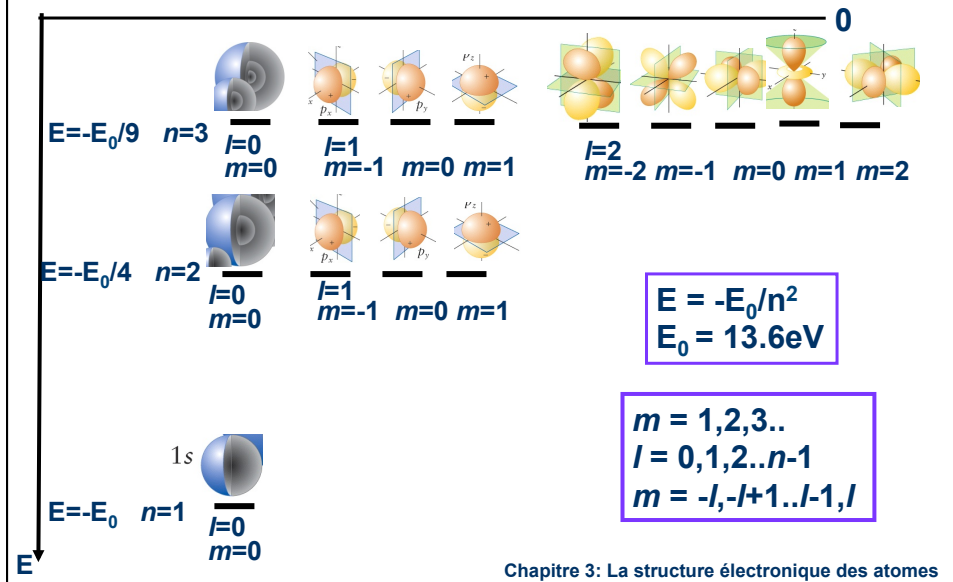
7 orbitales de type  $f$



Chapitre 3: La structure électronique des atomes

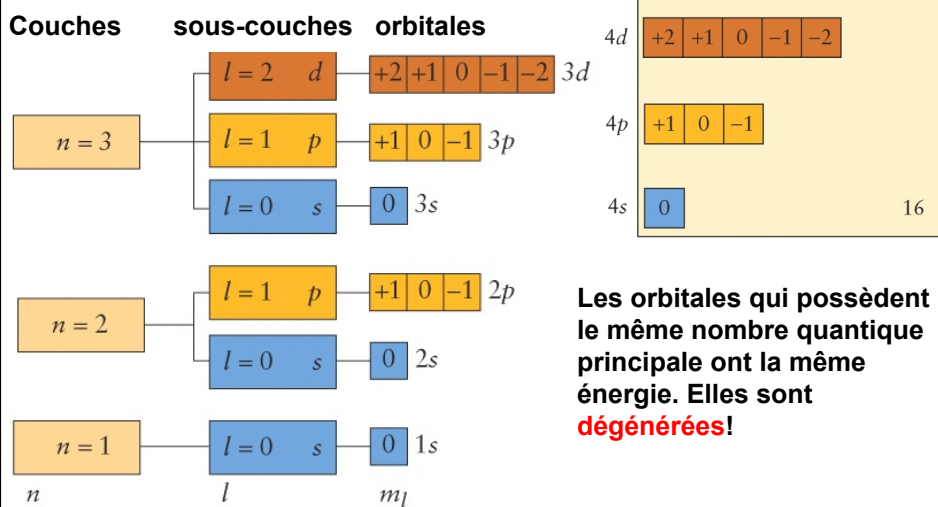
## Résumé: la structure électronique de l'atome d'hydrogène

### Les valeurs d'énergie et orbitales possibles:



## L'atome d'hydrogène

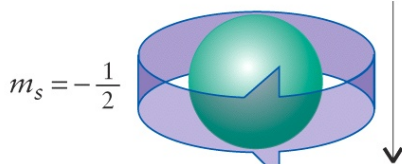
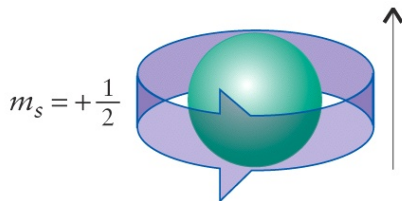
$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$





## Un 4<sup>ème</sup> nombre quantique: le spin

$$\Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\phi,\zeta) = R_{n,l}(r)Y_{m,l}(\theta,\phi)S_{m_s}(\zeta)$$



Les deux états de spin de l'électron peuvent être représentés par une rotation dans le sens (inverse) des aiguilles d'une montre.

**S: fonction d'onde du spin**

**2 états possibles:**  
 $m_s = \frac{1}{2} (\alpha, \uparrow)$  ,  $-\frac{1}{2} (\beta, \downarrow)$

**Principe de Pauli:**

**2 électrons ne peuvent pas avoir 4 nombres quantiques  $(n, l, m, m_s)$  identiques**

Chapitre 3: La structure électronique des atomes

## Quiz II

- 1) Les trois nombres quantiques de l'électron de l'atome d'hydrogène dans un certain état sont  $n=3$ ,  $l=2$  et  $m=-1$ . Dans quel type d'orbital l'électron se trouve-t-il?
- 2) Combien d'orbitales comporte la sous-couche de l'exercice 1)  
A) 3  
B) 5  
C) 1
- 3) Combien de surfaces nodales (radiales et angulaires) possède une orbital  $3p$ ?