

CHAPITRE 2 : ÉLÉMENTS DE PHYSIQUE QUANTIQUE. ORBITALES ATOMIQUES DES SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES

Prérequis de cours :

Equation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes et ses solutions : fonctions d'onde (orbitales atomiques, OA) et énergies en fonction du nombre quantique principal n .

Nombres quantiques orbitaux n, l, m ; nombre quantique de spin m_s .

Expression de l'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Dégénérescence d'un niveau d'énergie.

Forme mathématique générale des orbitales atomiques : partie radiale, partie angulaire et leur dépendance aux nombres quantiques n, l, m .

Représentations des orbitales atomiques : amplitude, densité, fonction radiale, diagramme polaire, courbes d'isoamplitude et courbes d'isodensité.

Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :

- 1) a) Définir les coordonnées sphériques r, θ, φ . (Faire un schéma).
- b) Donner l'expression des coordonnées cartésiennes x, y, z en fonction des coordonnées sphériques (r, θ, φ).
- 2) Donner l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en précisant le nom des différentes grandeurs qui y interviennent. L'appliquer au cas d'un atome de H ou d'un ion hydrogénoïde (Z) (*i.e.* expliciter V).
- 3) a) Donner le nom et l'intervalle de variation des nombres quantiques n, l, m .
- b) Que signifie « dégénérescence d'un niveau d'énergie »?
- c) Donner la formule de la dégénérescence orbitale g_n d'un niveau d'énergie associé au nombre quantique n .
- 4) 5) 6) Remplir les tableaux suivants :

Fonction	Nom
$\psi(r, \theta, \varphi)$de probabilité
$ \psi(r, \theta, \varphi) ^2$de probabilité
$R_{nl}(r)$	partie..... de l'orbitale atomique
$Y_l^m(\theta, \varphi)$	partie..... de l'orbitale atomique, nommée mathématiquement.....
$r^2 R_{nl}(r)^2$	densité de

1	0	1	2	3
notation				

OA	n	l	m	énergie (eV)
1s				
2s				
2p ₁				
2p ₀				
2p ₋₁				

1. NOMBRES QUANTIQUES ASSOCIÉS AUX ORBITALES ATOMIQUES (OA)

1. On considère un atome d'hydrogène dans un état d'énergie $E = -1,51$ eV.
 - a. Combien d'orbitales atomiques sont associées à ce niveau ?
 - b. Ce niveau est-il dégénéré ? Citer deux autres niveaux, l'un dégénéré, l'autre non.
2. Donner, lorsqu'ils sont définis, les nombres quantiques associés aux orbitales atomiques suivantes :

$$\psi_a(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right) \sin \theta \exp(-i\varphi) \quad \psi_b(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

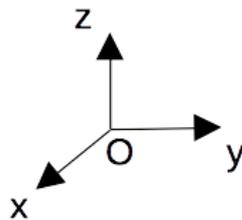
$$\psi_c(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right) \sin \theta \cos \varphi$$

3. Donner l'énergie associée aux trois orbitales ci-dessus.
4. Retrouver l'expression mathématique de l'orbitale réelle $2p_z$. Donner son énergie associée.

2. FORMES ET SYMETRIES DES ORBITALES ATOMIQUES RÉELLES

Si nécessaire, vous pouvez travailler la feuille d'exercices « coordonnées sphériques » disponible sous WIMS.

1. Soit le repère orthonormé (Oxyz) où O est la position du noyau de l'hydrogéoïde.



On considère l'expression mathématique des orbitales atomiques 1s, 2s et 3s d'un hydrogéoïde de numéro atomique Z .

avec :

$$\psi_{ns}(r, \theta, \phi) = R_{n,0} Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \exp\left(\frac{-Zr}{a_0}\right)$$

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$R_{2,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{8a_0^3}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{3,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{27a_0^3}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(\frac{-Zr}{3a_0}\right)$$

- a. Quelle est la symétrie des orbitales s par rapport à O ?
- b. Quelles sont les symétries des orbitales s par rapport aux axes Ox, Oy et Oz ?
- c. Quelles sont les symétries des orbitales s par rapport aux plans xOy, xOz et yOz ?
- d. Dessiner la représentation conventionnelle des orbitales ns, où n est le nombre quantique principal.
- e. Donner la surface nodale de l'orbitale 2s.

2. Soit l'expression mathématique de l'orbitale atomique $2p_z$ d'un hydrogéoïde de numéro atomique Z :

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = R_{2,1} Y_1^0(\theta, \phi) \quad \text{avec :} \quad R_{2,1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Z^5}{a_0^5}} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \quad Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

- Quelle est la symétrie de l'orbitale $2p_z$ par rapport à O ?
- Quelles sont les symétries de l'orbitale $2p_z$ par rapport aux axes Ox, Oy et Oz ?
- Quelles sont les symétries de l'orbitale $2p_z$ par rapport aux plans xOy, xOz et yOz ?
- Déterminer les points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron est maximale.
- Déterminer la surface nodale de cette orbitale.
- Dessiner la représentation conventionnelle de l'orbitale $2p_z$.
- Dessiner les représentations conventionnelles des orbitales $2p_x$ et $2p_y$.
- En déduire les symétries des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ par rapport à O, par rapport aux axes Ox, Oy et Oz, et par rapport aux plans xOy, xOz et yOz.
- Donner, pour chaque orbitale, les points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron est maximale ainsi que leur surface nodale.
- Dessiner la représentation conventionnelle de l'orbitale $3p_z$.

3. EXTENSION SPATIALE DES ORBITALES ; DENSITÉ RADIALE $D_r(R)$: CAS DES ORBITALES S

- Donner l'expression de l'orbitale 1s de l'atome H, de l'ion He^+ puis de l'ion Li^{++} . Quelle est l'énergie de chacune de ces orbitales ?
- Donner l'expression de la densité de probabilité de présence de l'électron d'un hydrogéoïde dans son état fondamental.
- L'expression mathématique de la *densité de probabilité radiale*, qu'on notera $D_r(r)$, est :

$$D_r(r) = \frac{dP_r(r)}{dr} = r^2 R_{nl}(r)^2$$

$R_{n,l}(r)$ est la partie radiale de l'orbitale atomique, soit $R_{n,0}(r)$ pour une orbitale ns.

- Que représente la densité de probabilité radiale ? Que représente le rayon le plus probable ?
 - Tracer, sur un même schéma, les densités de probabilité radiale pour les 3 systèmes H, He^+ et Li^{++} , pris dans leur état fondamental. En déduire le rayon le plus probable pour chaque système. Proposer une explication qualitative de l'évolution du rayon le plus probable en fonction de Z .
- Tracer, sur un même schéma, la densité de probabilité radiale d'un électron se trouvant dans l'orbitale atomique 1s, 2s ou 3s de l'hydrogène atomique. En déduire graphiquement les rayons les plus probables.
 - Comment évolue la forme de la densité de probabilité radiale en fonction de l'énergie de l'hydrogéoïde ?
 - Comment évolue le rayon le plus probable en fonction de l'énergie de l'orbitale ?
 - Que représente le rayon moyen d'une orbitale ?
 - On donne la formule approchée du rayon moyen d'une orbitale $\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{n(n+0,5)a_0}{Z}$. Comment évolue le rayon moyen en fonction de l'énergie de l'orbitale ?
 - Écrire l'intégrale représentant la probabilité $P_{1s}(R)$ de trouver l'électron 1s d'un système hydrogéoïde à l'intérieur d'une sphère de rayon R centrée sur le noyau.

Le calcul de cette intégrale donne :

$$P_{1s}(R) = K - 2e^{-\frac{2ZR}{a_0}} \left(\left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{2} \right)$$

où K est une constante. Déterminer K puis tracer la probabilité $P_{1s}(R)$ en fonction de R pour Z variant de 1 à 3.

8. Déterminer la valeur de r_{95} pour laquelle il existe une probabilité de 95% de trouver l'électron dans la sphère de rayon r_{95} . Comment évolue ce rayon en fonction de z ? Est-ce cohérent avec l'évolution du rayon le plus probable ?

4. UTILISATION DU SITE WEB « ORBITRON » ET FEUILLE DE TRAVAIL OA (MAISON) EN BONUS

La visualisation des orbitales atomiques est plus facile avec le site internet développé par le département de Chimie (Dr. Mark J. Winter) de l'université de Sheffield (Grande-Bretagne)

www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron

But : visualiser et comprendre la signification des différentes représentations des orbitales atomiques.

Énoncé du TD : se reporter à la feuille polycopiée qui sera distribuée en TD et sous forme numérique sur la plate-forme e-campus. Elle comporte des questions relatives aux OAs et à leurs représentations, dont les réponses sont à compléter. Les feuilles complétées, si rendues, donneront un petit bonus sur la note de CC TD.