# A.IIa - ATOME D'HYDROGÈNE

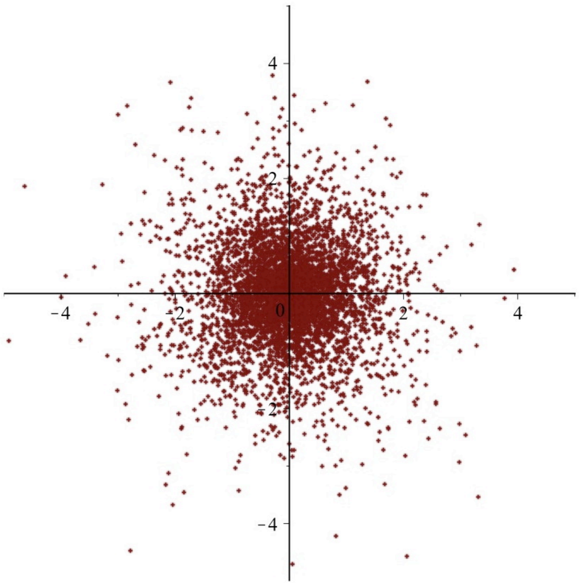
## 1. Allure des orbitales

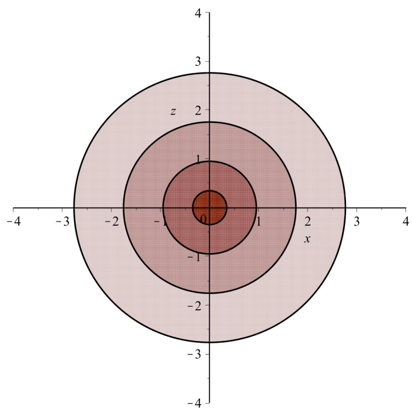
• D'une façon générale, les fonctions d'onde atomiques peuvent s'écrire sous la forme : $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\, Y(\theta, \phi)$.

• Pour l'orbitale 1s, celle occupée par l'électron dans l'état fondamental, on obtient :

$$R(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}}\, e^{-r/a_0} \quad ; \quad Y(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad ; \quad a_0 = \frac{\varepsilon_0\, h^2}{\pi m_e q_e^2} = 52{,}9 \text{ pm.}$$

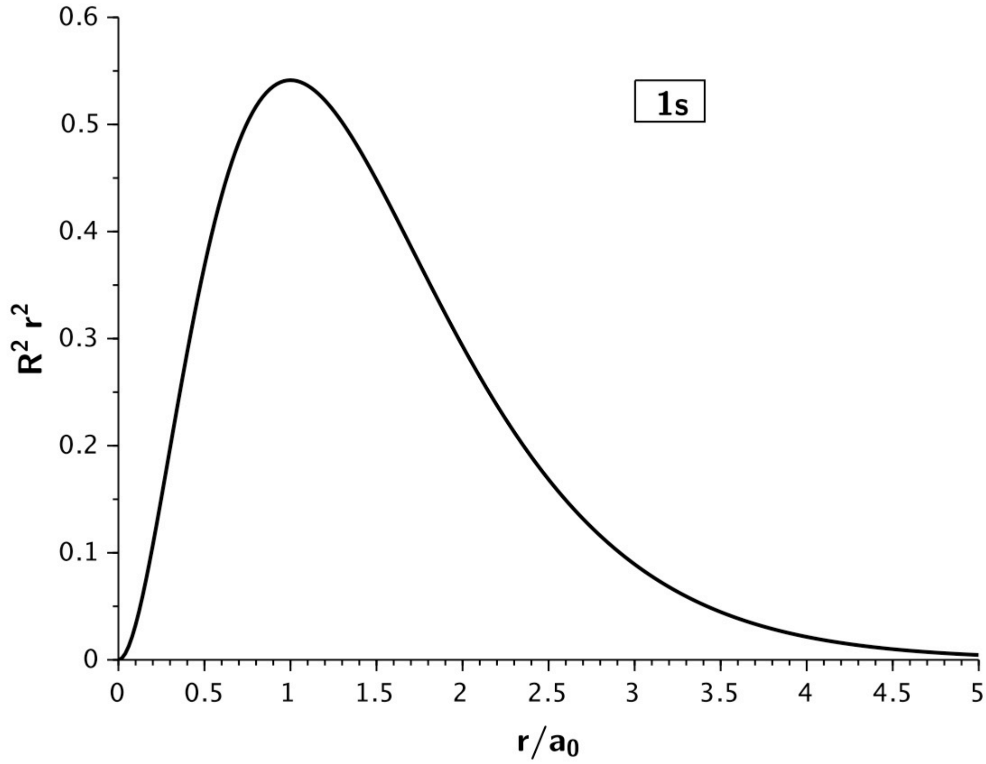
Cette orbitale possède la symétrie sphérique ; on peut la représenter par un "nuage" de points tirés au sort proportionnellement à la probabilité de présence, ou plus simplement par "hachure" de régions de probabilité de présence supérieure à des valeurs données :



• La densité de probabilité $|/|^2$ est maximum pour $r = 0$, mais le rayon le plus probable est $a_0$ car la densité de probabilité radiale (représentée ci-dessous) est définie par :

$$\boxed{\frac{dP(r)}{dr} = \int_\theta \int_\phi |\psi|^2 r^2 \sin(\theta)\, d\theta d\phi = R(r)^2\, r^2.}$$

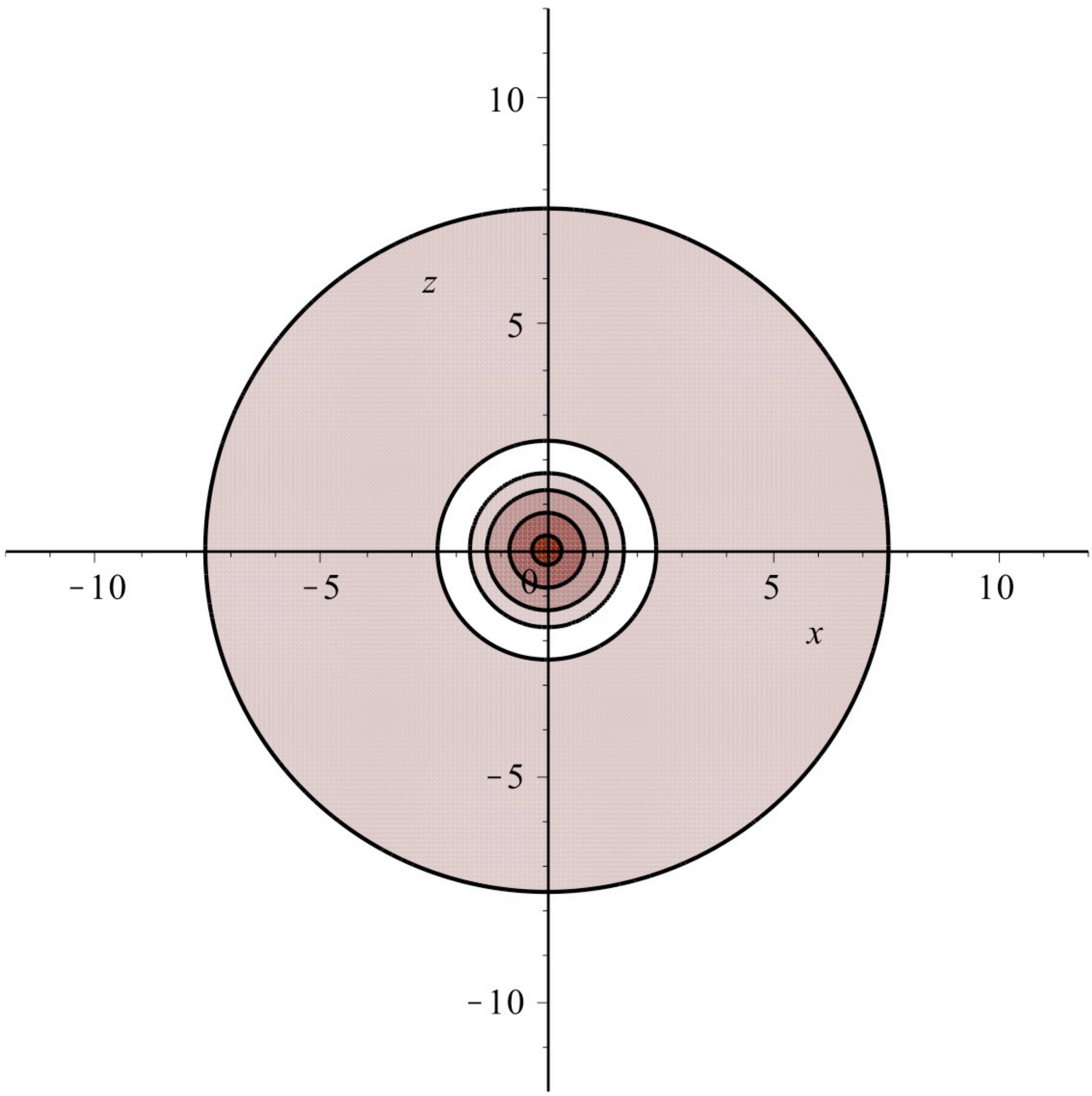


• Pour l'orbitale 2s, la fonction d'onde correspond à :

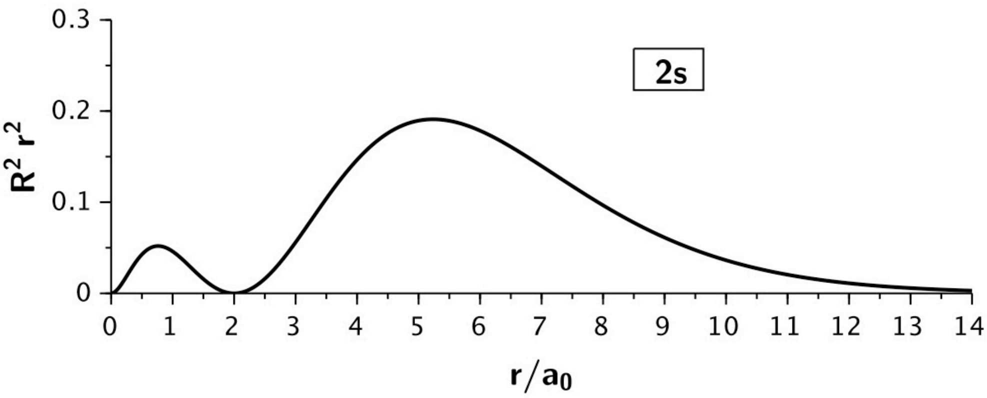
$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{2}\, a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad ;$$

$$Y(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad \text{(pour toutes les orbitales s).}$$

Cette orbitale possède la symétrie sphérique, mais avec deux zones concentriques ; on peut en donner la représentation suivante :



• La densité de probabilité radiale $\frac{dP(r)}{dr} = R(r)^2\, r^2$ a deux maximums pour $r = \left(3 \pm \sqrt{5}\right) a_0$ et s'annule pour $r = 2a_0$ :




◊ remarque : l'orbitale 2s est très étendue (électron peu lié), mais généralement inoccupée (de même que les suivantes), car la probabilité de transition au niveau 2 sous l'effet de l'agitation thermique est négligeable ; le "facteur de Boltzmann" $e^{-\Delta E/RT}$ avec $\Delta E = \frac{3}{4}|E_0|$ et $E_0 = -\frac{m_e q_e^2 q_p^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6$ eV donne à la température usuelle une probabilité $\approx 10^{-170}$ (par contre, la probabilité est $\approx 10^{-17}$ à 3000 K, non négligeable pour $\approx 10^{24}$ atomes par mole).

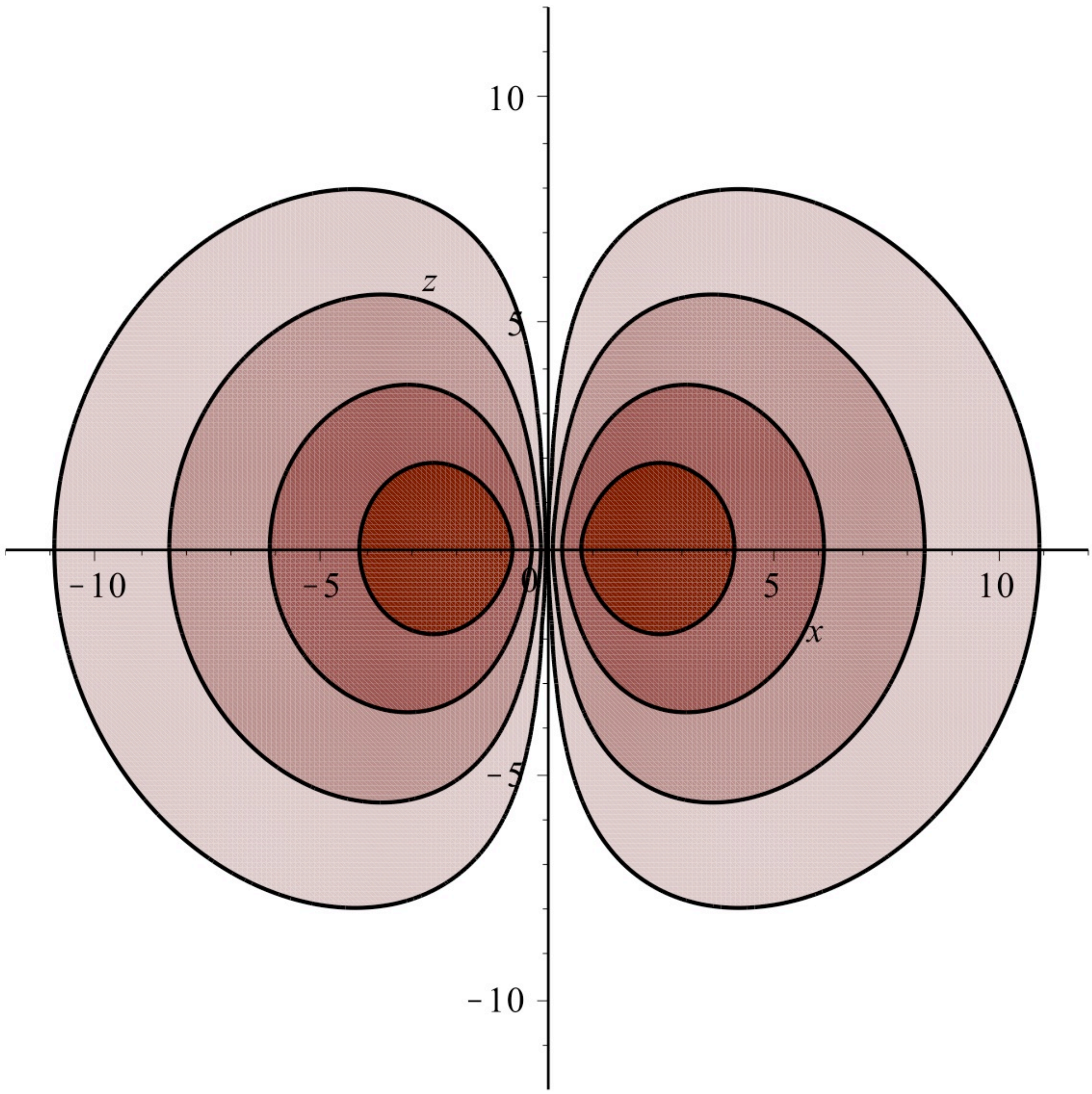
• Pour les orbitales 2p, les fonctions d'onde correspondent à :

$$R(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}\,a_0^{5/2}}\, r\, e^{-r/2a_0} \quad ;$$

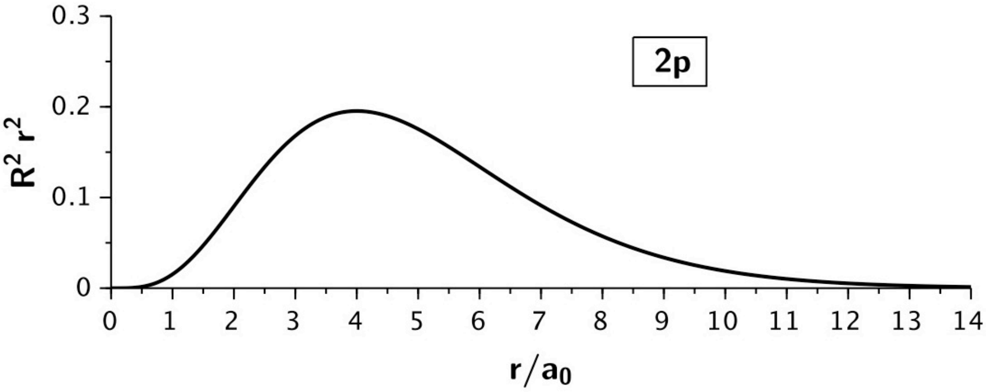
$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3\pi}{4}}\,\sin(\theta)\cos(\phi) \;\; ; \;\; \sqrt{\frac{3\pi}{4}}\,\sin(\theta)\sin(\phi) \;\; ; \;\; \sqrt{\frac{3\pi}{4}}\,\cos(\theta)$$

(pour toutes les orbitales respectivement $p_x$, $p_y$, $p_z$).

Ces orbitales ont une symétrie axiale, mais avec deux "lobes" ; on peut en donner la représentation suivante (pour $2p_x$ par exemple) :



• La densité de probabilité radiale $\frac{dP(r)}{dr} = R(r)^2\, r^2$ est maximum pour $r = 4a_0$ :




📖 *exercice n° I.*