

## Chapitre III : Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

### *Description des atomes par la mécanique quantique*

#### *Atomistique*

I-ASPECTS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE :	4
1- Dualité onde-corpuscules	4
a- Dispositif expérimental	4
b- Diffraction d'un faisceau d'électrons	5
c- Relation de De Broglie	5
2- Spectre d'émission ou d'absorption des atomes : obtention d'une série de raies discrètes d'émission ou d'absorption	6
a- Dispositif expérimental et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	6
b- Quantification des niveaux énergétiques électroniques	6
c- Formule expérimentale de Ritz et Rydberg	7
d- Spectres d'absorption	7
3- Relation d'incertitude d'Heisenberg	8
a- Approche qualitative de la relation d'incertitude d'Heisenberg :	8
b- Relations	9
II- ATOME D'HYDROGENE OU ION HYDROGENOÏDE : <i>DESCRIPTION DANS LA MECANIQUE QUANTIQUE</i>	9
1- Fonction d'onde	9
a- Equation de Schrödinger	9
b- Signification de la fonction d'onde : densité volumique de probabilité de présence	11
2- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	12
a- Niveaux énergétiques électroniques	12
b- Fonction d'onde électronique $n, l, m$	13



c-	Dégénérescence des niveaux énergétiques .....	15
3-	Nomenclature des fonctions d'onde et allure des fonctions d'onde .....	15
a-	Nomenclature des fonctions d'onde.....	15
b-	Allure des fonctions d'onde .....	16
c-	Conséquence .....	16
4-	Nombre quantique de spin.....	17
a-	Expérience de Stern et Gerlach.....	17
b-	Nombre quantique de spin électronique .....	18

## Chapitre III : Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

### *Description des atomes par la mécanique quantique*

#### *Atomistique*

Le but de ce cours est de donner une description *via* la **mécanique quantique** de l'atome d'hydrogène et de l'ion hydrogénoïde constitué d'un noyau et d'un électron.

Le noyau sera supposé immobile et les électrons seront décrits par le couple fonction d'onde,  $\Psi$ , - énergie associée à la fonction d'onde,  $E$ , la fonction d'onde étant une solution d'une équation différentielle, l'**équation de Schrödinger**, qui s'écrit :

$$\tilde{H} \cdot \Psi = E \Psi$$

avec  $\tilde{H}$  opérateur Hamiltonien,

$\Psi$  fonction d'onde et  $E$  énergie associée à la fonction d'onde

Un certain nombre d'expérience mettent en défaut la mécanique quantique dont l'étude des spectres d'émission ou d'absorption de l'atome d'hydrogène. Ils seront interprétés à partir des résultats (à admettre de mécanique quantique) et la formule expérimentale de Riz et Rydberg sera démontrée théoriquement.

Le prolongement de cours, vu en classe de PCSI et PC est la description quantique des atomes polyélectroniques puis des molécules à travers :

- la théorie des orbitales moléculaires appliquées aux molécules diatomiques (classe de PCSI) ;
- la théorie du champ cristallin appliquée aux complexes des métaux de transition octaédriques (classe de PCSI) ;
- la théorie de Hückel appliquée à la description des orbitales moléculaires  $\Pi$  des électrons d'un système conjugué (classe de PC).

Ces théories permettront respectivement d'interpréter par exemple :

- le paramagnétisme du dioxygène (interaction des molécules avec un champ magnétique  $\vec{B}$ ) ;
- l'aspect coloré et les propriétés magnétiques des complexes des métaux de transition ;
- les réactions de cycloaddition de Diels-Alder entre un diène et un diénoophile (par exemple entre le butadiène et l'éthylène conduisant à la formation de cyclohexène).

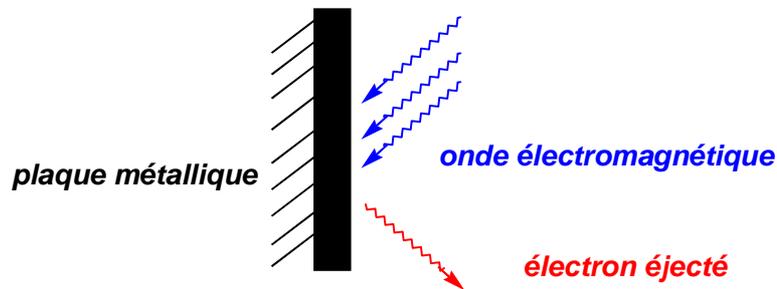
## I-Aspects de la mécanique quantique :

Un certain nombre d'expériences ont mis en défaut la mécanique classique, leur interprétation se faisant à partir de la *mécanique quantique*.

### 1- Dualité onde-corpuscules

#### a- Dispositif expérimental

Lorsqu'une plaque métallique est irradiée par une onde électromagnétique (lumière), il y a éjection d'électrons du métal à partir d'une certaine fréquence minimale,  $\nu_{min}$  :

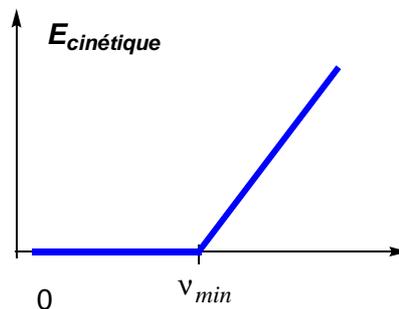


#### Effet photoélectronique

L'énergie cinétique de l'électron est facilement mesurée et est reliée à la fréquence de l'onde électromagnétique,  $\nu$ , selon une loi :

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_{min} + \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2$$

avec  $v$  vitesse de l'électron éjecté et  $\nu_{min}$  fréquence minimale d'éjection de l'électron



*Einstein* émet alors l'hypothèse que la lumière est transportée par une particule, de masse nulle, *le photon*, d'énergie :

$$\varepsilon = h \cdot \nu$$

avec  $h$  constante de Planck,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J · s et  $\nu$  fréquence de la lumière

La fréquence  $\nu$  de la lumière est reliée à sa longueur d'onde  $\lambda$  selon :

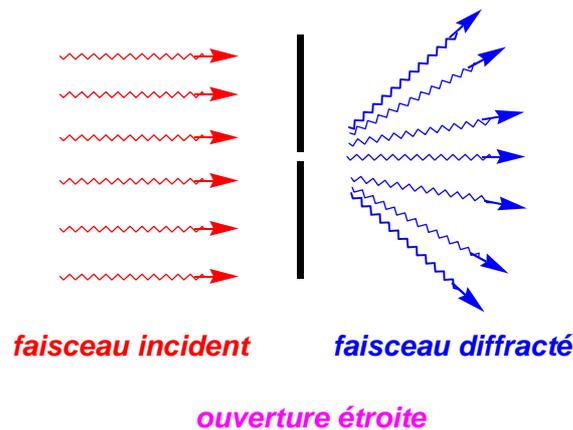
$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

avec  $c$  célérité de la lumière,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

*Il y a dualité onde-corpuscule*, la lumière étant une onde électromagnétique (superposition d'un champ électrique et magnétique perpendiculaires) qui a un « comportement » de particules, le photon.

**b- Diffraction d'un faisceau d'électrons**

Un faisceau d'électrons traversant une plaque dans laquelle se situe une ouverture étroite est diffracté. *Il y a dualité particule-onde* :



**Diffraction d'un faisceau d'électrons**

Un faisceau de particules, des électrons, peuvent avoir un comportement ondulatoire.

**c- Relation de De Broglie**

La dualité onde-corpuscule se traduit par la *relation de De Broglie* qui relie le phénomène ondulatoire, la longueur d'onde  $\lambda$ , au phénomène corpusculaire, la quantité de mouvement :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

avec  $\lambda$  longueur d'onde,  $h$  constante de Planck et  $p$ , quantité de mouvement :

$$p = m \cdot \vec{v} \quad \text{d'unité : } \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{avec } m \text{ masse de la particule et } \vec{v} \text{ sa vitesse}$$

Noter l'homogénéité de la relation, une énergie pouvant s'exprimer en  $\text{kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^2$ .

## 2-Spectre d'émission ou d'absorption des atomes : obtention d'une série de raies discrètes d'émission ou d'absorption

### a- Dispositif expérimental et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Des atomes d'hydrogène dans un état énergétique excité, obtenus à partir de dihydrogène et par décharge électrique d'un condensateur et contenus dans une ampoule dans laquelle un vide primaire est réalisé, émettent de la lumière. Les fréquences ou longueurs d'onde des raies émises ne sont pas continues mais discrètes, longueur d'onde située dans l'UV lointain,  $\lambda < 200$  nm ou le visible :



*Partie du spectre d'émission d'un atome d'hydrogène dans le visible*

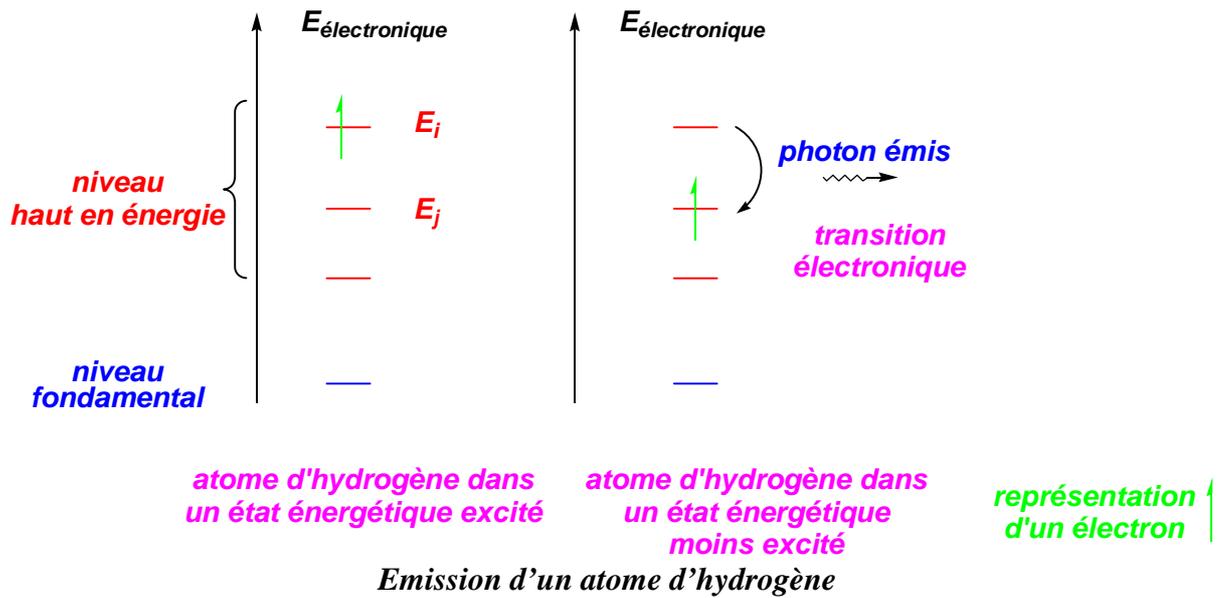
### b- Quantification des niveaux énergétiques électroniques

Cette expérience conduit à la conclusion suivante :

*Les niveaux énergétiques électroniques de l'atome d'hydrogène sont discrets ou non continus : on dit qu'ils sont quantifiés.*

En effet, l'énergie du noyau étant prise nulle puisque celui-ci peut être considéré comme immobile, seul l'électron est excité lorsque l'atome d'hydrogène l'est. Lorsque la désexcitation cesse, l'électron va avoir tendance à « revenir » vers un niveau plus bas en énergie, puis vers le niveau énergétique le plus bas, nommé **niveau fondamental**. Le passage d'un niveau énergétique à un autre est nommé **transition électronique**. Par conservation de l'énergie, la transition électronique s'accompagne alors de l'émission d'un photon, dont l'énergie est égale à un écart énergétique permis entre les 2 niveaux énergétiques concernés lors de la transition.

Si les niveaux énergétiques électroniques permis étaient continus, il y aurait une infinité possible de raies émises. Les raies étant discrètes, ces mêmes niveaux le sont : ils sont **quantifiés**.



Il s'agit d'un résultat propre à la mécanique quantique et donc aux objets quantiques car un mécanique classique, un objet classique a un continuum énergétique.

### c- Formule expérimentale de Ritz et Rydberg

Ritz et Rydberg ont montré expérimentalement que le nombre d'onde,  $\sigma^{\text{émis}}$ , inverse de la longueur d'onde de la radiation émise,  $\sigma^{\text{émis}} = \frac{1}{\lambda^{\text{émis}}}$ , est reliée à une constante, la constante de Rydberg, et à l'inverse du carré de nombres entiers selon la formule :

$$\sigma^{\text{émis}} = \frac{1}{\lambda^{\text{émis}}} = -R_H \cdot \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right)$$

#### Formule de Ritz et Rydberg

avec  $R_H$  constante de Rydberg et  $i, j$  des entiers naturels non nuls,  $i > j$ .

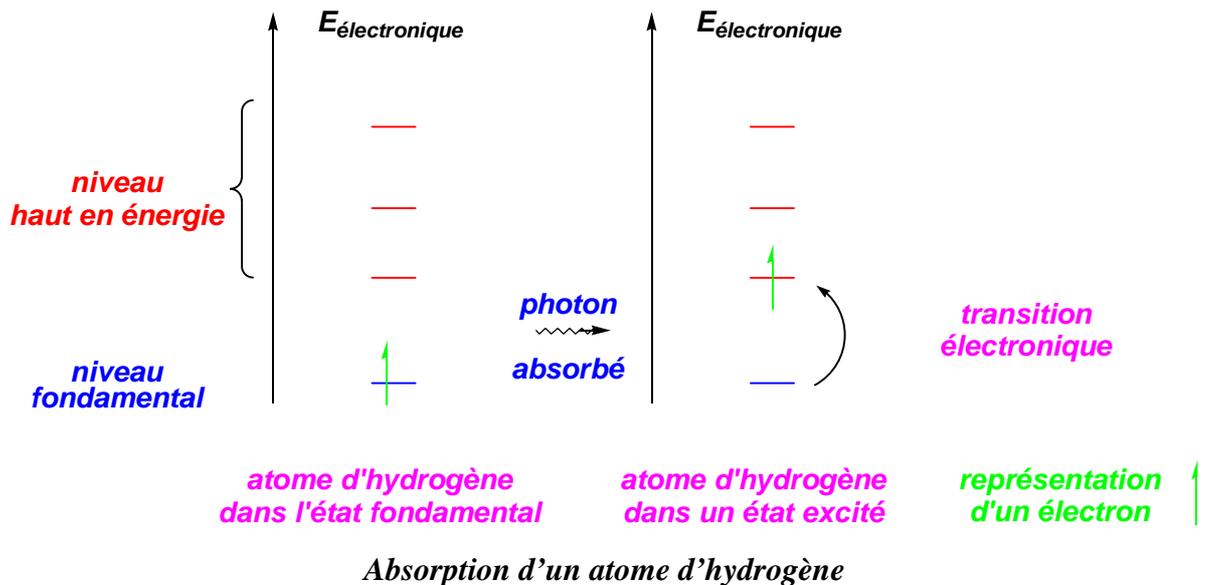
et  $R_H = 10979708,014 \pm 0,013 \text{ m}^{-1}$  mesurée avec une grande précision !

### d- Spectres d'absorption

Lorsqu'on étudie les processus d'absorption, on constate que l'atome d'hydrogène absorbe certaines radiations électromagnétiques et qu'elles sont discrètes. On arrive à la même conclusion :

**Les niveaux énergétiques électroniques de l'atome d'hydrogène sont quantifiés.**

En effet, l'atome d'hydrogène et donc son électron, placé dans un niveau bas en énergie, pouvant être le niveau fondamental, est excité sous l'effet de la radiation électromagnétique et passe dans un niveau plus haut. Si les niveaux énergétiques électroniques étaient continus, on obtiendrait un continuum d'absorption, ce qui n'est pas le cas. Les niveaux énergétiques électroniques sont donc **quantifiés**.



### 3- Relation d'incertitude d'Heisenberg

#### *a- Approche qualitative de la relation d'incertitude d'Heisenberg :*

Lorsqu'on souhaite positionner précisément un électron dans l'espace, on lui envoie un photon d'observation, d'énergie  $h \cdot \nu^{\text{obs}}$ . Ce photon, s'il rencontre l'électron, est réfléchi. L'opérateur observe alors ce dernier. L'électron est d'autant plus précisément positionner que le photon d'observation a une longueur d'onde  $\lambda^{\text{obs}}$  très faible. Ce photon est hautement

énergétique car  $\epsilon = h \cdot \nu^{\text{obs}} = \frac{h \cdot c}{\lambda^{\text{obs}}}$ .

Au cours du choc, photon d'observation-électron, la quantité de mouvement de l'électron varie énormément.

***Il est donc impossible de déterminer simultanément le vecteur position et quantité de mouvement d'un électron, d'où l'impossibilité à déterminer la trajectoire de l'électron.***

### ***b- Relations***

Ce résultat est traduit par la **relation d'incertitude d'Heisenberg** :

$$\delta \vec{r} \cdot \delta \vec{p} \geq \frac{h}{2 \cdot \pi} = \hbar$$

avec  $\delta \vec{r}$  et  $\delta \vec{p}$  respectivement les erreurs commises sur les vecteurs position et quantité de mouvement

Cette relation peut également s'exprimer :

$$\delta E \cdot \delta t \geq \frac{h}{2 \cdot \pi} = \hbar$$

avec  $\delta E$  et  $\delta t$  respectivement les erreurs commises sur l'énergie et la durée de vie de l'événement

Ainsi, l'énergie d'un état ne peut être déterminée avec précision que si cet état a une durée de vie très longue, c'est-à-dire si cet état est bas en énergie.

Par conséquent, les raies spectrales qui mettent en jeu des états d'énergie excités de l'électron ont une certaine largeur spectrale !

## **II- Atome d'hydrogène ou ion hydrogénoïde : description dans la mécanique quantique**

### **1- Fonction d'onde**

#### ***a- Equation de Schrödinger***

On associe donc à toute particule une **fonction d'onde**  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \Delta \Psi + V \Psi = E \cdot \Psi$$

Cette équation différentielle de Schrödinger est *hors programme*.

Pour l'ion hydrogénoïde  ${}_Z\text{M}^{(Z-1)+}$ :

- $\mu$  masse réduite du système,  $\mu = \frac{m_{\text{noyau}} \cdot m_{\text{électron}}}{m_{\text{noyau}} + m_{\text{électron}}} \approx m_{\text{électron}}$  car la masse de

l'électron est négligeable devant celle du noyau ;

- $\Delta$  opérateur Laplacien ( $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z}$  en coordonnées cartésiennes) ;

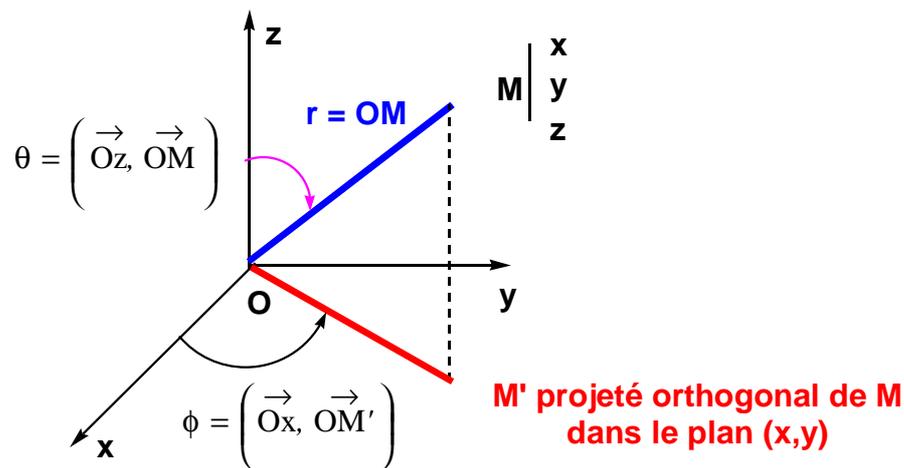
- $V$  énergie potentielle du système :

$$V = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

avec  $r$  distance noyau-électron en coordonnées sphériques  
et  $Z$  la charge du noyau en unités de charges électroniques ;

- $E$  énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi$ .

Par raison de symétrie de l'énergie potentiel, symétrie sphérique c'est-à-dire en tout point d'une sphère de rayon  $R$ , cette énergie est la même, on adopte les coordonnées non pas cartésiennes,  $(x,y,z)$ , mais sphériques,  $(r, \theta, \phi)$  avec :



*Coordonnées sphériques*

$$r \in [0, +\infty[ , \theta \in [0, +\pi[ \text{ et } \phi \in [0, +2\pi[$$

La fonction d'onde est une fonction mathématique, solution d'une équation différentielle pouvant simplement s'écrire :

$$\tilde{H} \cdot \Psi = E \Psi$$

$$\text{avec } \tilde{H} \text{ opérateur Hamiltonien : } \tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \Delta + V$$

$\Psi$  fonction d'onde et  $E$  énergie associée à la fonction d'onde

C'est une fonction qui dépend des coordonnées de l'espace de l'électron. Donc  $\Psi(r, \theta, \phi)$  avec  $(r, \theta, \phi)$  coordonnées sphériques de l'électron.

Pour représenter cette fonction dépendant de 3 coordonnées de l'espace dans un plan, on représentera des courbes isoniveau, c'est-à-dire des courbes liant les points où la fonction d'onde prend les mêmes valeurs (comme en cartographie, on représente des courbes isoaltitude pour représenter un relief sur une carte à 2 dimensions).

#### ***b- Signification de la fonction d'onde : densité volumique de probabilité de présence***

La fonction d'onde n'a pas de signification physique particulière. Cependant, le carré ou la norme au carré de la fonction d'onde  $\Psi$ ,  $\|\Psi\|^2$ , représente une **densité volumique de probabilité de présence** de l'électron, c'est-à-dire si on recherche la probabilité élémentaire  $dP$  de présence de l'électron dans un élément de volume élémentaire  $dV$ , on a :

$$dP = \|\Psi\|^2 \cdot dV$$

La probabilité de trouver l'électron sur un espace  $A$  est alors :  $0 < P(A) = \iiint_A \|\Psi\|^2 \cdot dV \leq 1$

La probabilité de trouver l'électron sur tout l'espace est alors 1.

La fonction d'onde est une fonction mathématique normée, bornée et s'annulant à l'infini, c'est-à-dire l'électron ne peut être à l'infini du noyau.

La densité de probabilité  $\|\Psi\|^2$  est homogène à l'inverse d'un volume. Il est alors parfois plus intéressant de représenter la densité de probabilité par des courbes **isodensité de probabilité** ou prise à certaines valeurs comprises entre 0 et 1 strictement, donnant alors une

mieux encore  $P(A) = \iiint_A \|\Psi\|^2 \cdot dV$  image du volume occupé par l'électron.

L'électron, objet quantique, sera donc décrit par la donnée de la fonction et de l'énergie associée à cette fonction d'onde.

## 2- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

Ces résultats sont admettre et à connaître sans démonstration car l'équation de Schrödinger est hors programme.

### a- Niveaux énergétiques électroniques

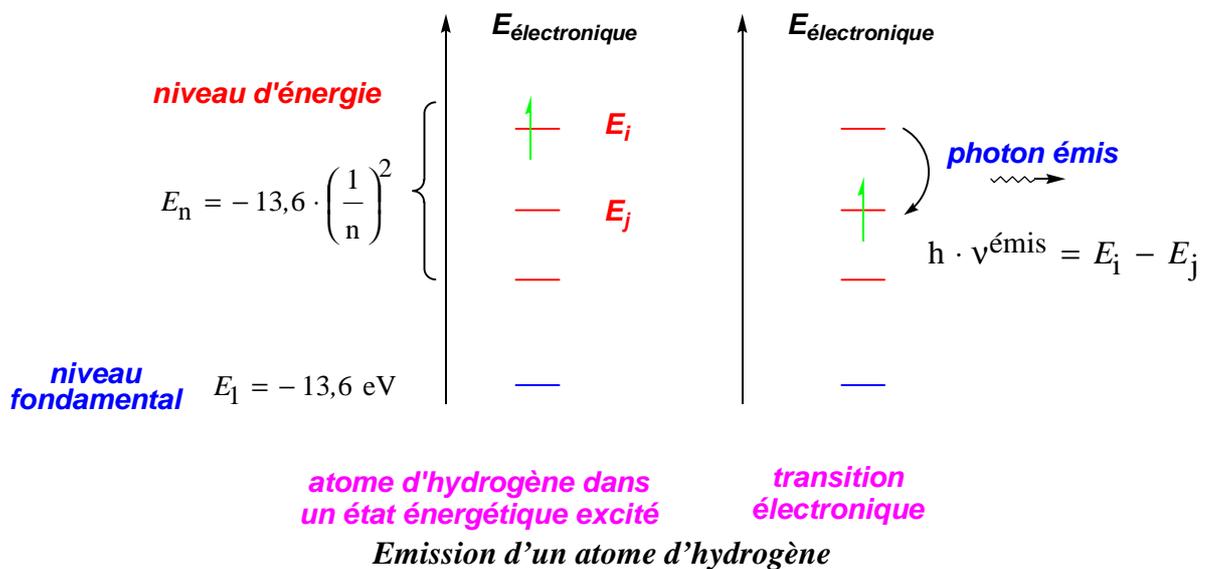
Le noyau est supposé immobile (situé au centre du repère orthonormé et assimilé à un point matériel), la résolution de l'équation de Schrödinger est exacte et fournit les niveaux d'énergies  $E_n$ , quantifié par le nombre quantique principal  $n$ , entier naturel non nul :

$$E_n = -13,6 \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ (en eV)}$$

avec  $n$  entier naturel non-nul  
et  $Z$  la charge du noyau en unité de charge électronique

Noter que ces niveaux énergétiques sont de signe négatif en raison du fait qu'il s'agit d'une attraction électron-noyau.

Ce résultat permet d'interpréter les spectres d'absorption ou d'émission de l'atome d'hydrogène et de retrouver théoriquement la formule de Ritz et Rydberg ainsi qu'une valeur approchée avec une très bonne précision de la constante de Rydberg.



L'énergie d'un photon émis (ou absorbé) est égale à l'écart énergétique entre 2 niveaux permis, soit :

$$h \cdot \nu^{\text{émis}} = E_i - E_j = -13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right) \text{ en Joule}$$

$$\text{soit } h \cdot \frac{c}{\lambda^{\text{émis}}} = -13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right)$$

$$\text{ou } \frac{1}{\lambda^{\text{émis}}} = -\frac{13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \cdot \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right)$$

On obtient alors une valeur théorique de la constante de Rydberg :

$$R_H = \frac{13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 10940170,94 \text{ m}^{-1}$$

soit une valeur de la constante à 0,4 % !

### ***b-* Fonction d'onde électronique $\Psi_{n,l,m}$**

Les fonctions d'onde associées,  $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  sont quantifiées par 3 **nombres quantiques**  $n$ ,  $l$  et  $m$  et dépendent des coordonnées de l'espace de l'électron.

L'expression mathématique des fonctions d'onde est du type :

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

$$\text{avec } R_{n,l}(r) \text{ et } Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

respectivement les parties radiale (fonction ne dépendant que de la coordonnée  $r$ )

et angulaire (fonction ne dépendant que des coordonnées angulaires  $\theta, \phi$ )

Chacune de ces fonctions est normée :

$$\int_0^{\infty} R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1$$

$$\text{et } \iint_{\theta, \phi} Y^2(\theta, \phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = 1$$

On définit alors la **densité de probabilité radiale**,  $D(r)$ , comme étant la densité surfacique de présence sur une sphère de rayon  $r$ . On montre :

$$D(r) = R^2(r) \cdot r^2$$

La densité radiale est maximale en  $r = \rho$ ,  $\rho$  étant alors le rayon de la fonction d'onde, représentant qualitativement la distance par rapport au noyau où l'électron a un maximum de chance de se trouver sur une sphère de rayon  $\rho$ .

Ce rayon  $\rho$  peut être calculé théoriquement et comparé à la valeur expérimentale du rayon de l'atome d'hydrogène.

La définition et signification des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont :

- **$n$  est le nombre quantique principal** quantifiant les niveaux énergétiques électroniques, associées aux fonctions d'onde ;
- **$l$  est le nombre quantique secondaire ou azimutal** quantifiant la norme du moment cinétique :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \text{moment cinétique}$$

avec  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  les vecteurs position et quantité de mouvement et  $\wedge$  produit vectoriel

$$\|\vec{L}\| = \|\vec{r} \wedge \vec{p}\| = \hbar \cdot \sqrt{l \cdot (l + 1)}$$

- **$m$  est le nombre quantique magnétique** quantifiant le vecteur projeté sur l'axe Oz du moment cinétique,  $\vec{L}_z$  :

$$\vec{L}_z = m \cdot \hbar \cdot \vec{z} \quad \text{avec } \vec{z} \text{ vecteur unitaire sur l'axe des } z$$

Il faut connaître la **relation entre les nombres quantiques** :

- **$n$**  : entier naturel non-nul ;
  - **$l$**  :  $0 \leq l \leq n-1$
  - **$m$**  :  $-\ell \leq m \leq +\ell$

### c- Dégénérescence des niveaux énergétiques

D'après la relation entre les nombres quantiques, pour un nombre quantique principal  $n$  donné, il y a  $n$  valeurs possibles de  $\ell$  et  $2\ell + 1$  valeurs possibles de  $m$ . Le nombre de fonctions d'onde associées à une valeur d'énergie  $E_n$  est donc :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

On dit que les niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène ou de l'ion hydrogénoïde sont dégénérés (il y a  $n^2$  fonctions d'onde,  $\Psi_{n,l,m}$ , représentant par leur norme au carré autant de densités de probabilité de présence différentes  $\|\Psi_{n,l,m}\|^2$ ).

**La dégénérescence des niveaux d'énergie  $E_n$  vaut  $n^2$ .**

## 3- Nomenclature des fonctions d'onde et allure des fonctions d'onde

### a- Nomenclature des fonctions d'onde

Les fonctions d'onde,  $\Psi_{n,l,m}$ , fonction mathématique à trois variables de l'espace de l'électron,  $(x, y, z)$  en coordonnées cartésiennes ou  $(r, \theta, \phi)$  coordonnées sphériques plus adaptées à la symétrie du problème, dépendent des trois nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ . Ce sont des fonctions dont l'expression peut être complexe, c'est pourquoi il existe une nomenclature de ces fonctions afin de mieux les « manipuler ».

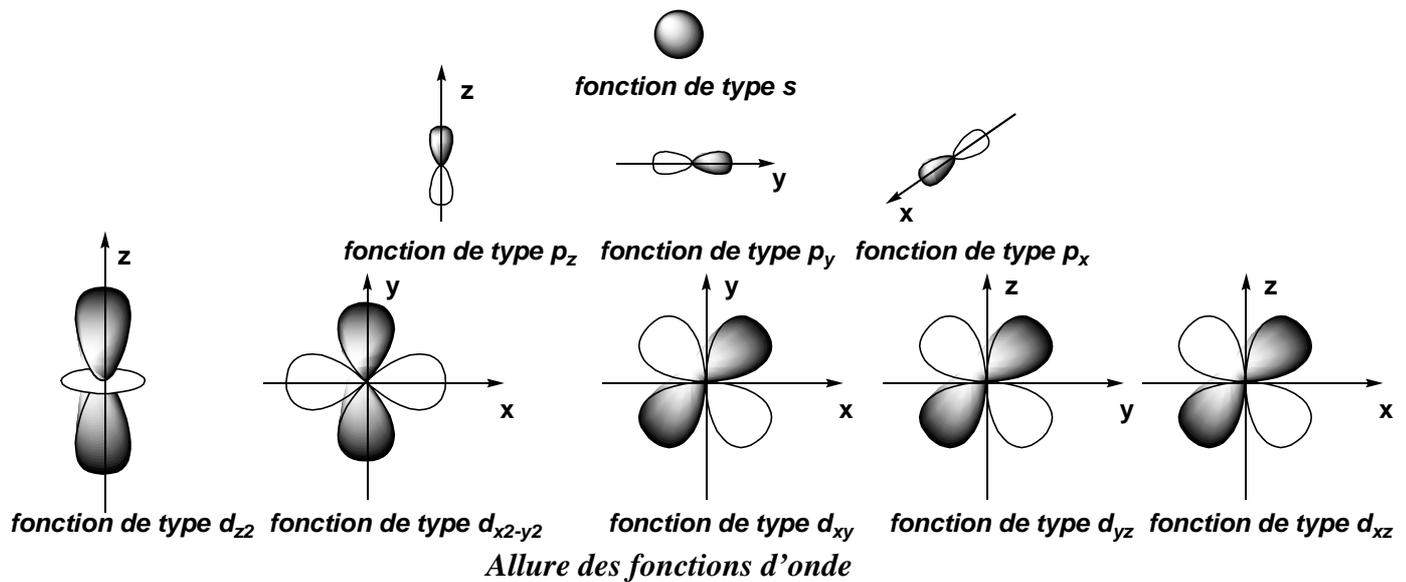
La symétrie de ces fonctions dépend de la valeur de  $\ell$  :

- $\ell = 0$ , la symétrie est sphérique, les fonctions sont nommées de type s ; il ne peut exister que 1 seule fonction de type s ( $m = 0$ ) quelle que soit la valeur de  $n$  ;
- $\ell = 1$ , la symétrie est axiale (symétrie de révolution autour des axes  $x, y, z$ ), les fonctions sont nommées de type p ; il n'existe que 3 fonctions de type p ( $m = -1, 0, +1$ ) quelle que soit la valeur de  $n$ , nommées  $p_x, p_y$  et  $p_z$  car à symétrie de révolution autour des axes  $x, y$  et  $z$ .
- $\ell = 2$ , les fonctions sont nommées de type d ; il n'existe que 5 fonctions de type d ( $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ) quelle que soit la valeur de  $n$ , nommées  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  car ayant la symétrie de ces fonctions.

- $\ell = 3$ , les fonctions sont nommées de type f ; il n'existe que 7 fonctions de type f ( $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ ) quelle que soit la valeur de n ;

**b- Allure des fonctions d'onde**

L'allure des fonctions d'onde est la suivante, quelle que soit la valeur de n (on représente soit des courbes isodensité ou des probabilité de présence fixée à une certaine valeur comprise entre 0 et 1) :



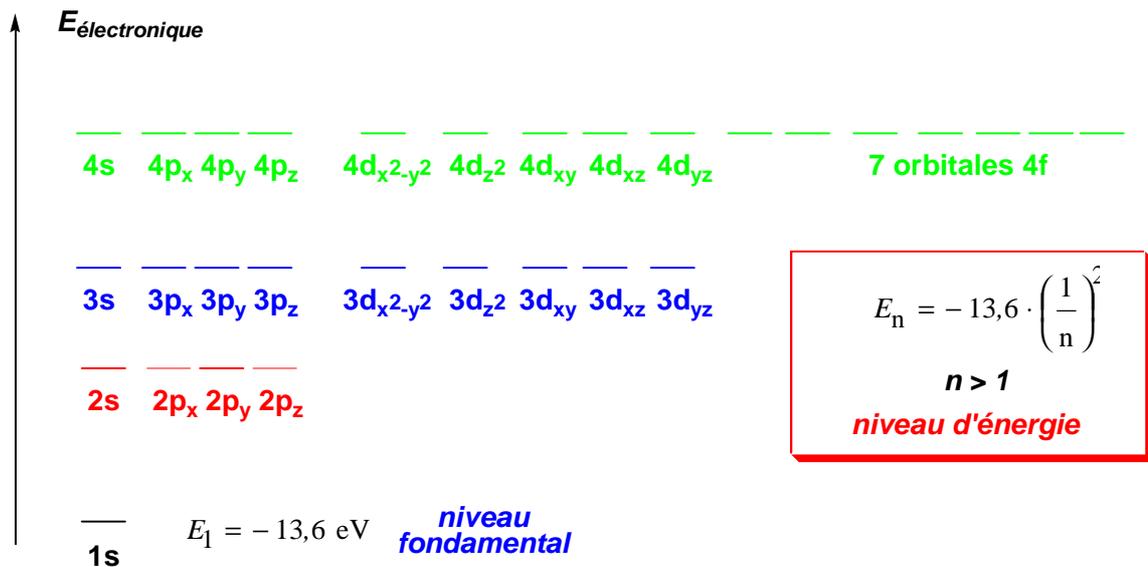
La différence entre les fonctions d'onde dépend ensuite de la valeur de n ; plus n est grand, plus la taille de la fonction est importante, on dit que l'orbitale est *diffuse* et plus l'énergie est haute (voir ci-après).

**c- Conséquence**

Ainsi pour une valeur de n, on a  $n^2$  fonctions d'onde qui sont :

- $n = 1$  :  $1s$  ;
- $n = 2$  :  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  ;
- $n = 3$  :  $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$  ;
- $n = 4$  :  $4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 4d_{z^2}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}$  et 7 fonctions d'onde 4f

Soit sur un axe énergétique représentant les niveaux énergétiques électroniques et par un trait « \_ » une fonction d'onde associée, on obtient :

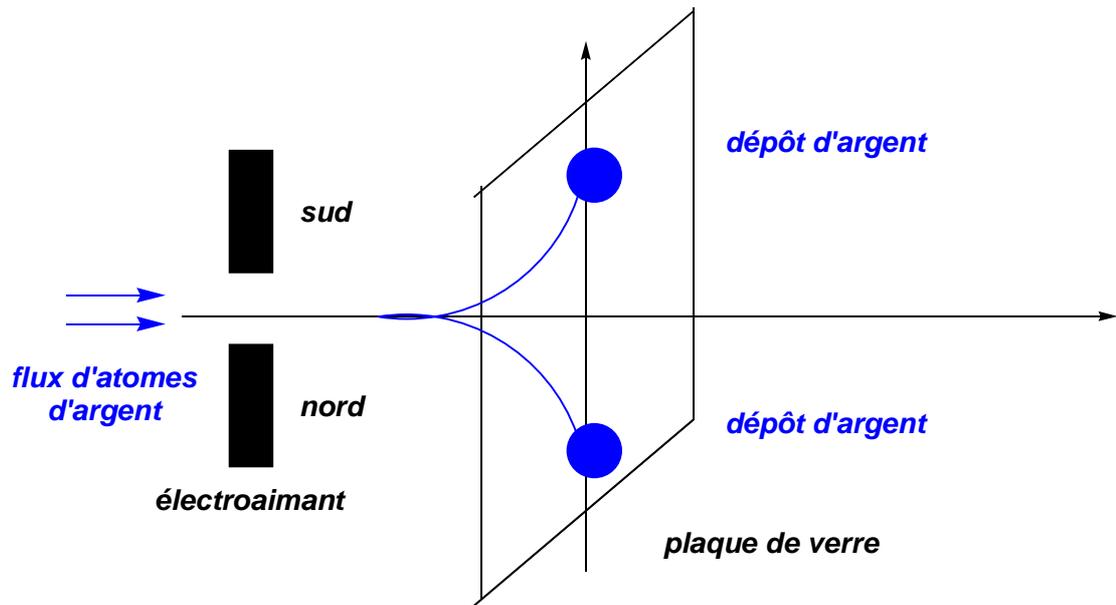


*Niveau énergétique et orbitales associées*

#### 4- Nombre quantique de spin

##### a- *Expérience de Stern et Gerlach*

L'expérience de Stern et Gerlach consiste à envoyer un flux d'atomes d'argent à travers l'entrefer d'un électroaimant. On devrait ne pas obtenir de déviations du flux si l'atome d'argent est **diamagnétique** (aucune interaction avec un champ magnétique) ou bien une déviation en un point si l'argent est **paramagnétique** (interaction avec un champ magnétique). L'expérience montre que le d'atome d'argent est dévié non seulement dans une direction par un champ magnétique mais également dans une direction symétrique, de manière équiprobable, la masse du dépôt d'argent en chacun des points d'impact étant identique :



Expérience de Stern et Gerlach

### b- Nombre quantique de spin électronique

L'interprétation de cette expérience nécessite d'introduire un quatrième **nombre quantique**, **nombre quantique de spin noté  $s$** , ( $s = 1/2$  pour l'électron) qui quantifie la norme du vecteur

de spin de l'électron,  $\vec{S}$  :

$$\|\vec{S}\| = \hbar \cdot \sqrt{s \cdot (s + 1)}$$

avec le vecteur projeté du spin électronique sur l'axe Oz,  $\vec{S}_z$ ,

**quantifié par le nombre quantique magnétique de spin électronique  $m_s^e$**  :

$$\vec{S}_z = m_s^e \cdot \hbar \cdot \vec{z}$$

avec  $m_s^e$  ayant une valeur comprise (par valeur entière)  $-s \leq m_s^e \leq +s$

soit 2 valeurs possibles pour le nombre magnétique de spin électronique :

$$m_s^e = \pm \frac{1}{2}$$

Ainsi les électrons possèdent un moment magnétique de spin, ce qui permet d'interpréter leur propriété magnétique et le paramagnétisme de certains atomes.

Un atome est donc dit :

- **paramagnétique** lorsque le nombre total de spin électronique est non nul (nombre impair d'électron par exemple) ;
- **diamagnétique** lorsque le nombre total de spin électronique est nul.

*Ces propriétés magnétiques sont dues aux électrons et sont la base de la spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique ou R.P.E.*

A **remarquer** que le proton possède un spin, **spin magnétique nucléaire**, égal aussi à  $\frac{1}{2}$ . Ce spin magnétique nucléaire est responsable des propriétés magnétiques de certains atomes tels que l'hydrogène. Ces propriétés magnétiques sont dues cette fois aux noyaux et sont la base de la spectroscopie par **Résonance Magnétique Nucléaire ou R.M.N.** du proton étudiée en classe de spéciale PC.