

TD de chimie générale (Atomistique)

Série 3

Exercice 1 :

En 1924, De Broglie émet l'hypothèse que la dualité Onde-Corpuscule devait être extensible à la matière. Il associe à toute particule en mouvement une radiation de longueur d'onde λ telle que :

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

Avec : m est la masse de la particule et v est sa vitesse.

Cette relation traduit le double aspect de la matière : ondulatoire (λ) et corpusculaire (mv : quantité de mouvement)

On calcule les longueurs d'onde associées aux systèmes et matériels suivants :

1- Balle de revolver de 2 g lancée à 300 m/s

$m = 2\text{g}$ et $V = 300\text{ m/s}$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-3} \times 300} = 1,1 \cdot 10^{-33} \text{m}$$

Cette onde est totalement indécélable car sa longueur d'onde est beaucoup trop courte pour pouvoir être détectée expérimentalement. A l'échelle macroscopique les ondes de De Broglie sont totalement négligeables.

2- Voiture de 2 t à 100 km/h

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3600}{2 \cdot 10^3 \times 100 \cdot 10^3} = 1,19 \cdot 10^{-38} \text{m}$$

Cette onde est totalement indécélable car sa longueur d'onde est beaucoup trop courte pour pouvoir être détectée expérimentalement. A l'échelle macroscopique les ondes de De Broglie sont totalement négligeables.

3- Électron se déplaçant à $3 \cdot 10^4$ m/s

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,01 \cdot 10^{-31} \times 3 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Cette onde est tout à fait décelable expérimentalement. A l'échelle des objets quantiques les ondes de De Broglie se manifestent expérimentalement, on ne peut donc les ignorer et on doit absolument en tenir compte, c'est le but de la mécanique ondulatoire quantique.

Exercice 2 :

Inégalité d'Heisenberg :

$$\Delta p \Delta x \geq h / (2 \pi)$$

$$p = m v$$

$$\Delta p = m \Delta v$$

$$\Delta x \Delta v \geq h / (2 \pi m) \rightarrow \Delta v \geq h / (2 \pi m \Delta x)$$

$$1- m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} , x = 0,529 \text{ Å} , \Delta x = 0,01$$

$$\Delta x = 0,01 \text{ Å} = 0,00529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Delta v \geq h / (2 \pi m \Delta x)$$

$$\Delta v \geq 6,62 \cdot 10^{-34} / (2 \pi \times 9,1 \cdot 10^{-31} \times 0,00529 \cdot 10^{-10}) \rightarrow \Delta v \geq 2,2 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

L'incertitude sur la vitesse est énorme puisqu'elle est d'environ 100 % la vitesse de la lumière qui est la vitesse la plus grande qui puisse exister d'après la théorie de la relativité d'Einstein.

$$2- m = 10^{-3} \text{ Kg} , \Delta x = 10^{-6} \text{ m}$$

$$\Delta v \geq h / (2 \pi m \Delta x)$$

$$\Delta v \geq 6,62 \cdot 10^{-34} / (2 \pi \times 10^{-3} \times 10^{-6})$$

$$\Delta v \geq 10^{-25} \text{ m s}^{-1}$$

Cette incertitude est extrêmement faible et correspond en fait à une précision extraordinaire.

$$3- m = 1500 \text{ Kg} , v = 120 \text{ Km h}^{-1} = 33,3 \text{ m.s}^{-1}$$

Supposons pour fixer les idées, que l'instant du contrôle soit connu à la seconde près, cela équivaut à une incertitude de $\Delta x = 33,3 \text{ m}$ sur la position du véhicule.

$$\Delta v \geq h / (2 \pi m \Delta x)$$

$$\Delta v \geq 6,62 \cdot 10^{-34} / (2 \pi \times 1500 \times 33,3) = 2,1 \cdot 10^{-39} \text{ m.s}^{-1}$$

La vitesse du véhicule est parfaitement déterminée et les protestations sont donc inutiles.

Comme les ondes de De Broglie, le principe d'Heisenberg ne se manifeste pas à notre échelle macroscopique. Inutile de l'invoquer en cas de contrôle de vitesse, les forces de l'ordre connaissent avec précision et votre vitesse et votre position. En revanche ce principe d'incertitude est incontournable à l'échelle des atomes ou des molécules.

Exercice 3 :

Le principe fondamental de la mécanique quantique est : Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \text{ avec}$$

Ψ : Fonction d'onde

E : Energie totale

\hat{H} : opérateur Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V$$

Et Δ est Le laplacien :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

V : Energie potentielle, m : Masse de l'électron, \hbar : Constante de Planck.

	Mécanique classique	Mécanique quantique
E_c	$\frac{1}{2} m_e V^2$	$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta$
E_p	$\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$	$\hat{V} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$

1- L'atome de l'hydrogène : → un noyau de charge +e et un électron de charge -e

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

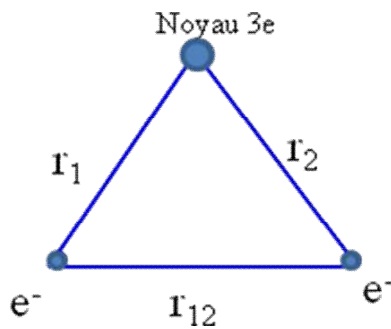
$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta$$

Donc :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \Psi = E\Psi$$

2- l'ion Li^+

Noyau de charge $3e$ et 2 électrons



$3e \rightarrow e_1$ (attraction)

$3e \rightarrow e_2$ (attraction)

$e_1 \rightarrow e_2$ (répulsion)

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta$$

$$\hat{V} = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Donc :

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3e^2}{r_1} + \frac{3e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi$$

3- L'ion He^+

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \text{ avec}$$

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta$$

$$\hat{V} = \frac{-2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

Exercice 4 :

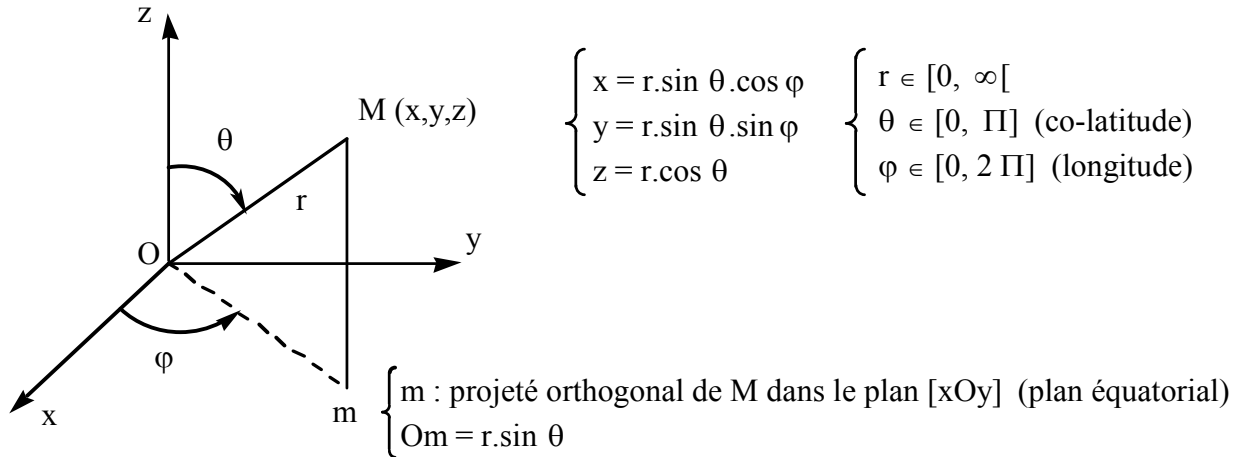
1- Résolution de l'équation de Schrödinger : on démontré que $\Psi(r) = C \exp(-\alpha r)$ est solution de cette équation.

En coordonnées cartésiennes, le laplacien est :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

En coordonnées sphériques, le laplacien est en fonction de r , θ et φ :

$$\text{avec : } \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$



Pour les orbitales atomiques s , les fonctions d'onde ne dépendent que de r , le laplacien s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit : $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + \hat{V} \right) \Psi = E\Psi$$

Avec,
$$\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (\text{atome de l'hydrogène})$$

On a $\Psi(r) = C \exp(-\alpha r)$

$$\begin{aligned} \Delta \Psi &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \Psi \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 (-C\alpha e^{-\alpha r})) \\ &= \frac{-C\alpha}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 e^{-\alpha r}) = \frac{-C\alpha}{r^2} [2r e^{-\alpha r} - \alpha r^2 e^{-\alpha r}] \\ &= -C\alpha \left[\frac{2}{r} - \alpha \right] e^{-\alpha r} = \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] C e^{-\alpha r} \end{aligned}$$

$$\Psi(r) = C \exp(-\alpha r)$$

Donc

$$\Delta \Psi = \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] \Psi$$

D'où Ψ est solution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit alors :

$$\Delta \Psi = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\hat{V} - E) \Psi \qquad \Delta \Psi = \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] \Psi$$

Ψ doit vérifier :

$$\left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] \Psi = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\hat{V} - E) \Psi$$

2- On calcule la valeur de la constante α et l'énergie correspondante.

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

$$\left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] \Psi = \frac{-8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \Psi$$

En identifiant les termes constants et les termes en $1/r$, on obtient :

$$\alpha^2 = \frac{-8\pi^2 m}{h^2} E \qquad \text{et} \qquad 2\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Donc,

$$\alpha = \frac{\pi m e^2}{h^2 \epsilon_0}$$

On sait que :

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2$$

Et $r_1 = a_0$

Donc :

$$\alpha = \frac{1}{a_0}$$

a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr = 0,53 Å

Calcul de l'énergie E

On a

$$\alpha^2 = \frac{-8\pi^2 m}{h^2} E \qquad \text{donc,} \qquad E = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \alpha^2$$

En remplaçant α par son expression, on trouve :

$$E = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\pi^2 m^2}{\hbar^4} \frac{e^4}{\epsilon_0^2} = -\frac{m e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

Donc, $E = -\frac{m e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2}$ est l'énergie de l'atome de l'hydrogène dans son état fondamental.

Ψ_{1s} s'écrit :

$$\Psi_{1s} = e^{\frac{-r}{a_0}}$$

Exercice 5 :

$\Psi_{1s} = C e^{-r/a_0}$ avec $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ est le rayon de la première orbite de Bohr ($n=1$)

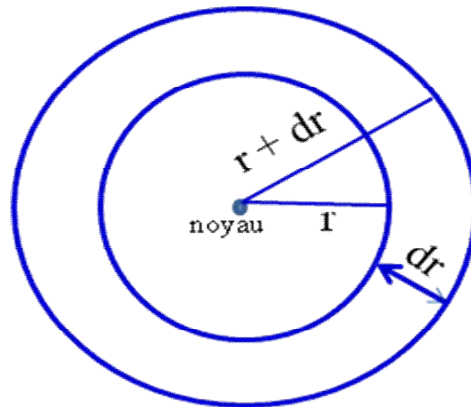
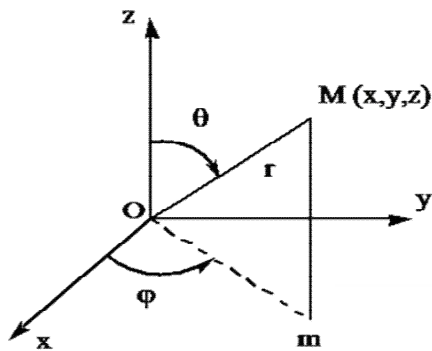
1- $\Psi(x,y,z)$ ou $\Psi(r,\theta,\varphi)$ une fonction d'onde ou une orbitale associée à un électron.

Ψ^2 représente la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume dV

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz$$

$$dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$$

2-



On a une sphère de volume V :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow dV = 4 \pi r^2 dr$$

$$\text{Donc, } dP = C^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} 4 \pi r^2 dr$$

3- La densité radiale de la probabilité : $D(r) = dP/dr$

Sa valeur pour une distance r donnée permet de connaître à quelle distance du noyau l'électron se trouve le plus souvent :

$$D(r) = C^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} 4 \pi r^2$$

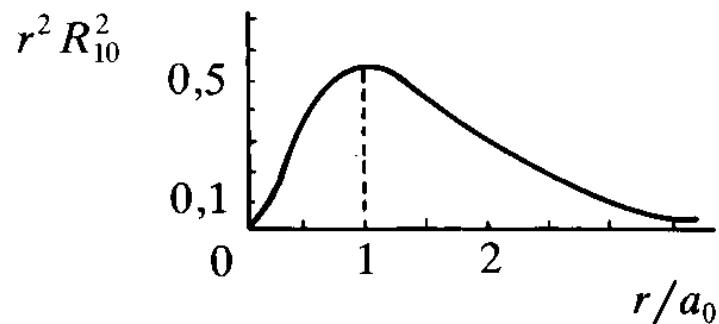
Pour connaître la valeur de r pour laquelle $D(r)$ est maximale, il faut trouver pour quelle valeur de r $D'(r)$ s'annule.

$$D'(r) = 8 \pi C^2 r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

$$D'(r) = 0 \rightarrow r = 0, r = a_0$$

r	0	a ₀	∞
D'(r)		+	-
D(r)		0	

4- La densité radiale D(r) est maximale pour r = a₀



5- La condition de normalisation de Ψ_{1s}

Cette intégrale indique que l'électron se trouve quelque part dans l'espace.

$$dP = 4 \pi C^2 r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

$$P = \int_0^{\infty} dP = \int_0^{\infty} 4 \pi C^2 r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = 1$$

$$4\pi C^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = 1$$

On pose

$$I = \int_0^{\infty} r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

Pour calculer I, on intègre par parties

Rappel :

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x).g'(x) dx = [f(x).g(x)]_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} f'(x) g(x)$$

On pose : $f(r) = r^2 \rightarrow f'(r) = 2r$

$$g'(r) = \frac{-2r}{e^{\frac{r}{a_0}}} \rightarrow g(r) = \frac{-a_0}{2} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

$$I = \int_0^\infty r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = \left[r^2 \frac{-a_0}{2} e^{\frac{-2r}{a_0}} \right]_0^\infty + \int_0^\infty 2r \times \frac{-a_0}{2} e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

$$I = a_0 \int_0^\infty r \times e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

$$f(r) = r \rightarrow f'(r) = 1$$

$$g'(r) = \frac{-2r}{e^{\frac{r}{a_0}}} \rightarrow g(r) = \frac{-a_0}{2} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

$$I = a_0 \int_0^\infty r \times e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = a_0 \left[r \frac{-a_0}{2} e^{\frac{-2r}{a_0}} \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{a_0}{2} e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

$$I = \frac{a_0^2}{2} \int_0^\infty e^{\frac{-2r}{a_0}} dr$$

$$I = \frac{a_0^2}{2} \left[\frac{a_0}{2} e^{\frac{-2r}{a_0}} \right]_0^\infty = \frac{a_0^3}{4}$$

On a :

Donc :

$$4 \pi C^2 I = 1 \rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-r}{a_0}}$$