UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL
جامعة مولاي إسماعيل
كلية العلوم والتقنيات
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Département de chimie

Année universitaire : 2019/2020
Filière : MIP
Module : C121
Responsable : Ouafa TAHIRI ALAOUI

TD de chimie générale (Atomistique)

Série 3

Exercice 1 :

En 1924, De Broglie émit 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 = 2g et V = 300 m/s

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\,v} = \frac{6,62.10^{-34}}{2.10^{-3} \times 300} = 1,1.10^{-33} m$$

Cette onde est totalement indécelable 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

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\,v} = \frac{6,62.10^{-34} \times 3600}{2.10^{3} \times 100.10^{3}} = 1,19.10^{-38} m$$

Cette onde est totalement indécelable 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 3.10^4 m/s

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\,v} = \frac{6,62.10^{-34}}{9,01.10^{-31} \times 3.10^4} = 2,4.10^{-8} m$$

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.

<u>Exercice 2 :</u>

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- $m = 9,1\ 10^{-31}$ Kg , $x = 0,529$ A° , $\Delta x = 0,01$

$\Delta x = 0,01\ x = 0,00529.10^{-10}$ m

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

$\triangle v \geq 6,62\ 10^{-34} / (2\pi \times 9,1\ 10^{-31} \times 0,00529\ 10^{-10}) \rightarrow \triangle v \geq 2,2\ 10^{8}$ 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- $m = 10^{-3}$ Kg , $\triangle x = 10^{-6}$ m

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ψ : Fonction d'onde

E : Energie totale

$\hat{H}$: opérateur Hamiltonien : $\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V$

Et △ est Le laplacien **:** $\triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

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

	Mécanique classique	Mécanique quantique
E_c	$\frac{1}{2}\ m_e\ V^2$	$\hat{T} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta$
E_p	$\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\ \frac{1}{r}$	$\hat{V} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\ \frac{1}{r}$

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

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

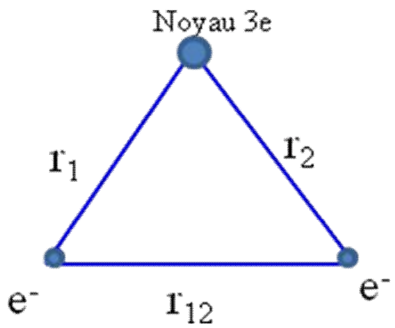
$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

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

Donc : $$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\ \frac{1}{r}\right)\Psi = E\Psi$$

2- l'ion Li^+

Noyau de charge 3 e et 2 électrons



3 e $\rightarrow$ e_1 (attraction)

3 e $\rightarrow$ e_2 (attraction)

e_1 $\rightarrow$ e_2 (répulsion)

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

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

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

$$\hat{V} = -\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Donc :

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{3e^2}{r_1} + \frac{3e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\Psi = E\Psi$$

3- L'ion He^+

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

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, avec $\hat{T} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta$ $\hat{V} = \frac{-2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi - \frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0 r}\Psi = E\Psi$$

<u>Exercice 4 :</u>

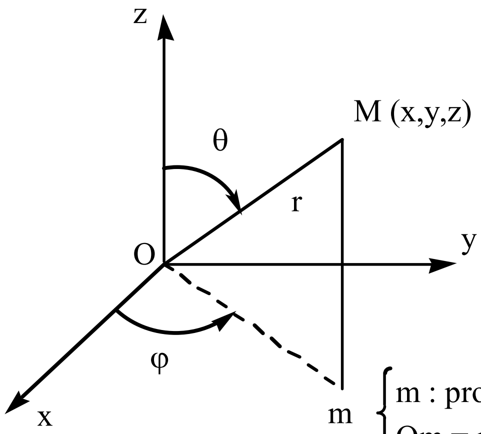
1- Résolution de l'équation de Schrödinger : on démontrer que $\Psi(r) = C\exp(-\alpha\, r)$ est solution de cette équation.

En coordonnées cartésiennes, le laplacien est :

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

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

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



$$\begin{cases} x = r.\sin\theta.\cos\varphi \\ y = r.\sin\theta.\sin\varphi \\ z = r.\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r \in [0,\ \infty[\\ \theta \in [0,\ \Pi]\ \ \text{(co-latitude)} \\ \varphi \in [0,\ 2\,\Pi]\ \ \text{(longitude)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{m : projeté orthogonal de M dans le plan [xOy] (plan équatorial)} \\ Om = r.\sin\theta \end{cases}$$

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

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

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

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

Avec, $\hat{V} = -\ \frac{1}{4\,\pi\varepsilon_0}\ \frac{e^2}{r}$ (atome de l'hydrogène)

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

$$\Delta\Psi = \frac{1}{r^2}\ \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\ \Psi\right) = \frac{1}{r^2}\ \frac{d}{dr}\ (r^2(-C\,\alpha\, e^{-\alpha r}))$$

$$= \frac{-C\alpha}{r^2}\ \frac{d}{dr}\ (r^2\ e^{-\alpha r}) = \frac{-C\alpha}{r^2}[\,2re^{-\alpha r}\ - \alpha r^2 e^{-\alpha r}\,]$$

$$= -C\alpha\left[\frac{2}{r} - \alpha\ \right]e^{-\alpha r} =\ [\ \alpha^2 - \frac{2\alpha}{r}]\ C\,e^{-\alpha r}$$

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

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

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

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

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.

$$\hat{V} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r}\right]\Psi = \frac{-8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\Psi$$

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

$$\alpha^2 = \frac{-8\pi^2 m}{h^2}\,E \qquad \text{et} \qquad 2\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

Donc,
$$\alpha = \frac{\pi m}{h^2}\,\frac{e^2}{\varepsilon_0}$$

On sait que :
$$r_n = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_e e^2}\,n^2$$
Et $r_1 = a_0$

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

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

<u>Calcul de l'énergie E</u>

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

En remplaçant α par son expression, on trouve :

$$E = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \frac{\pi^2 m^2}{h^4} \frac{e^4}{\varepsilon_0^2} = -\frac{m e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

Donc, $E = -\frac{m e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$ est l'énergie de l'atome de l'hydrogène dans son état fondamental.

Ψ_{1s} s'écrit : $\Psi_{1s} = e^{\frac{-r}{a_0}}$