

Série 2

Exercice 1 : états d'un atome à un électron

1/Rappeler quels sont les nombres quantiques définissant un atome à un seul électron. Quelle est leur signification et comment leurs valeurs sont-elles liées ?

2/Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier ou commenter.

- Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.
- Si $n = 2$, m_l peut être égal à -1.
- Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3.
- Pour un électron d, m_s peut être égal à 2.
- Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
- Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.

Exercice 2 : Les atomes hydrogénoïdes

- Ecrire l'équation de Schrödinger pour un hydrogénoïde de charge Z. Expliquer ses différents termes.
- La résolution complète de l'équation de Schrödinger stipule que les orbitales possibles des hydrogénoïdes sont complètement spécifiées par trois nombres quantiques n , l et m_l .
 - Quelles sont les orbitales possibles parmi les $(n \ l \ m_l)$ suivants? (1 0 -1), (2 1 0), (3 -1 0), (3 2 -1), (3 2 2), (2, 0, 0) (4 1 1), (4 0 1), (4 5 -1), (5, 4, -1) et (4 3 2).
 - De quel(s) nombre(s) quantique(s) dépendent les niveaux d'énergie des hydrogénoïdes. Classer les orbitales possibles par ordre croissant d'énergies.
 - Calculer la dégénérescence totale $g(nl)$ de chacune des orbitales permises en tenant compte du spin.
 - Calculer la dégénérescence g_n de chaque niveau d'énergie cité dans la question 2b.

Exercice 3 : Etude de l'état 1s de l'atome d'hydrogène

1/ En vous servant des données des annexes, déterminer la fonction d'onde $\psi_{nl}(r, \theta, \varphi)$ de l'état 1s de l'atome d'hydrogène.

2/ Montrer que la fonction/ d'onde de l'état 1s de l'hydrogène est normalisée.

3/ Exprimer la densité volumique de probabilité de présence $dP/dV = \rho(r, \theta, \varphi) = \psi_{nl}\psi_{nl}^*$ (où V est le volume de la sphère de rayon r qui représente l'atome) pour l'électron dans l'état 1s, la représenter et en déduire la symétrie de l'orbitale 1s et sa forme.

4/a-Déterminer l'expression de la densité radiale de probabilité de présence de l'électron $dP/dr = D(r)$ dans l'état 1s et de sa dérivée.

b-Compléter le tableau ci-dessous et schématiser $D(r)$:

r	0	signe	a_0	signe	∞
$\frac{d D(r)}{dr}$					
$D(r)$					

c-A quoi correspond le rayon r' pour lequel $D(r)$ est maximale, calculer la valeur moyenne de r dans l'état 1s et la comparer à r' , conclure.

Série 2

5/Quelle sera la probabilité de présence de l'électron de l'orbitale 1s de l'hydrogène entre $a_0/2$ et $5a_0$.

6/Enoncer le théorème du viriel, calculer l'énergie potentielle de H dans l'état 1s, en déduire l'énergie totale de cet état.

Exercice 4 : Etude de l'état $2p_z$ de l'atome d'hydrogène

1/ En vous servant des données des annexes, déterminer la fonction d'onde $\psi_{nl}(r, \theta, \varphi)$ de l'état $2p_z$ de l'atome d'hydrogène.

2/ Exprimer la densité de probabilité de présence $\rho(r, \theta, \varphi)$ pour l'électron dans l'état $2p_z$.

3/a-Calculer la dérivée de $\rho(r, \theta, \varphi)$ dans une direction donnée de l'espace, pour quelle valeur elle s'annule ?

b-Compléter le tableau ci-dessous :

r	0	signe	$2a_0$	signe	∞
$\frac{d\rho(r, \theta, \varphi)}{dr}$					
$\rho(r, \theta, \varphi)$					

4/ Représenter sur le même graphe $\rho(r, \theta, \varphi)$ en fonction de r et pour différentes valeurs de θ (0, 30°, 45°, 60° et 90°), commenter.

5/ Tracer alors les courbes d'isodensité électronique dans l'espace (r, θ) et en déduire les surfaces d'isodensité.

6/Définir la surface nodale et tracer l'orbitale atomique $2p_z$.

ANNEXES

Premières fonctions radiales $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right)$
2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) \exp\left(-\frac{Z}{2a_0} r\right)$
2	1	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r \exp\left(-\frac{Z}{2a_0} r\right)$

Premières harmoniques sphériques $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	-1	$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	+1	$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(+i\varphi)$
2	-2	$Y_{2,-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(-2i\varphi)$
	-1	$Y_{2,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	+1	$Y_{2,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(+i\varphi)$
	+2	$Y_{2,2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(+2i\varphi)$

Intégrale utile

$$\beta > 0$$

$$I_n(\beta) = \int_0^{+\infty} r^n \exp(-\beta r) dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

Série 2

Correction de la série 2

Exercice 1 :

$1/n$: nombre quantique principal prenant toutes les valeurs entières différentes de zéro, ce nombre est lié au positionnement de l'électron autour du noyau.

l nombre quantique azimutal ou orbital il représente le moment cinétique orbital quantifié lié à la rotation de l'électron autour du noyau, il désigne la sous couche et donne la forme d'une orbitale, il prend toutes les valeurs entières allant de 0 à $n-1$.

m_l est le moment magnétique orbital, c'est la projection de l sur l'axe z , il définit l'orientation d'une orbitale et il a des valeurs comprises entre $-l$ et $+l$.

s nombre quantique de spin, c'est le moment cinétique de spin quantifié lié à la rotation de l'électron autour de lui-même, et pour un électron sa valeur est $1/2$.

m_s est le moment magnétique de spin, c'est la projection de s sur l'axe z , il prend les valeurs comprises entre $-s$ et $+s$, et pour un électron ses valeurs sont $-1/2$, $+1/2$.

2/a- Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d. fausse l'orbitale est p.

b- Si $n = 2$, m_l peut être égal à -1 , vrai mais uniquement quand $l = 1$.

c- Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3. Fausse, l'électron d a un $l = 2$ d'où m_l au plus égal à 2. d- Pour un électron d, m_s peut être égal à 2. Non pour un système à un électron m_s prend uniquement des valeurs demi-entières $-1/2$ ou $+1/2$.

e- Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons. Vrai car deux électrons à spins d'orientation différentes par case m_l , comme dans d il y a 5 cases donc 10 électrons au plus.

e. Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3. Non comme l va jusqu'à $n-1$ donc $l_{\max}$ pour $n=3$ est 2 la sous couche est donc d et pas f.

Exercice 2 :

$$1/\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\varphi = E\varphi \text{ avec } H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Le premier terme dans l'hamiltonien H représente l'énergie cinétique T de l'électron de l'hydrogénoïde et le deuxième terme V représente l'énergie d'attraction électron noyau de charge $+Ze$.

$2/(n, l, m_l)$ sont les nombres quantiques qui spécifient les orbitales des hydrogénoïdes.

a- les orbitales $(2\ 1\ 0)/2p$, $(3\ 2\ -1)/3d$, $(3\ 2\ 2)/3d$, $(2\ 0\ 0)/2s$, $(4\ 1\ 1)/4p$, $(5\ 4\ -1)/5g$ et $(4\ 3\ 2)/4f$ sont possibles.

b- les énergies des hydrogénoïdes dépendent uniquement du nombre quantique principal n , ses énergies augmentent avec l'augmentation de n et seront classées comme suit :

$$E(2s) = E(2p) < E(3d) < E(4p) = E(4f) < E(5g)$$

c- $g(nl) = 2(2l+1)$, $g(2s) = 2$ états, $g(2p) = g(4p) = 6$ états, $g(3d) = 10$ états, $g(4f) = 14$ états, $g(5g) = 18$ états.

d- $g_n = 2n^2$, $g_{n=2} = 8$ états, $g_{n=3} = 18$ états, $g_{n=4} = 32$ états, $g_{n=5} = 50$ états.

Exercice 3 :

1/ pour l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène ($Z=1$),

Série 2

$$n=1, l=0 \text{ et } m_l=0 \text{ donc } \psi_{10}(r, \theta, \varphi) = \psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

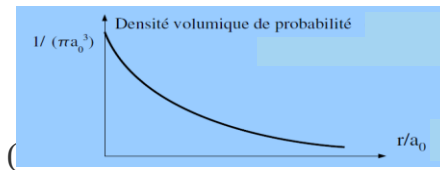
2/ la fonction d'onde de l'état 1s de H est normalisée si la probabilité de trouver l'électron dans la sphère de rayon infini est égale à 1

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s} \psi_{1s}^* r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi = P = 1$$

Or l'intégrale θ partie sur la partie angulaire donne 4π et la partie radiale sans la constante donne $a_0^3/4$ ce qui fait au total :

$$P = \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi \frac{a_0^3}{4} = 1 \text{ donc la fonction est bien normalisée}$$

$$3/ \rho(r, \theta, \varphi) = \psi_{1s}(r, \theta, \varphi) \psi_{1s}^*(r, \theta, \varphi) = \psi_{1s}^2(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

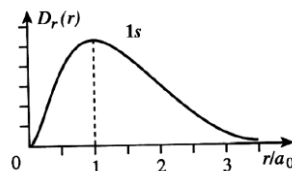


La probabilité de présence ne dépend que de r , elle est constante pour $r = \text{cte}$ ce qui implique que l'orbitale 1s est à symétrie sphérique et sa forme sera alors une sphère centrée sur le noyau de l'atome.

$$4/a-D(r) = r^2 R_{1s}^2(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad \frac{dD(r)}{dr} = \frac{8r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{8r^2}{a_0^4} e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{8r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right)$$

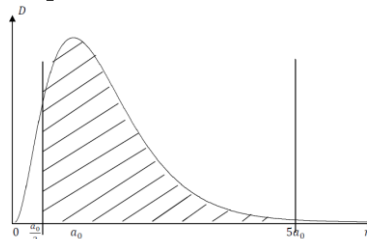
b-

r	0	signe	a_0	signe	∞
$\frac{dD(r)}{dr}$	0	+	0	-	0
$D(r)$	0	+	$\frac{4}{a_0} e^{-2}$	+	0



c- $\langle r \rangle_{1s} = \langle \psi_{1s}/r / \psi_{1s} \rangle = (3/2) a_0 > r' = a_0$ car la probabilité de présence de l'électron est plus importante à l'extérieur de l'orbite de Bohr.

5/ En intégrant la probabilité P ou la densité de probabilité radiale $D(r)$ entre les deux rayons particuliers on obtient la probabilité totale dans cette région :



$$P = 4\pi \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\frac{a_0}{2}}^{5a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

Série 2

Pour résoudre cette intégrale il est nécessaire de faire deux intégrations par parties pour réduire le rang du polynôme r^2 , le résultat final est donc : $P = 5/2 e^{-1} - 61 e^{-10} = 0,917 = 91,7\%$

6/ théorème du viriel : Dans un système en équilibre thermodynamique, l'énergie cinétique T est égale l'opposée de la moitié de l'énergie potentielle V : $2T + V = 0$.

Pour l'énergie potentielle il suffit de calculer la valeur moyenne de $1/r$ dans l'état $1s$ et

ainsi on obtient : $\langle 1/r \rangle_{1s} = \langle \psi_{1s} / (1/r) / \psi_{1s} \rangle = \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1/a_0$

L'énergie potentielle de cet état est : $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ et $T = -V/2$ et $E = T + V = V/2$ le système est un système lié $E < 0$

Exercice 4 :

1/ Pour l'état $2p_z$: $n = 2, l = 1, m_l = 0$ donc $\psi_{21}(r, \theta, \varphi) = \psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^5} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$

2/ $\rho(r, \theta, \varphi) = \psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) \psi_{2p_z}^*(r, \theta, \varphi) = \psi_{2p_z}^2(r, \theta, \varphi) = \frac{r^2}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} \cos^2\theta$

3/a- Pour la direction $\theta = 0$ nous avons : $\rho(r, 0, \varphi) = \frac{r^2}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}}$

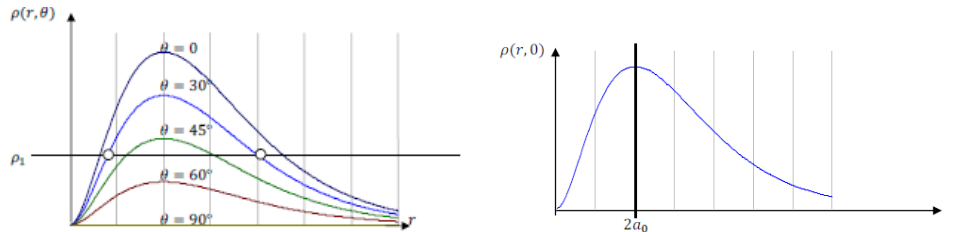
Sa dérivée est donc : $\frac{d\rho(r, 0, \varphi)}{dr} = \frac{r}{32\pi a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)$

b-

r	0	signe	$2a_0$	signe	∞
$\frac{d\rho(r, 0, \varphi)}{dr}$	0	+	0	-	0
$\rho(r, 0, \varphi)$	0		$\frac{e^{(-2)}}{8\pi a_0^3}$		0

Nous pouvons conclure que l'électron a la plus grande chance de se retrouver dans l'état $2p_z$ à une distance $2a_0$ du noyau.

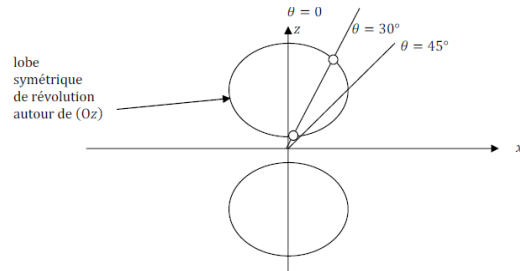
4/



A droite la courbe pour $\theta = 0^\circ$ elle a un maximum à $r = 2a_0$, toutes les autres courbes se déduisent de celle-ci en multipliant par la quantité $\cos^2\theta$ et donc elles sont plus atténuées que celle pour $\theta = 0^\circ$, cependant elles gardent toujours leurs maximum à $r = 2a_0$, nous remarquons également que pour $\theta = 90^\circ$ la densité électronique est nulle quelque soit r ce qui indique la présence d'un plan nodal (xoy).

5/ Pour tracer ces courbes d'isodensité électronique dans l'espace (r, θ) , on commence par se placer à $\rho = \text{constante}$ telle que ρ_1 dans la figure ci-dessus et de reporter pour chaque valeur de θ les r correspondants exemple :

Série 2



On place la direction θ et sur cette direction on reporte les deux valeurs de r la petite valeur et la grande sachant que la plan nodal est celui relatif à la direction $\theta=90^\circ$ la courbe $\theta=90^\circ$ la courbe sera sous forme de deux lobes symétriques par rapport au plan nodal et on change la valeur ρ_1 et on retrace le graphe (r, θ) et ainsi de suite.

6/La surface nodale est le plan (xoy) et la forme de l'orbitale atomique $2p_z$ est comme indiqué sur la courbe d'isodensité c'est une orbitale à symétrie de révolution autour de l'axe z.