Université P. et M. Curie **Année 2002-2003**

DEUG A – Chimie 1ère année

SCM 13

CORRECTION DU CONTRÔLE CONTINU N°1

Mardi 29 octobre 2002

Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

I/ Modèle classique

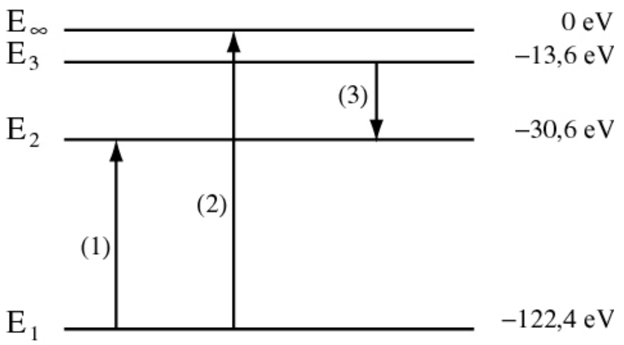
1) a) ${}_3Li^{2+}$ est un ion hydrogénoïde pour lequel $Z = 3$, d'où :

$E_1 = -13{,}6 .\ 9 = -122{,}4$ eV

$E_2 = -13{,}6 .\ (3/2)^2 = -30{,}6$ eV

$E_3 = -13{,}6 .\ (3/3)^2 = -13{,}6$ eV

b) Niveaux d'énergie de Li^{2+} :



(1) : excitation
(2) : ionisation
(3) : émission d'un rayonnement

c) Il faut rechercher quel type de transition induit un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 8{,}0$ nm

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

$$E = \frac{6{,}6\times 3}{8}\times\frac{10^{-34}\times 10^{8}}{10^{-9}} = 2{,}5.10^{-17}\ \text{J}$$

Soit en eV : $E = \dfrac{2{,}5.10^{-17}}{1{,}6.10^{-19}} = 156$ eV

Cette énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation E_i qui vaut 122,4 eV.

Par conséquent : $E_{rayonnement} = E_{ionisation} + E_{cinétique}$

$E_{cinétique} = 156 - 122{,}4 = 33{,}6$ eV

Soit en joules : $E_{cinétique} = 33{,}6.1{,}6.10^{-19} = 5{,}2.10^{-18}$ J

L'expression de l'énergie cinétique permet de trouver la vitesse d'éjection de l'électron :

$$E_{cinétique} = \frac{1}{2}mv^2$$

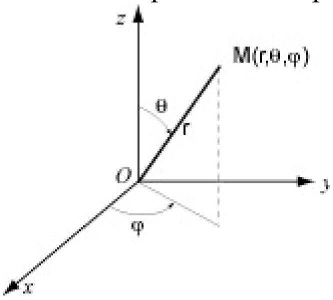
$$v = \sqrt{\frac{2E_{\text{cinétique}}}{m}} = \sqrt{\frac{2\times 5,2}{9,1}\times\frac{10^{-18}}{10^{-31}}}$$

$v = 3,4.10^{6}\ \text{ms}^{-1}$ ce qui correspond à environ c /100

II/ Modèle ondulatoire

1) Compte-tenu des relations entre les nombres quantiques :
   $n = 1,2,3....$ $\quad 0 \le l \le n-1 \quad -l \le m_l \le +l$
   Pour les fonctions d'onde Ψ_{1s} et Ψ_{2pz} nous aurons les valeurs :
   Ψ_{1s} => $n = 1$; $l = 0$; $m_l = 0$
   Ψ_{2pz} => $n = 2$; $l = 1$; $m_l = 0$

2) Coordonnées polaires d'un point M :



$0 \le r < \infty$
$0 \le \theta \le 180°$
$0 \le \varphi \le 360°$

	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$	Symétrie
Ψ_{1s}	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}$	La partie angulaire est indépendante de θ et φ, donc symétrie sphérique
Ψ_{2pz}	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\cos\theta$	La partie angulaire ne dépend que de θ, donc

3) Densité radiale de probabilité de présence pour un électron 1s :
   a) C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume $d\tau$ compris entre les sphères de rayon r et $r + dr$

   $$\tau = \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow d\tau = 4\pi r^2 dr$$

   $$dP = \left|\Psi_{1s}\right|^2 d\tau = \left|\Psi_{1s}\right|^2 \times 4\pi r^2 dr$$

   $$\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \left|\Psi_{1s}\right|^2$$

   b) $\frac{dP}{dr} = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$ pour une orbitale 1s, cette probabilité sera maximale pour une des valeurs de r qui annule sa dérivée :

   $$\frac{d}{dr}\left(\frac{dP}{dr}\right) = 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)\left[1-\frac{2Zr}{a_0}\right]$$ nulle pour $r = 0$; $r \to \infty$; $r = \frac{a_0}{Z}$

   Comme $\left[1-\frac{2Zr}{a_0}\right] > 0$ si $r < \frac{a_0}{Z}$ la densité de probabilité radiale sera maximale pour $r = \frac{a_0}{Z}$

c) Distance 3 fois plus courte pour Li^{2+} que pour H

4) Sur l'axe Oz => $\theta = 0$ => $\cos\theta = 1$
La densité volumique de probabilité de présence pour un électron $2p_z$ dans la direction Oz est donnée par :
$$\frac{dP}{dv} = \left|\Psi_{2p_z}\right|^2 = \frac{1}{32\pi a_0^3}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \qquad \text{soit en posant } \sigma = \frac{r}{a_0}$$
$$\frac{dP}{dv} = \frac{1}{32\pi a_0^3}\sigma^2 \exp(-\sigma)$$
Pour calculer la valeur maximale de la densité on dérive par rapport à *r* :
$$\frac{d}{dr}\left(\frac{dP}{dv}\right) = \frac{1}{32\pi a_0^3}\sigma \exp(-\sigma)\left[2-\sigma\right]$$
expression qui est >0 pour $\sigma < 2$ et qui s'annule pour $\sigma = 2$, ce qui correspond au maximum de la densité :
$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\max} \Leftrightarrow \sigma = 2 \Leftrightarrow r = 2a_0$$