Chapitre I :
Atome d'hydrogène
et notion de mécanique quantique

Plan :

****

II- INTRODUCTION DES NOTIONS FONDAMENTALES DE MECANIQUE QUANTIQUE 3

1- Rappels sur l'atome et présentation du problème 3

2- Fonction d'onde 3
a- Equation de Schrödinger(complément de cours hors programme) 3
b- Signification de la fonction d'onde (à connaître) 6

3- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger (*à admettre et à connaitre*) 6
a- Niveaux énergétiques électroniques 7
b- Fonction d'onde électronique $\Psi_{n,\ell,m}$ 8
c- Dégénérescence des niveaux énergétiques 11

4- Description d'un électron par les 4 nombres quantiques *n, ℓ, m et* m_s 12

5- Ion hydrogénoïde 14
a- Définition 14
b- Résultats de Mécanique Quantique 14

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

Chapitre I :
Atome d'hydrogène
Et notion de mécanique quantique

Ce paragraphe de cours a pour objectif de présenter quelques notions de ***Mécanique Quantique.*** Cette mécanique, développée au début du XX^{ième} siècle, permet d'étudier l'atome d'hydrogène, objet « quantique » par excellence, composé d'un noyau et d'un électron. Ce cours sera retraité en classe de spéciale PC de façon un peu plus approfondie.

A l'aide des résultats de ***Mécanique Quantique***, à admettre sans démonstration, on interprète les résultats expérimentaux concernant notamment :

- le ***spectre d'émission ou d'absorption*** de l'atome d'hydrogène ;
- ainsi que la formule expérimentale, établie par ***Ritz et Rydberg*** lors de l'analyse des longueurs d'onde des raies émises ou absorbées par l'atome d'hydrogène, et pour laquelle on retrouve une valeur numérique de la constante de Rydberg R_H de l'atome d'hydrogène.

On présente la notion de :

- ***fonction d'onde notée*** Ψ
- ***et d'énergie*** ε associée à cette fonction d'onde.

L'équation de ***Schrödinger*** permettant d'obtenir ce couple (Ψ, ε)est ***hors programme***.

Le modèle ***planétaire*** de l'atome d'hydrogène, basé sur une description *via* la ***mécanique classique***, n'est pas apte à décrire l'atome d'hydrogène.
Néanmoins, ***Bohr*** propose un modèle pour l'atome d'hydrogène, système physique à deux particules, le noyau supposé immobile (approximation de ***Born-Oppenheimer***) et l'électron. L'électron est soumis à la force attractive, d'origine coulombienne, exercée par le noyau sur l'électron de charge opposée à celle du noyau. ***Bohr*** est cependant amené à ***quantifier*** l'énergie de l'électron (quantification en $1/n^2$). Cette hypothèse est en accord avec les résultats expérimentaux mis en évidence lors de l'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (cf. ***paragraphe I***, Spectres d'émission/d'absorption de l'atome d'hydrogène) et la formule expérimentale établie par ***Ritz et Rydberg***.
Bohr quantifie également le moment cinétique $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ ($\vec{r}$ vecteur position, $\vec{p}$ vecteur quantité de mouvement de l'électron et et $\wedge$ produit vectoriel) afin d'expliquer pourquoi l'électron ne s'écrase pas sur le noyau. Le modèle développé par ***Bohr*** n'est cependant pas au programme en chimie.

D'autre part, d'après la ***relation d'incertitude d'Heisenberg***, on ne peut pas déterminer simultanément $\vec{r}$ et $\vec{p}$, respectivement vecteurs position et quantité de mouvement de l'électron soumis à l'attraction du noyau d'hydrogène car :

$$\boxed{\delta \vec{r} \,.\, \delta \vec{p} \geq \frac{\hbar}{2}}$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h constante de Planck

D'après cette dernière relation, si l'incertitude sur la position de l'électron est faible, celle sur la quantité de mouvement est, au contraire, grande.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

On rappelle que ces vecteurs sont utilisés en ***Mécanique Classique*** pour déterminer la trajectoire d'une particule. On ne peut donc pas parler de trajectoire pour cet électron soumis à l'attraction de l'atome d'hydrogène.

L'atome doit être considéré comme un objet « ***quantique*** », ses niveaux d'énergie étant quantifiés. Il ne possède pas de continuum énergétique mais ne peut prendre que certaines valeurs d'énergie.

En ***mécanique quantique***, on introduit donc :

- la ***fonction d'onde*** Ψ :
  - fonction mathématique réelle ou complexe,
  - solution de l'***équation de Schrödinger***
  - dont le ***carré ou la norme au carré*** représente la ***densité volumique de probabilité*** de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène ;
  - c'est une fonction qui dépend de la position de l'électron
- ε, ***énergie*** associée à la fonction d'onde Ψ qui représente l'énergie de l'électron de l'atome décrit par cette même ***fonction d'onde*** Ψ.

Ce couple (Ψ, ε), fonction d'onde-énergie, est, en ***mécanique quantique***, l'analogue du couple $(\vec{r}, \vec{p})$, vecteur position-quantité de mouvement permettant de prédire la trajectoire d'un objet. Ces deux couples permettent de décrire respectivement des objets « ***quantiques*** » ou « ***classiques*** ».

On aborde dans ce paragraphe uniquement le cas de l'atome d'hydrogène ou de l'ion hydrogénoïde.

II- Introduction des notions fondamentales de mécanique quantique

1- Rappels sur l'atome et présentation du problème

On rappelle que l'atome de symbole ${}^{A}_{Z}M$ est caractérisé par :

- Z, ***numéro atomique*** représente :
  nombre de protons = nombre d'électrons,
  l'atome étant électriquement neutre
- A, ***nombre de masse*** représente :
  nombre de nucléons, A-Z étant le nombre de neutrons.

Le noyau est supposé ***immobile***. Il s'agit de l'approximation de ***Born-Oppenheimer***. En effet, en raison de la différence de masse entre le proton/neutron (nucléon) et l'électron de l'ordre de 2000, le noyau, plus lourd que l'électron, peut être considéré comme immobile. Le noyau est donc « positionné » au centre d'un repère orthonormé.

On souhaite alors décrire le « comportement » de l'électron de l'atome d'hydrogène de symbole ${}^{1}_{1}H$. L'atome d'hydrogène ${}^{1}_{1}H$ est donc constitué :

- d'un noyau présentant un proton et 0 neutron ;
- et d'un électron.

2- Fonction d'onde

a- Equation de Schrödinger(complément de cours hors programme)

On associe à toute particule quantique une ***fonction d'onde*** Ψ, ***fonction mathématique, réelle ou complexe***, solution de ***l'équation différentielle de Schrödinger***.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de ***Mécanique quantique*** analogue à celle déduite du ***Principe Fondamental de la Dynamique*** ou PFD (ou second loi de Newton), de la ***Mécanique Classique***.
L'***équation de Schrödinger*** e se présente de la manière suivante :

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

ou $\tilde{H}\Psi = \varepsilon\cdot\Psi$ avec $\tilde{H}$ ***opérateur Hamiltonien***

$\tilde{H}$ ***avec*** $\tilde{H} = -\frac{\hbar}{2\cdot\mu}\Delta + V$

L'équation de Schrödinger est ***hors programme***.

Pour l'atome d'hydrogène ${}^{1}_{1}H$, constitué d'un proton et d'un électron, ou pour l'ion hydrogénoïde, ${}^{A}_{Z}M^{(Z-1)+}$, cation constitué d'un noyau à Z protons, A-Z neutrons et d'un seul électron, donc de charge (Z-1)+ en unité de charge élémentaire (1uce = $1{,}6.10^{-19}$ C), on a :

- μ ***masse réduite*** du système noyau-électron :

$$\mu = \frac{m_{noyau}\cdot m_{électron}}{m_{noyau} + m_{électron}} \approx m_{électron}$$

car la masse de l'électron est négligeable devant celle du noyau ;

- Δ ***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 :

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

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

La ***fonction d'onde*** Ψ dépend ***logiquement*** des coordonnées de l'espace de l'électron (soit une fonction mathématique dépendant de 3 variables). En effet, son ***carré ou sa norme au carré*** représente une ***densité volumique de probabilité*** de présence de l'électron (voir ci-après).

Les probabilités de présence (et donc la fonction d'onde) de l'électron au noyau c'est-à-dire au centre du repère orthonormé ou à l'infini du noyau sont nulles. En effet, le noyau ne peut être confondu avec l'électron, la probabilité de présence de l'électron au centre du repère orthonormé est donc nulle. L'électron ne peut être à l'infini du noyau. Il s'agirait dans ce dernier cas d'un atome d'hydrogène ionisé selon la transformation :

$$H(gaz) \rightarrow H^+(gaz) + e^-$$

Pour repérer la position de l'électron, on adopte les coordonnées, non pas cartésiennes (x,y,z), mais les coordonnées dites ***sphériques*** (r,θ,ϕ) en raison de l'énergie potentielle, invariante en tout point d'une ***sphère*** (c'est-à-dire en tout point d'une sphère de rayon R, cette énergie prend la même valeur ; il y a donc invariance par rapport à θ ou ϕ).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

Les ***coordonnées sphériques***, (r, θ, ϕ), sont définies selon :

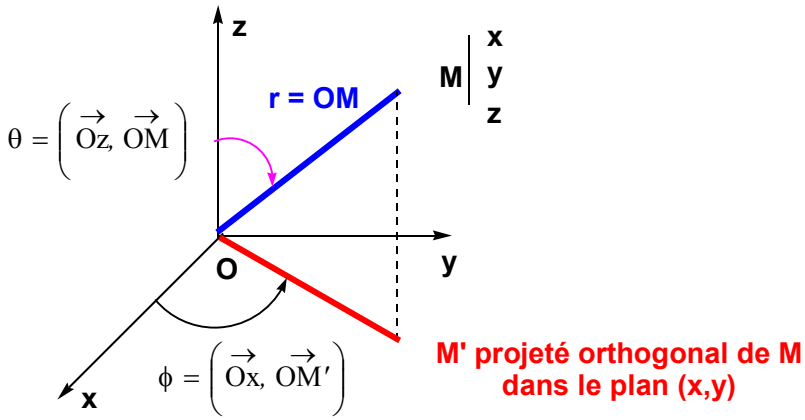
$$r = \left\| \overrightarrow{OM} \right\| \text{ avec } r \in [0, +\infty[\text{ , } \textbf{\textit{coordonnées radiales}}$$

avec O centre du repère orthonormé et M point de coordonnées (x,y,z)

$$\theta = \left(\overrightarrow{Oz}, \overrightarrow{OM} \right) \text{ avec } \theta \in [0, +\pi[\text{ } \textbf{\textit{coordonnée angulaires}}$$

$$\text{et } \phi = \left(\overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{OM'} \right) \text{ avec } \phi \in [0, +2\pi[\text{ } \textbf{\textit{coordonnée angulaires}}$$

avec M' point projeté selon une projection orthogonale de M dans le plan (x,y)



Coordonnées sphériques

On note donc :

$$\Psi(r, \theta, \phi) \textbf{\textit{ fonction d'onde réelle ou complexe}}$$

avec (r, θ, ϕ) ***coordonnées sphériques*** de l'électron.

Pour représenter, dans un espace, cette fonction mathématique dépendant de 3 coordonnées de l'espace, il faudrait donc un espace de dimension 4.
On peut simplement représenter :

- des ***courbes iso-niveau***, 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 iso-altitude pour représenter un relief sur une carte à 2 dimensions)
- ou mieux le carré ou la norme au carré de la fonction d'onde pour une valeur fixée à 0,95 de la densité volumique de probabilité de présence (***courbes iso-densité***, voir ci-après).

On montre, par ***résolution de l'équation de Schrödinger***, que cette fonction d'onde se met sous la forme d'un produit de deux fonctions :

- l'une ne dépendant que de la coordonnée radiale, r, et appelée ***partie radiale*** de la fonction d'onde ; on la note R(r) ;
- l'autre dépendant des coordonnées angulaires, (θ, ϕ), et appelée ***partie angulaire*** de la fonction d'onde ; on la note $Y(\theta, \phi)$

D'où :

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi)}$$

On peut donc alors s'intéresser à l'étude mathématique et à la représentation de :

- la ***partie radiale*** R(r) de la fonction d'onde, R(r) fonction ne dépendant que de la coordonnée radiales r ;
- et de la ***partie angulaire*** $Y(\theta, \phi)$ de la fonction d'onde, $Y(\theta, \phi)$ fonction ne dépendant que des coordonnées angulaires (θ, ϕ).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.

b- Signification de la fonction d'onde (à connaître)

La ***fonction d'onde*** Ψ n'a pas de signification physique particulière.

Cependant, le ***carré ou la norme au carré*** de la fonction d'onde Ψ $\|\Psi\|^2$, représente une ***densité volumique de probabilité de présence*** de l'électron.

Ainsi, lorsqu'on recherche la probabilité élémentaire, notée dP, de présence de l'électron dans un élément de volume élémentaire, noté dV, on a :

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

Remarque :

Cette définition donne la dimension de la fonction d'onde Ψ en $m^{-3/2}$ et surtout du carré ou de la norme au carré de la fonction d'onde (qui a un sens physique contrairement à la fonction d'onde) en m^{-3}, la probabilité étant un nombre sans dimension.

La ***densité volumique de probabilité*** de présence, $\|\Psi\|^2$, est homogène à l'inverse d'un volume.

La probabilité de trouver l'électron sur un espace A est alors :

$$0 < P(A) = \iiint_A \|\Psi\|^2 \cdot dV \leq 1$$

Remarque :

Il s'agit d'une intégrale triple (intégration sur 3 variables de l'espace du carré ou de la norme au carré de la fonction d'onde).

La probabilité de trouver l'électron sur tout l'espace est alors 1.
La ***fonction d'onde*** Ψ est donc ***normée***, donc bornée et prenant des valeurs nulles à l'infini.

La ***fonction d'onde*** Ψ est donc en résumé :

- une fonction mathématique dépendant de 3 variables (coordonnées spatiales de l'électron)
- normée, bornée et s'annulant à l'infini puisque l'électron ne peut pas être à l'infini du noyau.

Il peut être intéressant de donner une représentation de la densité de probabilité par des courbes dites ***iso-densité de probabilité***, courbes donnant l'ensemble des points où la densité volumique de probabilité de présence, $\|\Psi\|^2$, prend une même valeur comprise entre 0 et 1 strictement.

On obtient ainsi une « ***image*** » du volume occupé par l'électron.

3- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger (*à admettre et à connaitre*)

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

Le noyau est supposé ***immobile*** (***Approximation de Born-Oppenheimer***). Il est situé au centre du repère orthonormé en étant assimilé à un point matériel.

La résolution de l'***équation de Schrödinger*** est, dans le cas de l'atome d'hydrogène, exacte. L'équation différentielle de Schrödinger étant linéaire dans le cas de l'atome d'hydrogène ou l'ion hydrogénoïde alors que ce n'est plus le cas pour l'atome poly-électronique (en raison des répulsions électroniques).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 15 pages.