

Devoir 2

Devoir 2 - Orbitales atomiques des systèmes hydrogénéoïdes - CORRECTION

2.1 Orbitales atomiques : l'ion hydrogénéoïde ${}_5B^{4+}$ (d'après extrait Partiel 2012-2013)

On s'intéresse à l'ion hydrogénéoïde ${}_5B^{4+}$ dans un état d'énergie $E = -37,78 \text{ eV}$.

1. Pour trouver le nombre quantique principal caractéristique de cet état, on résoud :

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2} = -37,78 \text{ eV}$$

avec $Z = 5$ et on trouve :

$$\boxed{n = 3}$$

2. L'état est dégénéré : la dégénérescence orbitale vaut :

$$\boxed{g = n^2 = 9}$$

et la dégénérescence totale (incluant le spin $\pm \frac{1}{2}$) vaut $2g = 2n^2 = 18$.

3. Le nombre d'OA associées à cette énergie E_3 est donné par la dégénérescence orbitale : 9 OA.
4. (a) Orbitale de type ns donc *symétrie sphérique*. La représentation schématique de cette OA reflète la symétrie sphérique : c'est donc un sphère, et en coupe, un cercle (cf figure 2.1).
(b) La densité de probabilité radiale $D(r)$ est la probabilité de trouver l'électron par unité de distance r au noyau, indépendamment de la direction.

$$\boxed{D(r) = r^2 R(r)^2 = \frac{dP_r}{dr}}$$

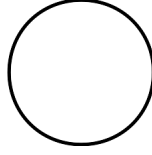


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une OA ns

- (c) Si la densité radiale s'annule pour 2 valeurs de r , alors l'OA aussi (il faut que la partie radiale $R(r)$ s'annule, puisque Y partie angulaire est constante). Or un ensemble de points équidistants du noyau définit une sphère : il y a donc *deux sphères nodales*. On lit sur le graphe les rayons de ces sphères nodales : $r_1 \simeq 0,4a_0$ et $r_2 \simeq 1,4a_0$.
- (d) La densité radiale d'une OA ns admet n maxima, ici 3. *Il s'agit de l'orbitale 3s.*
- (e) L'OA considérée est de type s donc $l = 0$ et $m = 0$.
 Nombre quantique principal : $n = 3$. $n \in \mathbb{N}^*$.
 Nombre quantique secondaire : $l = 0$. $0 \leq l \leq n - 1$.
 Nombre quantique magnétique : $m = 0$. $-l \leq m \leq +l$.

(f)

$$\boxed{\Psi_{3s}(r) = C(ar^2 + br + c)e^{\frac{-5r}{3a_0}}}$$

2.2 Orbitales atomiques d'un hydrogéoïde (extrait Partiel 2016-2017)

L'expression générale d'une orbitale atomique $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ d'un hydrogéoïde de numéro atomique Z s'écrit en coordonnées sphériques (r, θ, φ) :

$$\psi = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_l(\theta) \exp(im\varphi) \quad (2.1)$$

où : R_{nl} est la partie radiale et Y_l^m la partie angulaire, dans laquelle $\Theta_l(\theta)$ est un polynôme en $\sin \theta \cos \theta$.

On considère les orbitales atomiques :

$$\psi_a = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \cos \theta \quad (2.2)$$

$$\psi_b = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C' \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \cos \theta \quad (2.3)$$

1. Le degré du polynôme en r est $n-1$ d'où n , ou bien lecture de n au dénominateur de la première exponentielle ; l est donné par le degré du polynôme en θ , m se lit dans l'exponentielle complexe.
 Pour ψ_a comme pour ψ_b : pas d'exponentielle complexe donc $m=0$.
 Pour ψ_a : on lit $n=2$ et $l=1$ donc $\psi_a = \psi_{2,1,0} = 2p_0$
 Pour ψ_b : on lit $n=3$ et $l=1$ donc $\psi_b = \psi_{3,1,0} = 3p_0$
2. Les énergies sont quantifiées et la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à : $E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$.
 Pour ψ_a : $E_2 = -R_y \frac{Z^2}{2^2} = -3,40 Z^2 eV$;
 Pour ψ_b : $E_3 = -R_y \frac{Z^2}{3^2} = -1,51 Z^2 eV$.
3. dégénérescence orbitale = n^2 donc pour ψ_a , 4 ; pour ψ_b : 9.
 NB : dégénérescence totale (tenant compte du spin) = $2n^2$.
 donc pour ψ_a , 8 ; pour ψ_b : 18.
4. Elles sont indépendantes de φ donc *symétrie de révolution* autour de l'axe z .
5. (a) Maximales pour $|\cos\theta|$ maximum = 1 donc pour $\theta = 0$ ou π .
 (b) Nulles pour $|\cos\theta| = 0$ donc pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ c'est-à-dire le plan (xOy) .
6. Etude de l'orbitale ψ_a .
 (a) Tracé de l'allure de la partie radiale de ψ_a , $R_{2,1}(r)$: cf figure 2.2

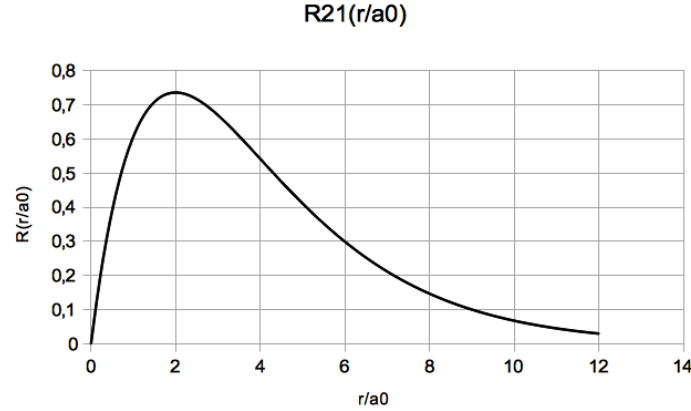


FIGURE 2.2 – Tracé de l'allure de la partie radiale de ψ_a : $R_{2,1}(r)$

- (b) Etude dans un plan contenant Oz ($\varphi = \text{constante}$) des courbes d'isodensité, d'équation $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 = K$

- i. Courbes symétriques par rapport à z, x, y, O et tous plans passant par z, et le plan (xOy).
NB : dans l'espace, les surfaces d'isoamplitude ou d'isodensité de la $2p_0 = 2p_z$ possèdent une *symétrie de révolution* autour de z.
- ii. Représentation de courbes d'isoamplitude ou d'isodensité pour l'orbitale $2p_0$: cf. figure 2.3

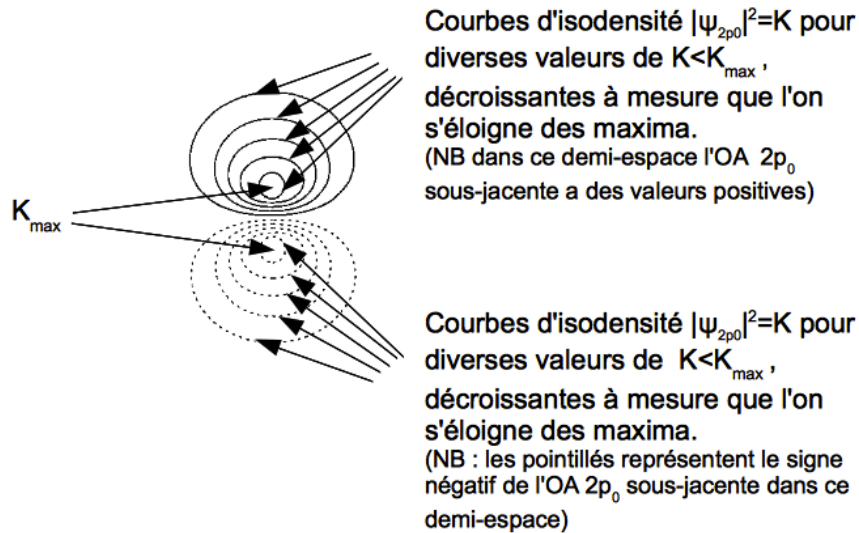


FIGURE 2.3 – Courbes d'isoamplitude (signes + et - représentés) de l'orbitale $2p_0$ de l'atome d'hydrogène (l'axe vertical est l'axe z). Pour l'isodensité, l'allure est proche mais les lignes sont continues (signe positif partout).