



CH-110 Advanced General Chemistry I

Prof. A. Steinauer
angela.steinauer@epfl.ch

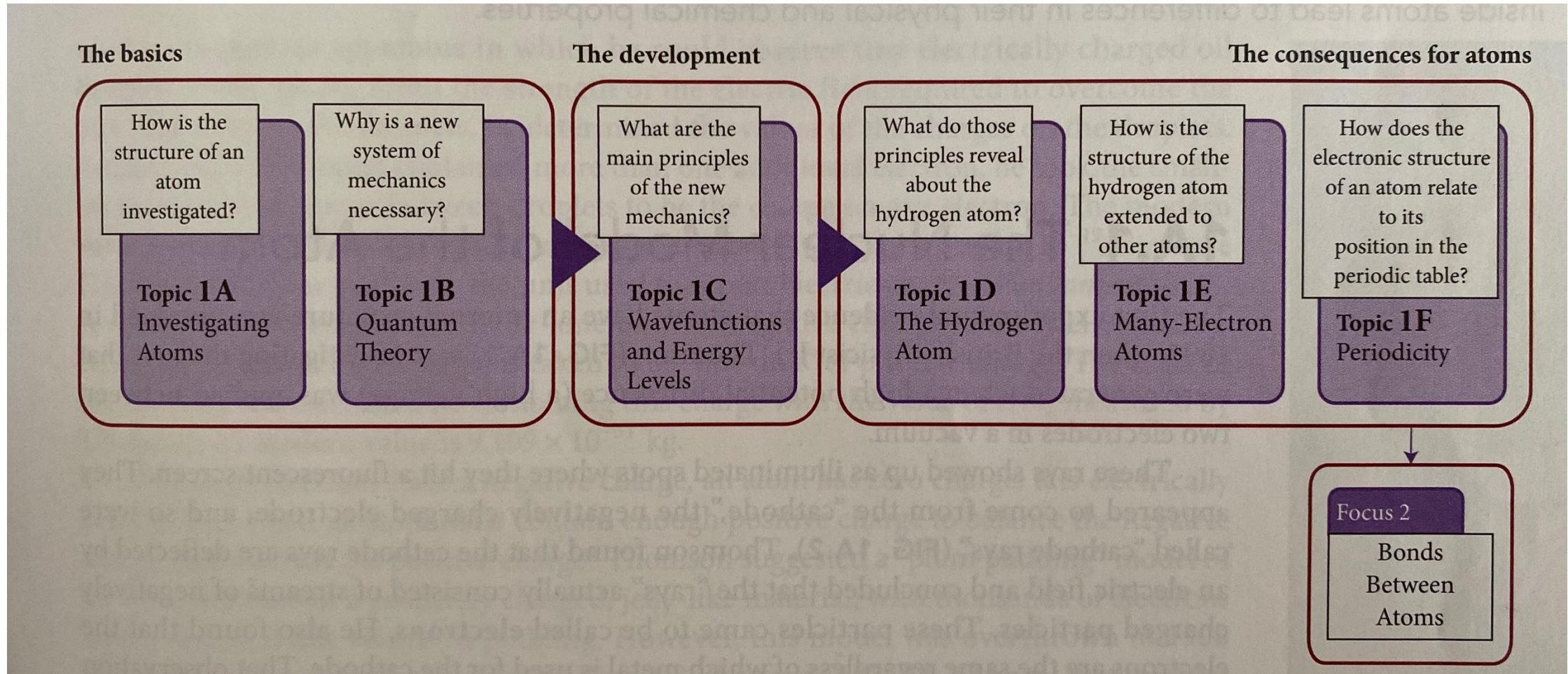
Notes d'ordre administratif

- Partager les slides en avance
- Partager le PDF du livre de référence
- Retour via Moodle: Merci!
- Ce que je peux mettre en place pour vous:
 1. *Les corrigés des séries vous seront donnés en avance (dès que possible)*
 2. *Les enregistrements vidéos devrait être sous-titrer normalement. Je vais revérifier avec l'équipe media.*
 3. *J'essaierai de développer les cours d'avantage au tableau noir.*

Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie

Topic 1C

Plan du chapitre 1(Thème 1: Atoms)



Topic 1C.1 Les fonctions d'ondes et leur interpretation

Topic 1C.2 La quantification de l'énergie

EN QUOI L'ÉTUDE DE CE DOMAINE
EST-ELLE IMPORTANTE ?

- Dans toutes les approches de mécanique quantique, il est crucial de connaître les propriétés des fonctions d'ondes, ainsi que les informations qu'elles contiennent.

LES INFORMATIONS QUE VOUS
DEVRIEZ DÉJÀ CONNAÎTRE?

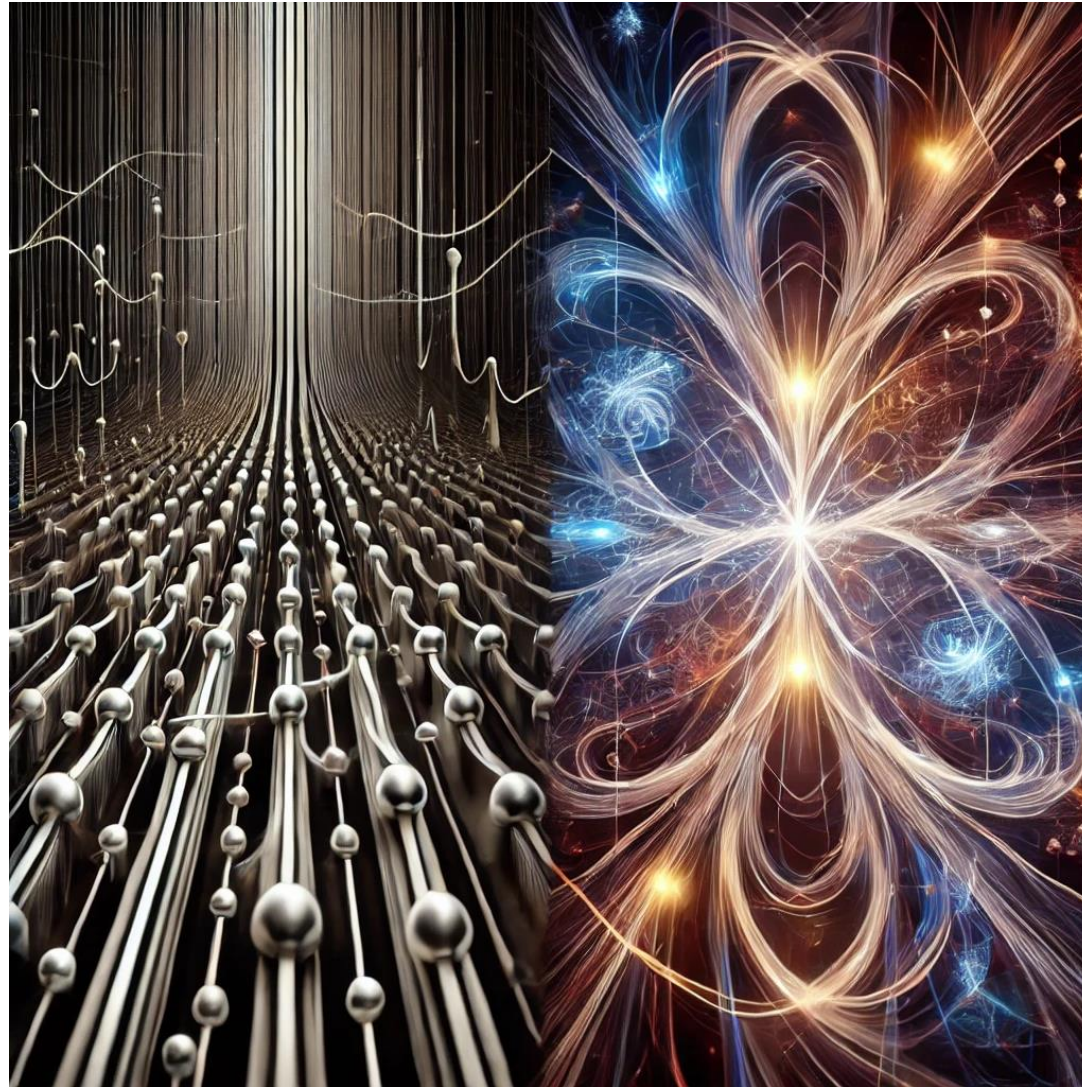
- Propriétés des fonctions sinus($\sin x$)
- Concept de dualité
- La relation de De Broglie, entre le moment cinétique et la longueur d'onde
- Heisenberg uncertainty principle

La fonction d'onde et son interprétation

Topic 1C.1

Mécanique
classique:

Trajectoire
parfaitement
définie et donc
prédictible.

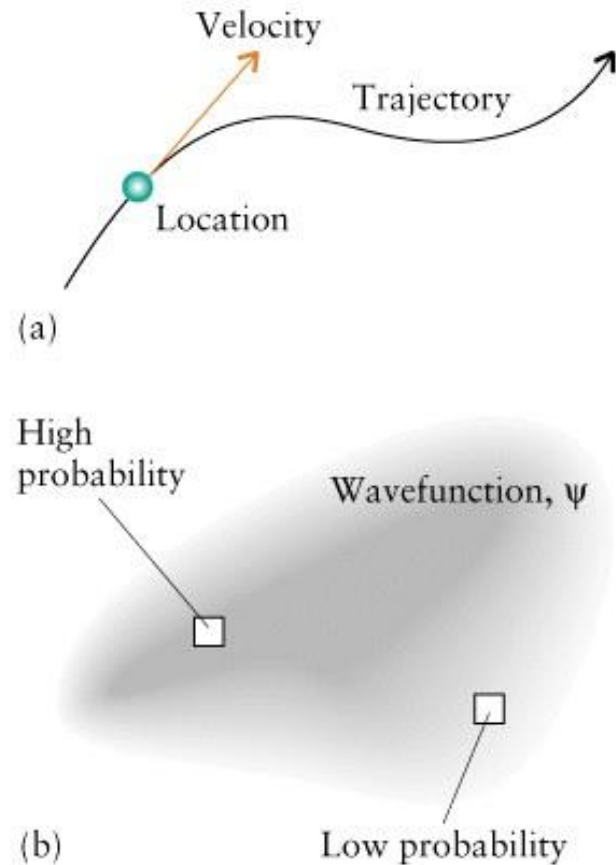


Mécanique
quantique:

Distribution de
probabilités

1C.1 The wavefunction and its interpretation

Au derniers cours: Mécanique classique vs. quantique



- **Mécanique classique:** la position et la Vitesse d'une particule sont parfaitement défini à chaque instant t (trajectoire) décrites par un chemin ou une fonction de la position.
- **Mécanique quantique:** la particule est décrite par son caractère ondulatoire à l'aide d'une fonction d'onde ψ (sans position exacte) mais avec une distribution de probabilités ψ^2 .

1C.1 La fonction d'onde et son interprétation

Derniers cours: L'équation de Schrödinger

- L'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la **fonction d'onde** pour n'importe quelle particule confinée dans une région de l'espace, en particulier **les électrons confinés** au sein des atomes et molécules.

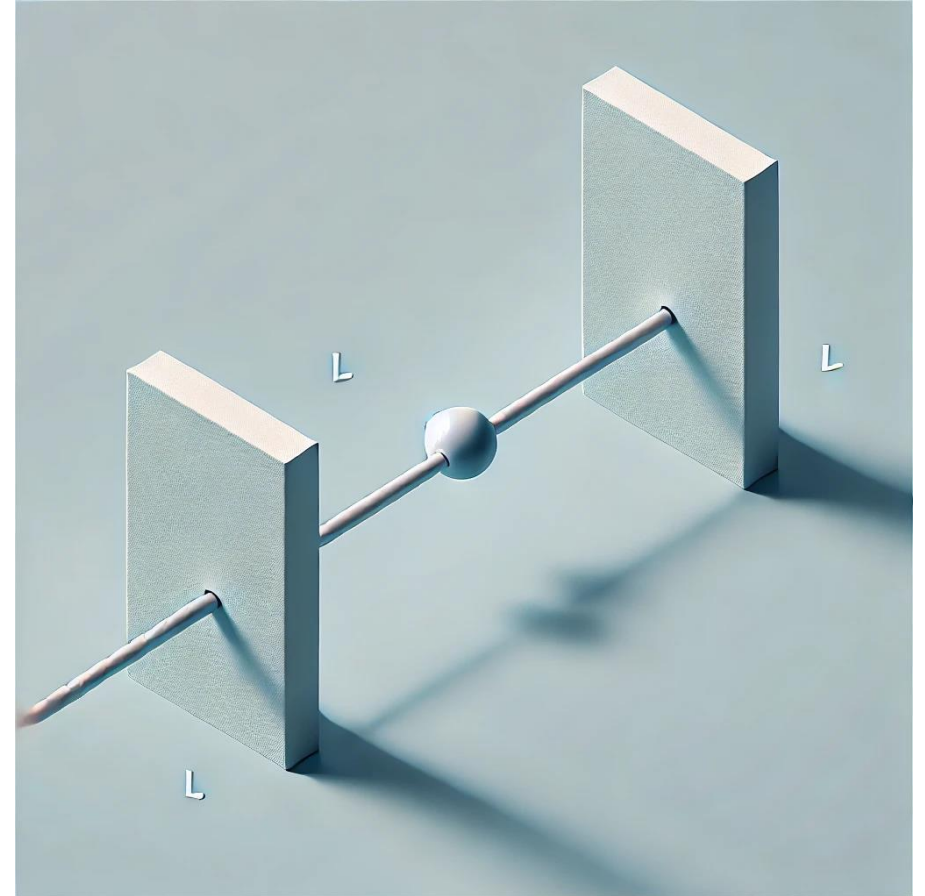
$$H\psi = E\psi$$

- Nous n'utiliserons pas directement cette équation dans ce cours.
- Vous devrez être capable de **reconnaitre** (pas connaître par cœur, elles seront fournies dans formulaire) la forme de certaines de ses solutions, sans avoir besoin de savoir comment ces solutions sont trouvées.

1C.1 La fonction d'onde et son interprétation

Au derniers cours: Le model de la particule dans la boîte

- L'équation de Schrödinger permet de calculer la **fonction d'onde ψ** ainsi que **l'énergie correspondante E** .
- Le model de la particule dans la boîte est utilisé pour démontrer **comment cette équation permet de décrire un système quantique simple**.
- Simple **model du système**: une **seule particule de masse m** est confiné dans une boîte à **une dimension** définie par deux murs impénétrables à une distance L l'un de l'autre.



1C.1 La fonction d'onde et son interprétation

Au dernier cours: L'équation de Schrödinger (indépendante du temps)

- Pour une particule de masse m se déplaçant en une seule dimension confinée dans une région où l'énergie potentielle est décrite par $V(x)$, l'équation devient alors:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{V(x)\psi}_{\text{Energie potentielle}} = \underbrace{E\psi}_{\text{Energie totale}}$$

- Que l'on peut aussi écrire sous la forme: $H\psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Les deux notations sont valables. L'utilisation du symbole ψ sans expliciter la variable est commun lors de discussions théoriques, alors que $\psi(x)$ est souvent utilisé pour mettre l'accent sur la variable

1C.1 La fonction d'onde et son interprétation

Au derniers cours: Les expressions mathématiques de la particule dans la boîte

A cause des conditions de bords seules les fonctions d'onde **avec certaines longueurs d'onde** peuvent exister dans la boîte. La fonction d'onde du système est dérivée de la **résolution** de **l'équation de Schrödinger (indépendante du temps)** pour la particule dans la boîte, qui sont:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$
$$n = 1, 2, \dots$$

- Pour que $\psi_n(x)$ puisse satisfaire les conditions de bord $\psi_n(L) = 0$, $\frac{n\pi x}{L}$ doit être **un entier multiple** de π lorsque $x = L$, afin que la fonction sinus soit égale à zéro. Ce qui n'est possible que lorsque n est un **entier strictement positif** (1, 2, 3,...), car:
- $\sin(n\pi) = 0$ lorsque $n=1,2,3,\dots$

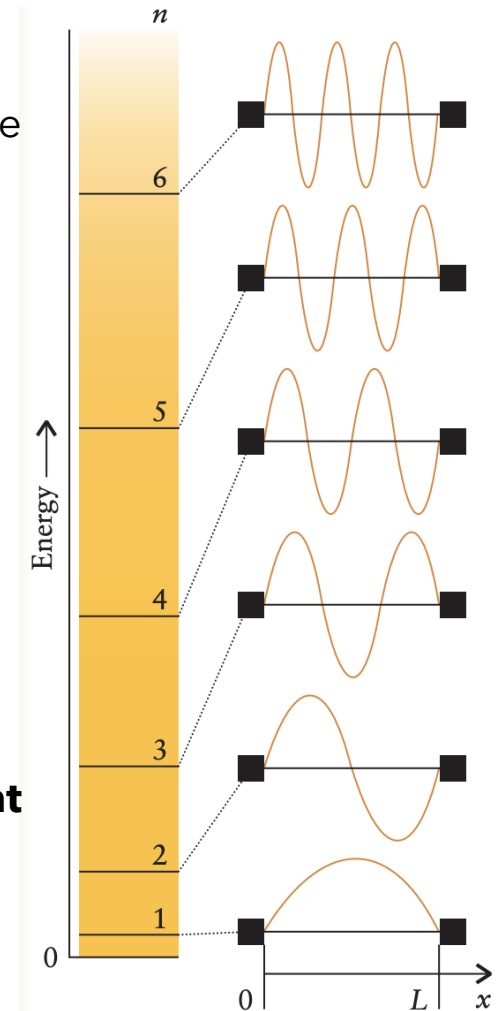


Figure 1C.3

1C.1 La fonction d'onde et son interprétation

Au derniers cours: Les expressions mathématiques de la particule dans la boîte

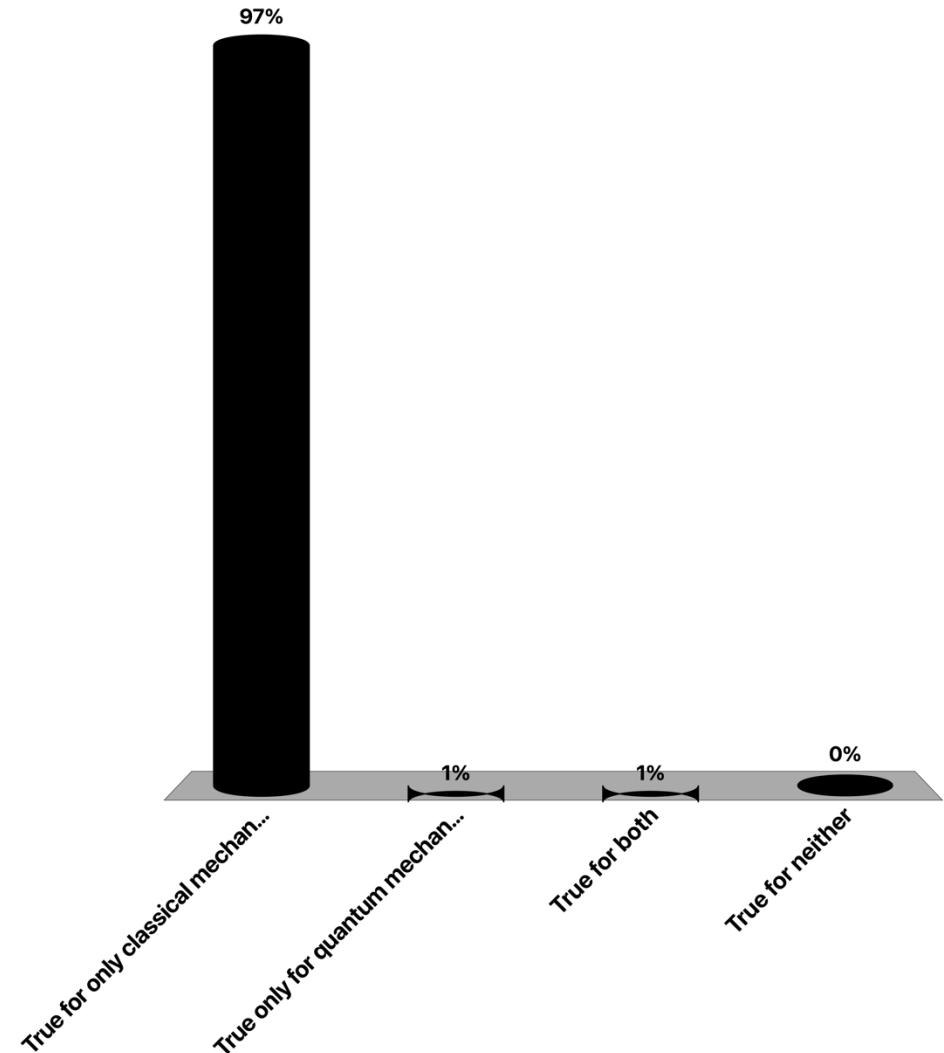
n , est un nombre quantique.

Un **nombre quantique**:

- Est un entier (ou dans certain cas des demis, tel que $\frac{1}{2}$, voir Topic 1D)
- Ce sont des paramètres de la fonction d'onde
- Spécifie un état

Les objets ont une position et une vitesse bien définies.

- A. Vrai, uniquement en mécanique quantique
- B. Vrai, uniquement en mécanique classique
- C. Vrai, pour les deux
- D. Vrai pour aucuns



Session ID: 346047

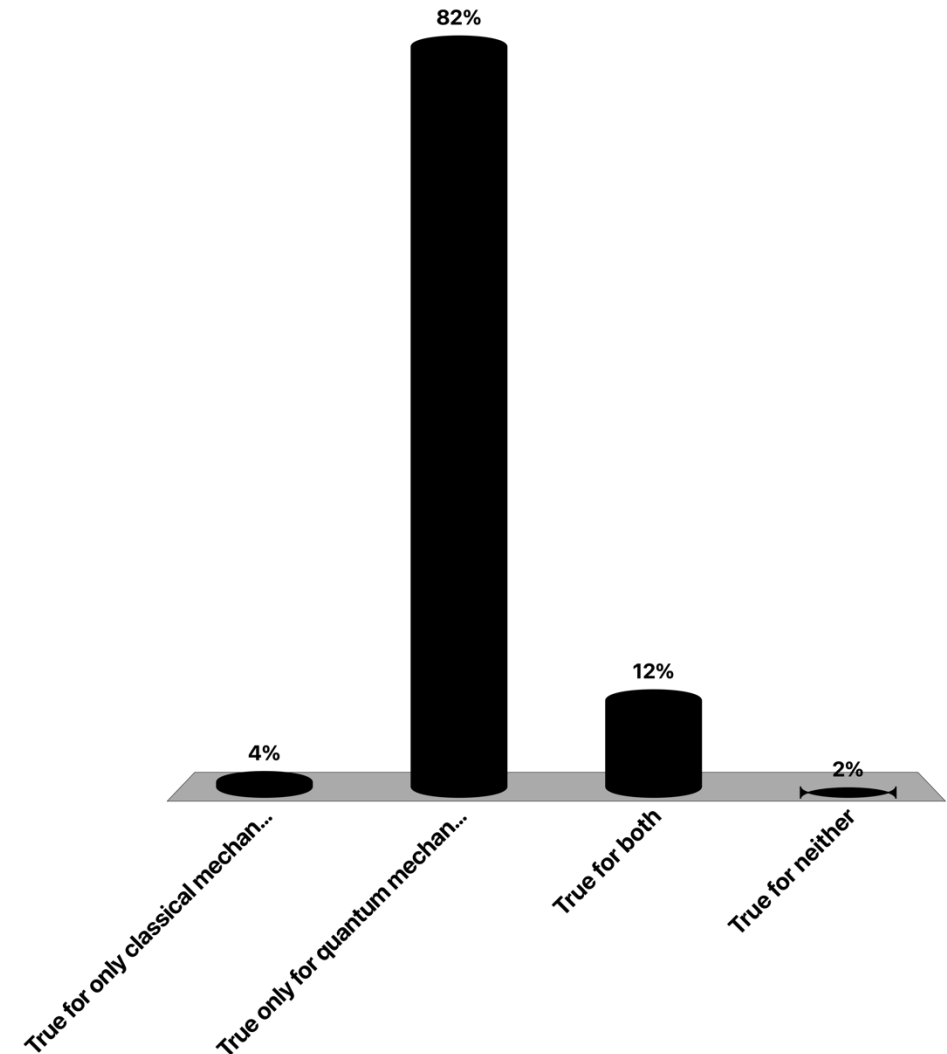
1C.2 La quantification de l'énergie

Réponse: Vrai, uniquement en mécanique quantique.

- En **mécanique classique**, les objets ont **une position et une vitesse bien définies** à tout moment. Il est possible de mesurer chacune de ces propriétés avec une infinie précision.
- En **mécanique quantique**, les particules ne peuvent pas avoir à la fois une position et une vitesse avec infinies précisions, dû au **Principe d'incertitude d'Heisenberg**. A la place, elles sont décrites par de fonctions d'ondes qui vous donnent la probabilité de trouver particule à une certaine position et dans un certain état, ce qui mène irrémédiablement à un principe d'incertitude.

Les caractéristiques ondulatoires (telles que les interférences)
peuvent être observer pour des particules.

- A. Vrai, uniquement en mécanique quantique
- B. Vrai, uniquement en mécanique classique
- C. Vrai, pour les deux
- D. Vrai pour aucuns



Session ID: 346047

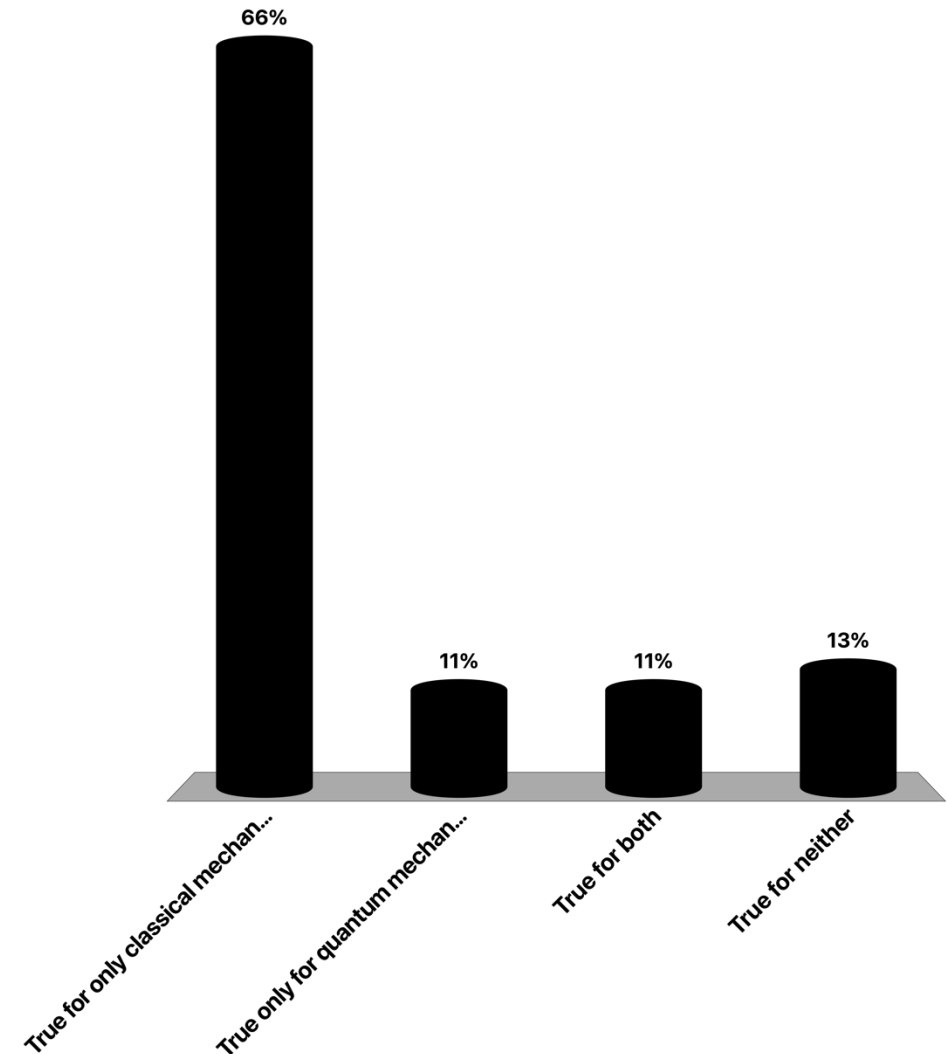
1C.2 La quantification de l'énergie

Réponse: Vrai pour les deux

- En **mécanique quantique**, les particules, telle que les électrons et les photons possèdent des **caractéristiques ondulatoires**, en particulier **interférence patterns**. L'expérience de la double fente le démontre bien, lorsque des particules individuelles génère des interférences, preuve de leur nature ondulatoire.
- En **mécanique classique**, certaines caractéristiques ondulatoires peuvent aussi être observer chez les systèmes macroscopiques, telles que les vagues de l'eau ou les ondes de son, qui peuvent aussi donner lieu à des interférences.

L'Energie d'un système est continue et peut prendre toutes les valeurs.

- A. Vrai, uniquement en mécanique quantique
- B. Vrai, uniquement en mécanique classique
- C. Vrai, pour les deux
- D. Vrai pour aucuns



Session ID: 346047

1C.2 La quantification de l'énergie

Réponse: Vrai, uniquement en mécanique classique.

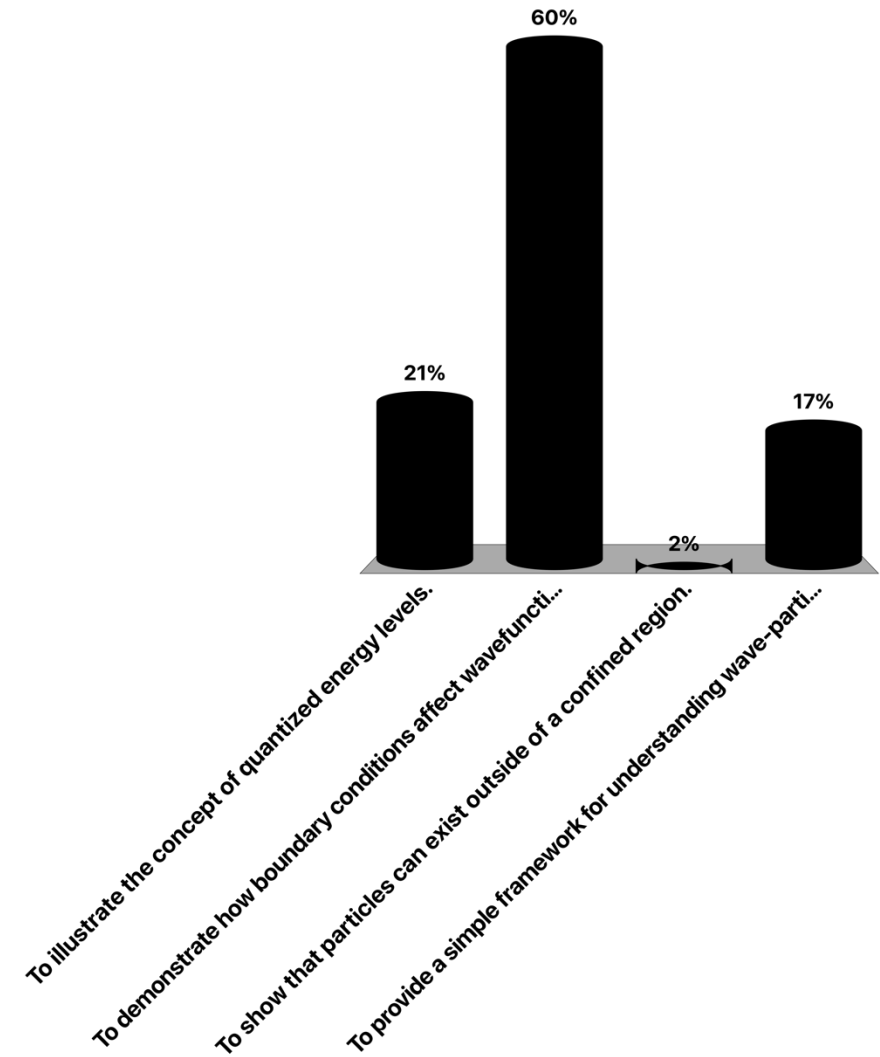
- En **mécanique classique**, l'énergie est considérée **continue** et elle peut prendre n'importe quelle valeur. Par exemple, une particule classique peut avoir n'importe quelle énergie cinétique et potentielle, dépendent de sa position et son mouvement. En **mécanique quantique**, les niveaux d'énergie sont **quantifiés/discrets**, ce qui signifie que les particules (tels les électrons au sein des atomes) ne peuvent avoir que des valeurs spécifiques d'énergie. Ces valeurs ne sont pas arbitraires; en revanche, elles ne peuvent exister qu'à des niveaux discrets d'énergie.

La quantification de l'énergie

Topic 1C.2

En mécanique quantique, quel est le but du model de la particule dans la boîte ? Plusieurs réponses sont possibles.

- A. Pour illustrer le concept de quantification de l'énergie.
- B. Pour démontrer les effets des conditions de bord sur la fonction d'onde.
- C. Pour démontrer que les particules peuvent exister en dehors d'un espace confiné.
- D. Pour fournir un model simple capable d'illustrer la dualité onde-particule.



1C.2 La quantification de l'énergie

Les énergies de la particule dans la boîte

Les fonctions d'ondes associées à différents nombres quantiques principale n possèdent aussi des énergies spécifiques. Comment calcule-t-on ces énergies?

Tant que la particule reste dans la boîte, l'énergie potentielle est nulle:

$$E_k = E_{total}$$

En utilisant la relation de De Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$):

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{(p)^2}{2m} = \frac{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

1C.2 La quantification de l'énergie

Les énergies de la particule dans la boîte

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{(p)^2}{2m} = \frac{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

A ce stade il faut reconnaître que seul **des multiples entiers d'une demi-longueur d'onde** peuvent être contenus dans la boîte:

Les fonctions d'ondes possible, pour une particule dans une boîte à une dimension, doivent satisfaire la condition suivante: $\lambda = 2L, L, \frac{2}{3}L, \dots$

Ainsi, les seules longueurs d'ondes possibles sont:

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \text{ with } n = 1, 2, \dots$$

En insérant l'expression de λ dans la formule pour l'énergie, on obtient:

$$E_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\left(\frac{2L}{n}\right)^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

1C.2 La quantification de l'énergie

Que vous dit cette équation ?

$$E_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\left(\frac{2L}{n}\right)^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

La masse au dénominateur: les niveaux d'énergies sont plus bas et plus resserrés pour les particules plus lourdes.

La longueur au dénominateur: lorsque les parois se rapprochent l'une de l'autre (L plus petit), les niveaux d'énergie sont plus haut et plus espacés. A l'inverse, lorsque les parois s'écartent (L plus grand), les niveaux d'énergies se rapprochent.

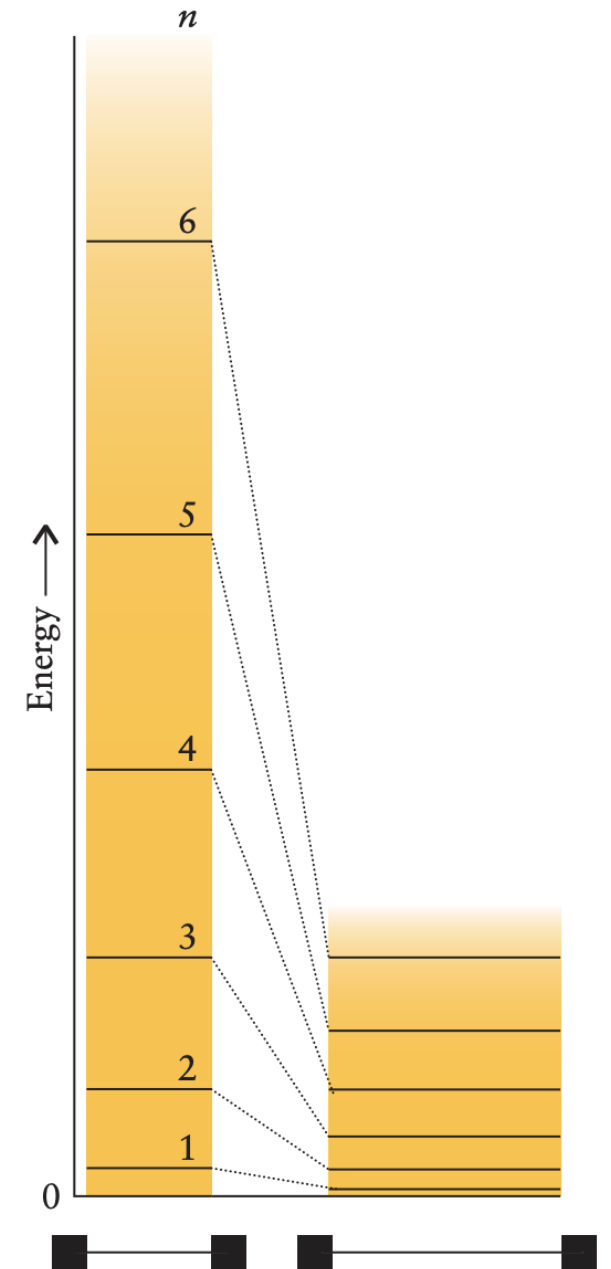


Figure 1C.4

1C.2 La quantification de l'énergie

Que vous dit cette équation ?

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

- n doit être un entier positif → **l'énergie est quantifiée!**
- La quantification de l'énergie est le résultat des conditions de bords sur la fonction d'onde.
- **Le model de la particule dans la boîte s'applique aux atomes:**
- Les électrons doivent, eux aussi, satisfaire certaines conditions de bords, cette fois, en trois dimensions.
- Nous reverrons le concept de ligne spectrale en traitant le spectre d'absorption de l'atomes d'hydrogène! (TOPIC 1D)

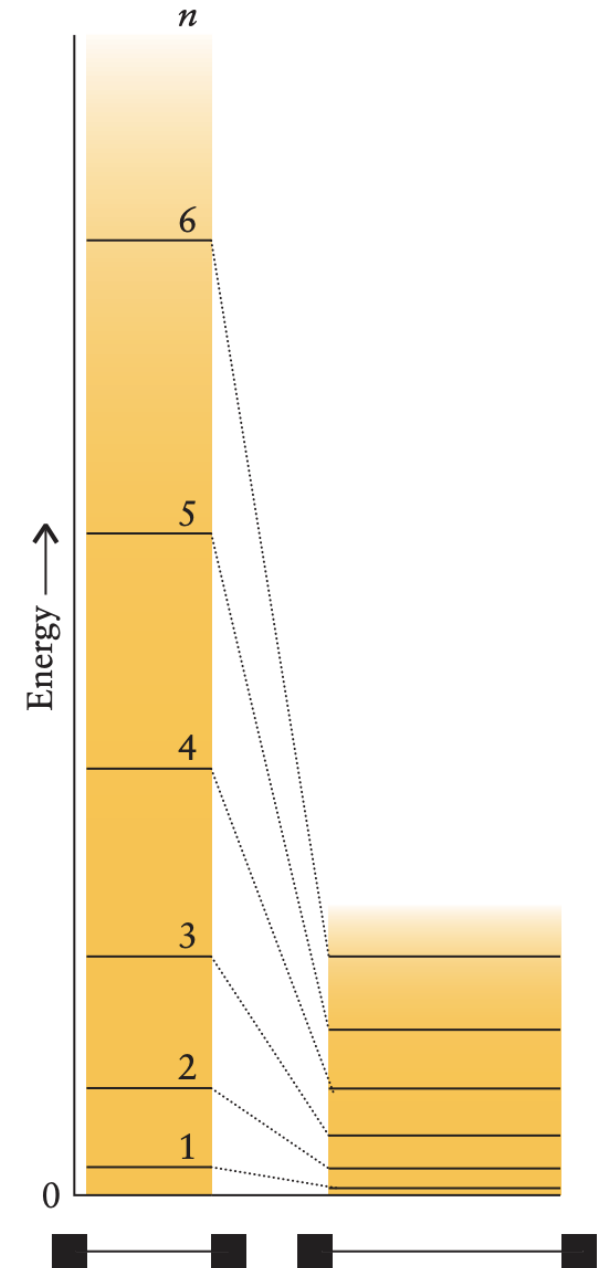


Figure 1C.4

1C.2 La quantification de l'énergie

L'espacement des niveaux d'énergie

$$\begin{aligned} E_{n+1} - E_n &= \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \\ &= \{(n+1)^2 - n^2\} \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \end{aligned}$$

Lorsque L ou m augmente, l'espace entre deux niveaux d'énergie voisins diminue.

Les objets macroscopiques confiné dans des espaces de tailles ordinaires ont des niveaux d'énergies extrêmement proche les uns des autres: **quantification indétectable**.

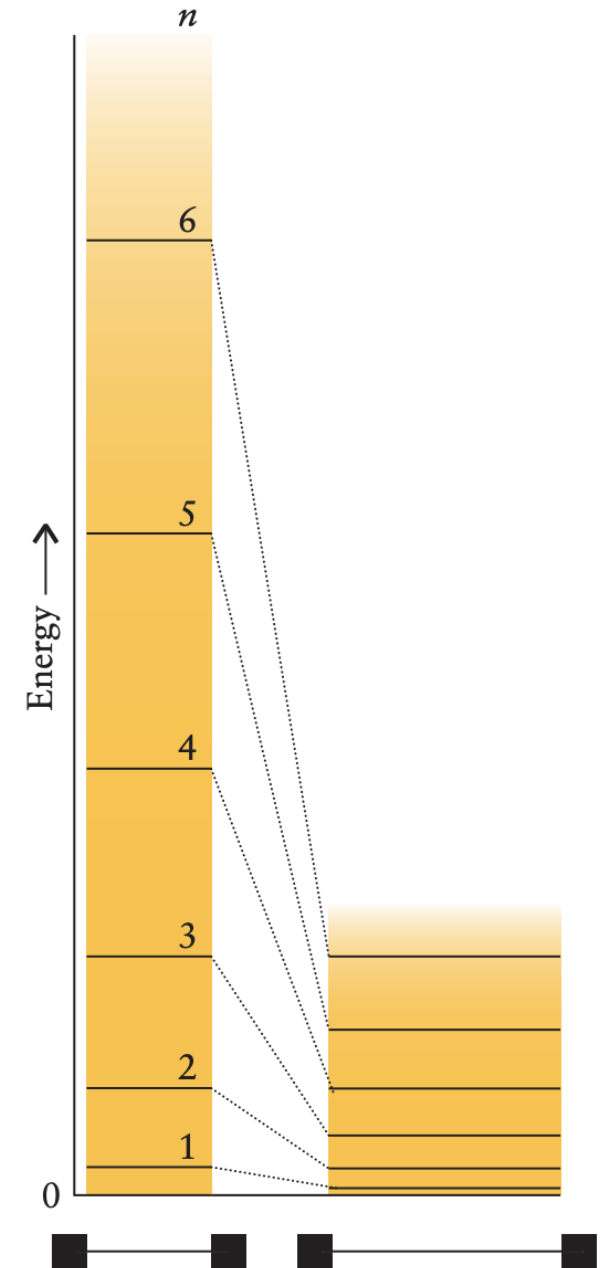


Figure 1C.4

1C.2 La quantification de l'énergie

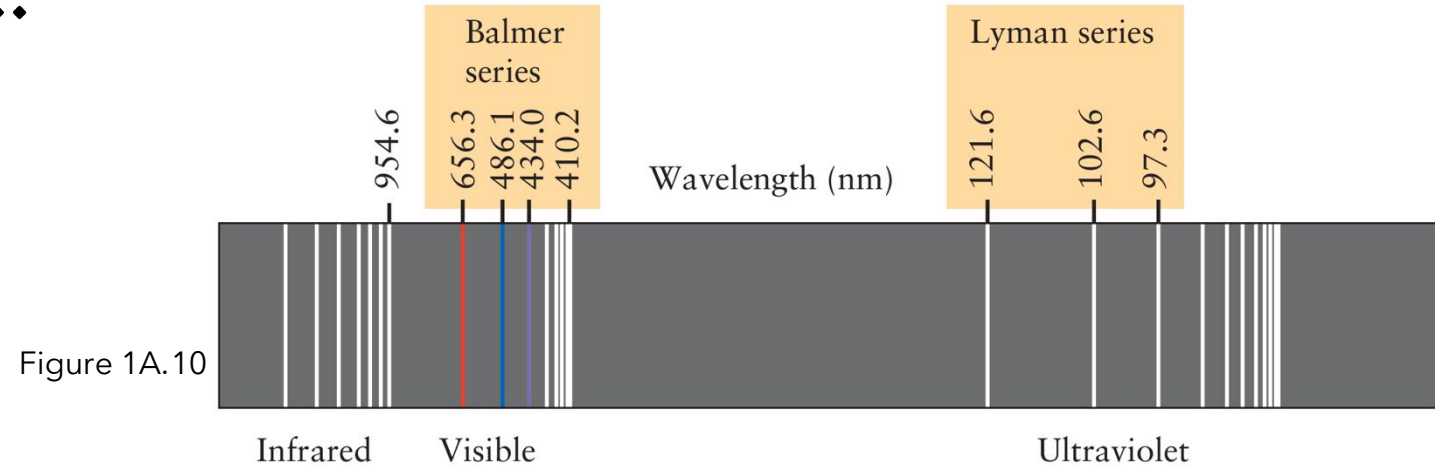
Quantification de l'énergie et le spectre de l'atome d'hydrogène

L'énergie est quantifiée → cette conséquence est nécessaire pour comprendre **le spectre atomique de l'hydrogène** (Topic 1A).

Particle in a box	Hydrogen atom
1D	3D
Mûrs/parois physiques	Pas de parois physique, mais les électrons sont confinés par l'attraction du noyau.
Energie quantifiée	

1C.2 La quantification de l'énergie

Que sont ces lignes?!



Une ligne spectrale représente **la transition d'un électron entre différents niveaux d'énergie permis.**

La différence d'énergie est diffusée sous-forme de photons.

$$h\nu = E_{upper} - E_{lower} = \Delta E$$

Cette équation est connue comme **la condition de fréquence de Bohr.**

1C.2 La quantification de l'énergie

Exemple 1C.1: Calculer les énergies de la particule dans la boîte

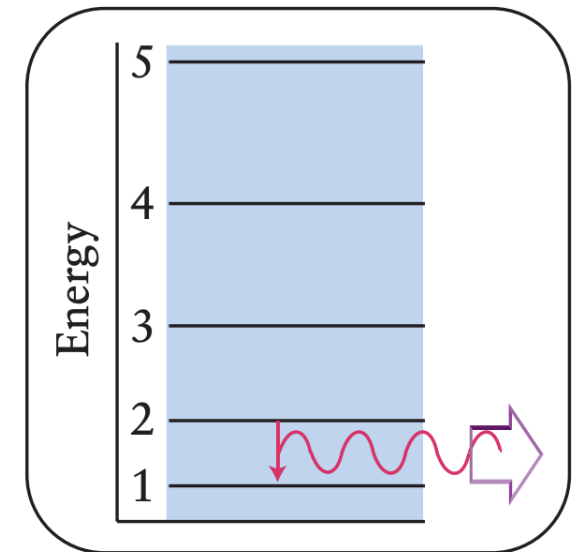
Nous allons estimer les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Estimation: «back of the envelope» calculs

On traite l'atome d'hydrogène comme **une boîte à une dimension de 150. pm** (le diamètre approximatif de l'atome) contenant un seul électron.

Calculer la différence d'énergie **entre le niveau le plus bas et les niveaux plus élevés** d'énergie.

Si l'électron se relaxe depuis **le deuxième niveau jusqu'au niveau le plus bas**, quelle sera la longueur d'onde de la radiation émise sous forme de photons ?



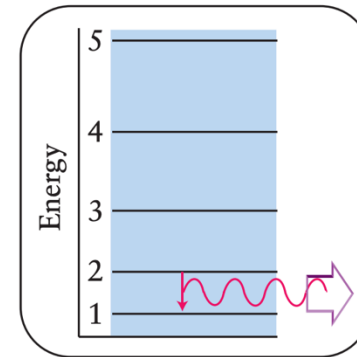
1C.2 La quantification de l'énergie

Example 1C.1: Calculer les énergies de la particule dans la boîte

SOLVE The mass of the electron is found inside the back cover.

From Eq. 12 with $n = 1$, $2n + 1 = 3$,

$$E_2 - E_1 = \frac{3h^2}{8m_e L^2}$$



From $E_2 - E_1 = h\nu$,

$$h\nu = \frac{3h^2}{8m_e L^2}, \text{ so } \nu = \frac{3h}{8m_e L^2}$$

From $\lambda = c/\nu$,

$$\lambda = \frac{c}{(3h/8m_e L^2)} = \frac{8m_e c L^2}{3h}$$

1C.2 La quantification de l'énergie

Example 1C.1: Calculer les énergies de la particule dans la boîte

Now substitute the data:

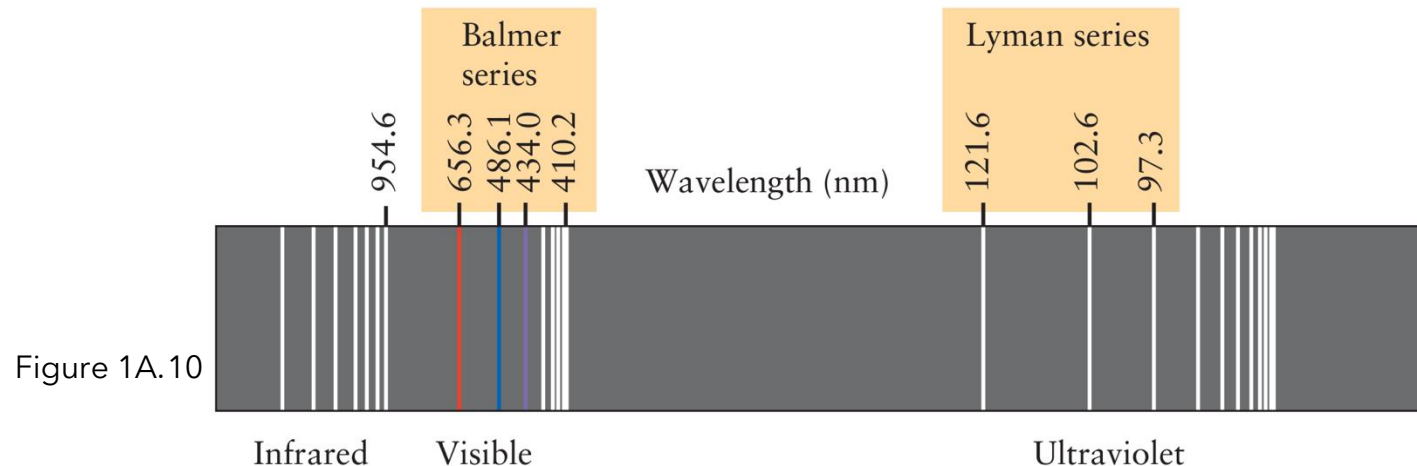
$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{8 \times \overbrace{(9.109\,39 \times 10^{-31} \text{ kg})}^{m_e} \times \overbrace{(2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}^c \times \overbrace{(1.50 \times 10^{-10} \text{ m})^2}^{L=150 \text{ pm}}}{3 \times \underbrace{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}_h} \\&= \frac{8 \times 9.109\,39 \times 10^{-31} \times 2.998 \times 10^8 \times (1.50 \times 10^{-10})^2}{3 \times 6.626 \times 10^{-34}} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2}{\underbrace{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{s}}_{\text{J}}} \\&= 2.47 \times 10^{-8} \text{ m}\end{aligned}$$

A note on good practice: Note once again how the complicated collection of units is treated: arriving at the correct units for the answer is a sign that you have set up the equation correctly. As usual, it is good practice to go as far as possible symbolically and then to insert numerical values at the last possible stage.

1C.2 La quantification de l'énergie

Example 1C.1: Calculer les énergies de la particule dans la boîte

Evaluate This wavelength corresponds to 24.7 nm. The experimental value for the actual transition in a hydrogen atom is 122 nm. Although there is a big discrepancy, an atom does not have the hard boundaries that confine a particle in a box, and is three-dimensional. The fact that the predicted wavelength has nearly the same order of magnitude as the actual value suggests that a quantum theory of the atom, based on a more realistic three-dimensional model, should give good agreement.



1C.2 La quantification de l'énergie

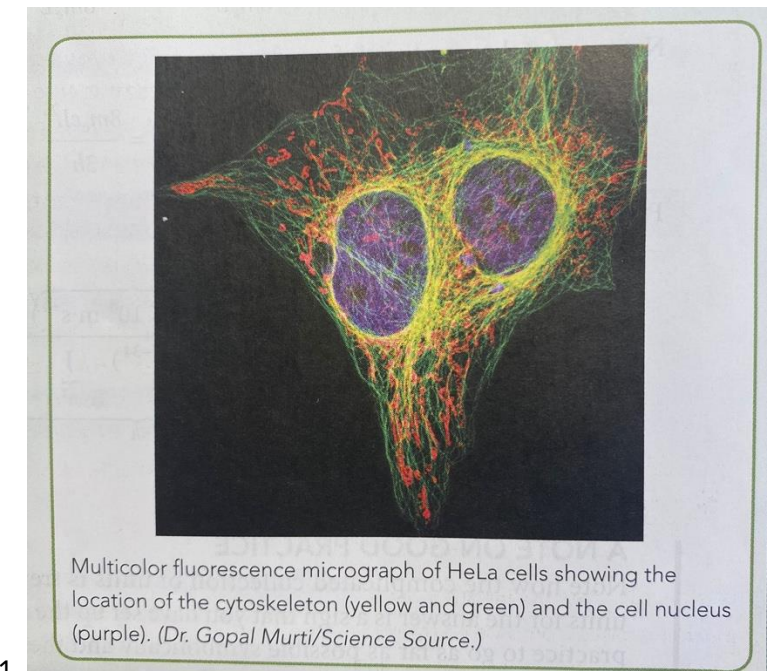
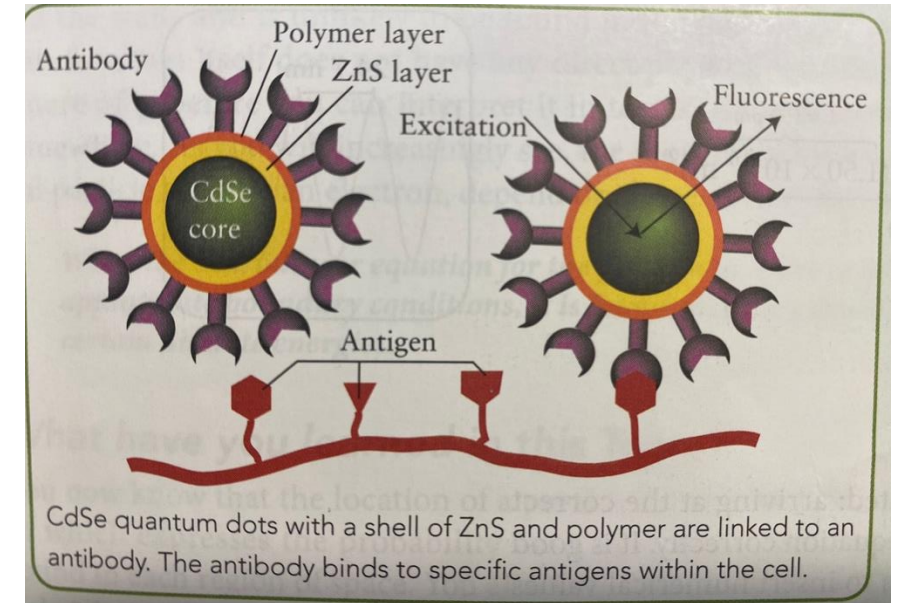
Les nanocristaux

Les électrons dans des particules nanoscopique (1-100 nm diamètre) faites de matériaux semi-conducteurs sont **quantiquement confiné** et se comporte comme le model de la particule dans la boîte: Quantum dots or nanocristaux.

Les nanoparticules de CdSe (cadmium sélénite) recouverte d'une couche de ZnS et d'un polymère, modifié avec des anticorps.

Liaisons avec les cellules spécifiques à un antigène.

La taille du Quantum dot change la longueur d'onde de l'émission: l'imagerie à différentes longueurs d'ondes est possible.



1C.2 La quantification de l'énergie

La particule dans la boîte: le point de zero-energy

- Conséquence directe de l'équation: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$
- Une particule dans une boîte **ne peut pas avoir une énergie nulle**.
- La plus petite valeur de n 1.
- Le niveau d'énergie le plus bas est $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ (**Zero-point energy**)
- Ce que cela signifie: Une particule ne peut rester parfaitement immobile lorsqu'elle est contenue entre deux parois, elle a forcément une certaine quantité d'énergie, dans ce cas précis, au minimum l'énergie cinétique $\frac{h^2}{8mL^2}$.

1C.2 La quantification de l'énergie

Le point de zéro-énergie est consistant avec le principe d'incertitude d'Heisenberg

Le **principe d'incertitude d'Heisenberg** nous dit qu'il existe une limite fondamentale pour l'incertitude simultanée entre la **position** et le **moment cinétique**:

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

- La particule est confinée à l'intérieur d'une boîte, donc **l'incertitude sur la position** Δx est de l'ordre de la longueur de la boîte, L .

$$\Delta x \approx L$$

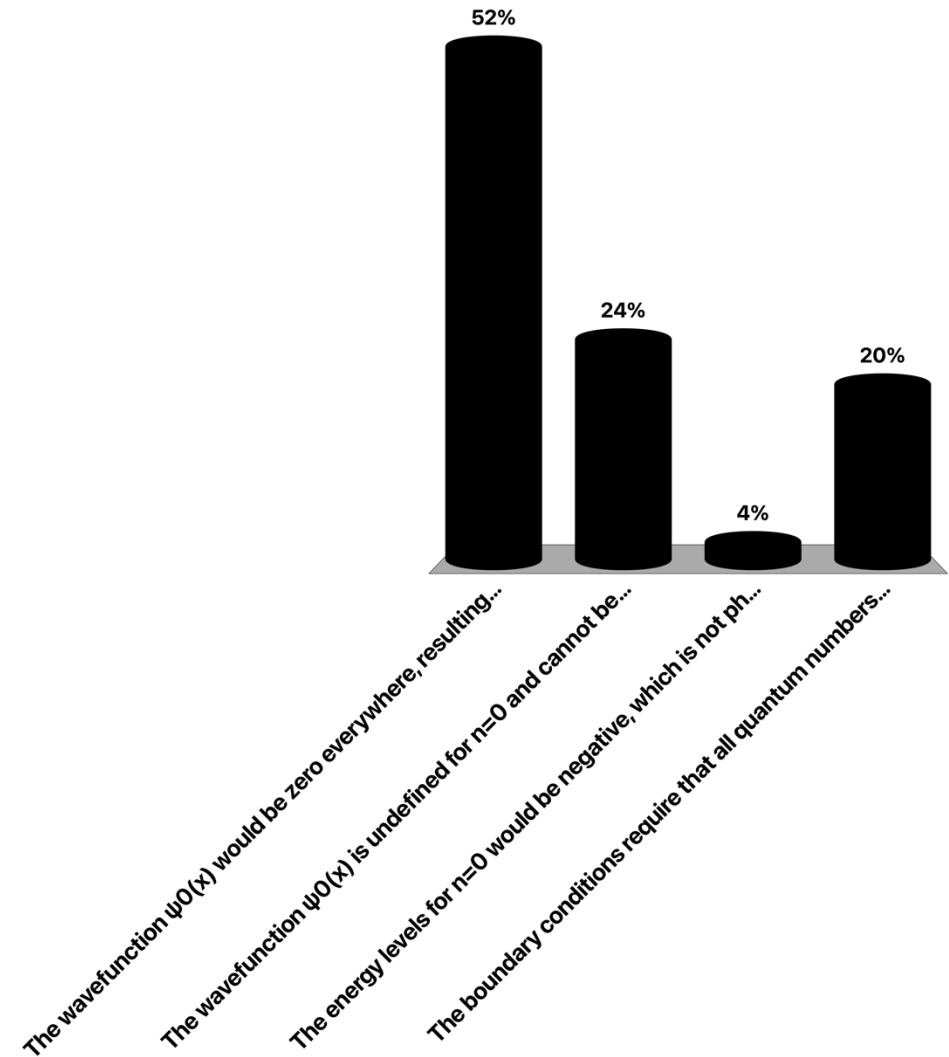
- En suivant le **Principe d'Incertitude**, si la position de la particule est confinée, le **moment cinétique** p (et donc la vitesse) ne peut pas être zéro. Il existe une incertitude inhérente à la quantité de mouvement Δp , ce qui signifie que la particule a **un moment cinétique minimum qui ne peut être nul**.

$$\Delta p \geq \hbar/2L$$

- Cette valeur non-nulle du moment cinétique implique que la particule possède une certaine **énergie cinétique**, même à l'état fondamentale, et donc ne peut pas être parfaitement au repos. Cette énergie non-nulle correspond au **point de zéro-énergie**.

Pourquoi est-ce que $n = 0$ n'est pas une solution permise pour la particule dans la boîte? Indice: pensez à l'interprétation de Born d'une fonction d'onde.

- A. La fonction d'onde $\psi_0(x)$ serait égale à zéro partout, ainsi la probabilité de trouver la particule à l'intérieur de la boîte serait nulle.
- B. La fonction d'onde $\psi_0(x)$ est indéfinie pour $n=0$ et elle ne peut pas être calculer.
- C. Les niveaux d'énergies pour $n=0$ serait négatifs, ce qui serait physiquement impossible.
- D. Les conditions de bords requièrent que tous les nombres quantiques soient strictement positifs.



1C.2 La quantification de l'énergie

Réponse: Pourquoi est-ce que $n = 0$ n'est pas une solution permise pour la particule dans la boîte?

- Si $n = 0$, la fonction d'onde $\psi_0(x)$ serait égale à:

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{0\pi x}{L}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(0) = 0$$

- la fonction d'onde $\psi_0(x)$ serait **zéro partout** à l'intérieure de la boîte, ce qui égalerait **une probabilité nulle** de trouver la particule n'importe où à l'intérieure de la boîte. Ce qui contredit l'interprétation de la fonction d'onde par Born.
- Selon **l'interprétation de Born**, le carré de la valeur absolue de la fonction d'onde, $|\psi_0(x)|^2$ représente **la densité de probabilité** de trouver la particule a une position précise x à l'intérieure de la boîte.
- Si $n = 0$, alors $\psi_0(x) = 0$ partout, ce qui implique que $|\psi_0(x)|^2$ est nulle partout.
- Ce qui signifierait que **la densité de probabilité** est nulle pour toutes les positions, ce qui démontre qu'il y a **zéro probabilité** de trouver la particule **n'importe où** à l'intérieure de la boîte.

1C.2 La quantification de l'énergie

Les formes des fonctions d'ondes

- La forme nous apporte des informations importantes.
- Les fonctions d'ondes des deux plus bas niveaux d'énergies sont représentées sur la droite, $n = 1$ and $n = 2$.
- **L'ombrage**: probabilité de trouvé la molécule (formellement: la densité de probabilité)
- Pour ψ_1 avec une énergie $h^2/8mL^2$: la particule a la probabilité la plus haute d'être au **centre** de la boîte.
- Pour ψ_2 avec une énergie $h^2/2mL^2$: la particule a une plus haute probabilité de se trouver de l'un des côtés du centre de la boîte.
- **La position la plus probable d'une particule en mécanique quantique, tel qu'un électron, dépend de l'état quantique dans lequel elle se trouve.**

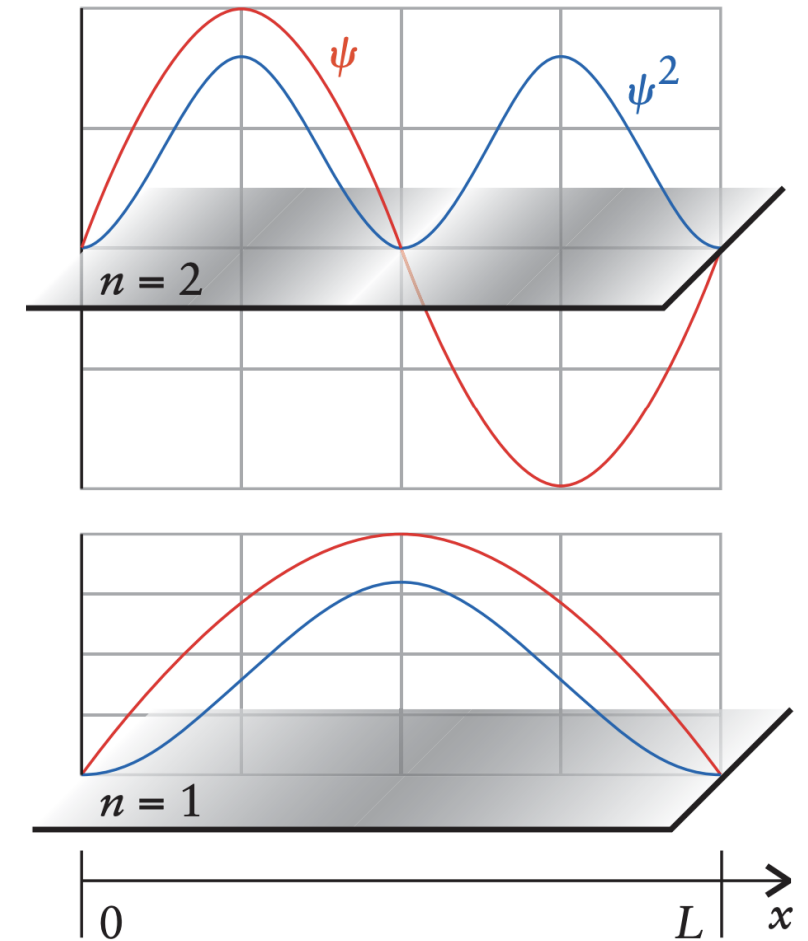


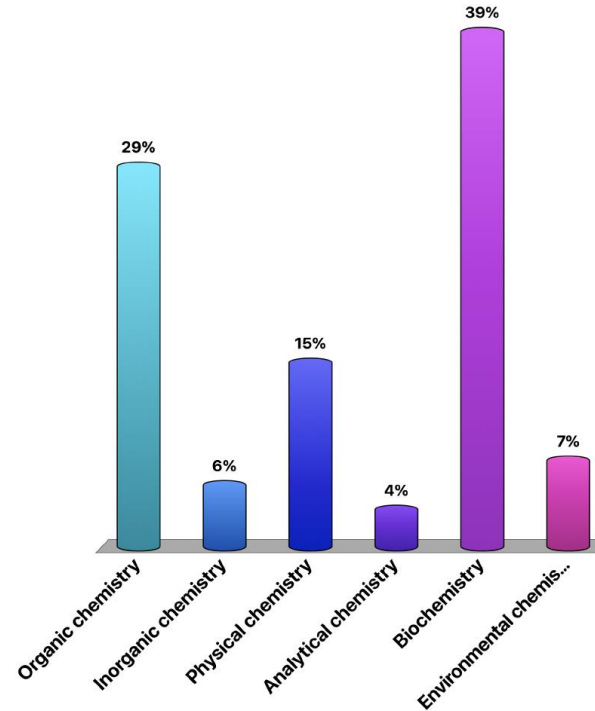
Figure 1C.5

1C.2 La quantification de l'énergie

Why is this statement relevant for you even if you don't plan on studying quantum chemistry again?

The most likely locations of a quantum mechanical particle, such as an electron, depend on the quantum state it is in.

- A. Organic chemistry
- B. Inorganic chemistry
- C. Physical chemistry
- D. Analytical chemistry
- E. Biochemistry
- F. Environmental chemistry



1C.2 The quantization of energy

Why is this relevant for you even if you don't plan on studying quantum chemistry again?

- **Organic Chemistry:** Quantum mechanical electron locations dictate **bonding, molecular structure**, and **reactivity** in chemical reactions.
- **Biochemistry:** Electron distributions in quantum states help explain **enzyme catalysis, electron transport** in metabolic pathways, and **drug interactions**.
- **Physical Chemistry:** Quantum state electron positions are crucial for **spectroscopy, reaction kinetics**, and **thermodynamic properties** through quantum models and calculations.
- etc.

Student quotes

"BECAUSE I WANT TO WORK IN PERFUMES."

"BECAUSE I WANT TO MAKE PERFUMES."

Your interest in creating perfumes connects to the quantum mechanics concept that the **most likely locations of electrons** in fragrance molecules depend on their quantum states. This understanding is crucial for predicting and manipulating the chemical properties that define different scents, thus bridging their passion for perfumery with the principles of quantum chemistry.

Les compétences que vous avez acquises vous permettent de:

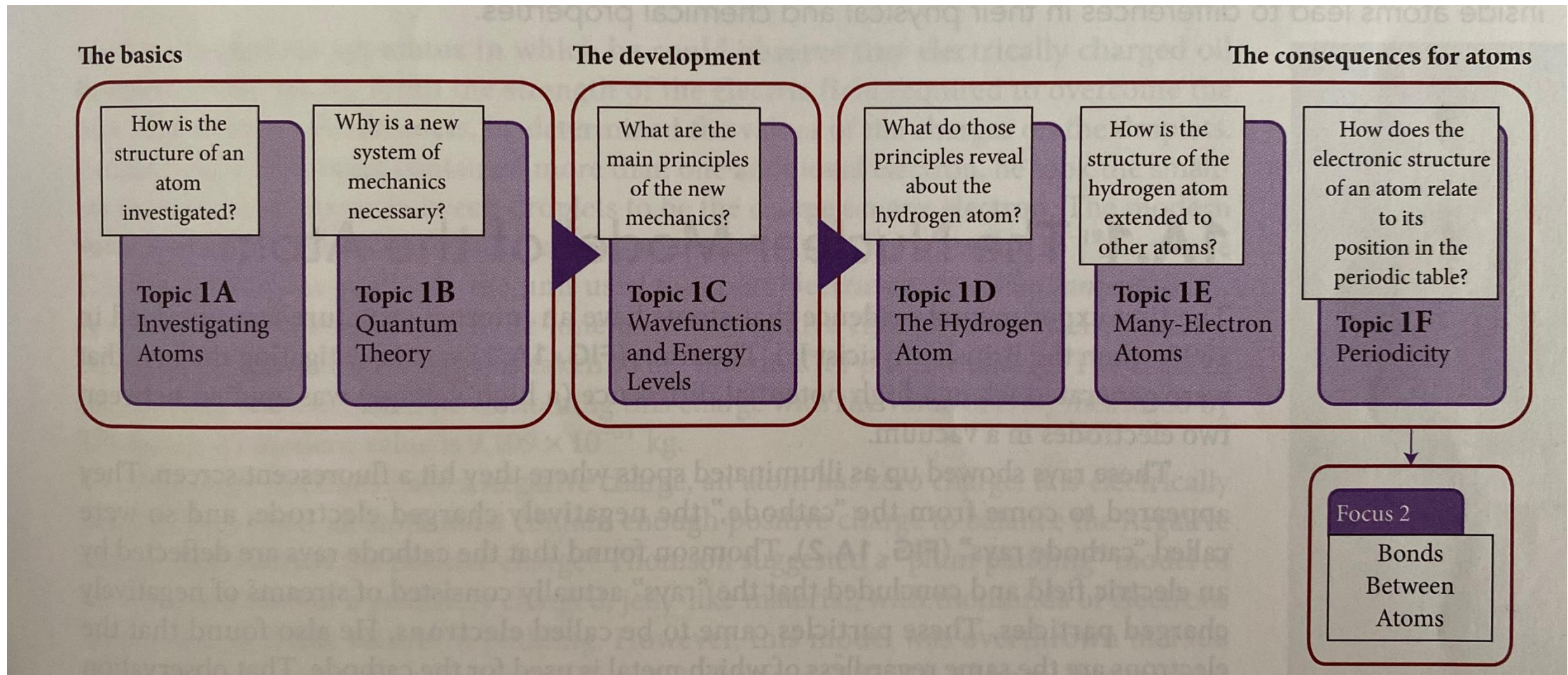
- ❑ Décrire l'origine et les formes des fonctions d'ondes pour la particule dans la boîte.
- ❑ Calculer les énergies accessibles de la particule dans la boîte et expliquer leur dépendance à la longueur de la boîte et la masse de la particule.
- ❑ Expliquer le concept de zéro-énergie ainsi que ses origines.

Résumé: Vous savez désormais que la position d'une particule est décrite par une fonction d'onde, le carré de laquelle vous donne accès à la probabilité (sous la forme d'une densité de probabilité) que la particule se trouve dans n'importe quelle région de l'espace. Vous savez aussi que la fonction d'onde s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger et que la principale conséquence d'une fonction d'onde restreinte à une région de l'espace est que la particule ne peut avoir accès qu'à certaines valeurs discrètes d'énergie, que l'on appelle niveaux d'énergies.

L'atome d'hydrogène

Topic 1D

Overview Chapter 1 (Focus 1: Atoms)



Topic 1D.1 Niveaux d'énergies

Topic 1D.2 Orbitales atomiques

Topic 1D.3 Nombres quantiques, couches et sous-couches

Topic 1D.4 La forme des orbitales

Topic 1D.5 Spin électronique

Topic 1D.6 La structure électronique de l'hydrogène: un résumé

EN QUOI L'ÉTUDE DE CE DOMAINE
EST-ELLE IMPORTANTE ?

- L'atome d'hydrogène est **l'atome de plus simple de tous** et il est utilisé pour pour décrire **les structures de tous les atomes**.
- Il est donc **central** dans de nombreux concepts chimiques.

LES INFORMATIONS QUE VOUS
DEVRIEZ DÉJÀ CONNAÎTRE?

- Les caractéristiques du spectre de l'atome d'hydrogène (Topic 1A)
- Les concepts liés à la fonction d'onde et aux niveaux d'énergies en mécanique quantique (Topic 1C)

1D L'atome d'hydrogène

Jusqu'ici ...

Au Topic 1A, nous avons vu cette équation:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

Valeur de la constante de Rydberg, $R = 3.29 \times 10^{15} \text{Hz}$

- D'où vient cette **série** et pourquoi une telle valeur pour R ?
- L'exemple 1C.1 nous a donnés des indices: les lignes dans le spectre d'absorption sont dues aux transitions entre les différents niveaux d'énergies, cette différence en énergie est libérée sous la forme de photons\lumière $h\nu$
- **Le but de ce sujet:** construire un modèle pour l'atome d'hydrogène, en utilisant le fait que les électrons possèdent un caractère ondulatoire qui peut être décrit par une fonction d'onde et possèdent des niveaux d'énergie discrets.

Les niveaux d'énergie

Topic 1D.1

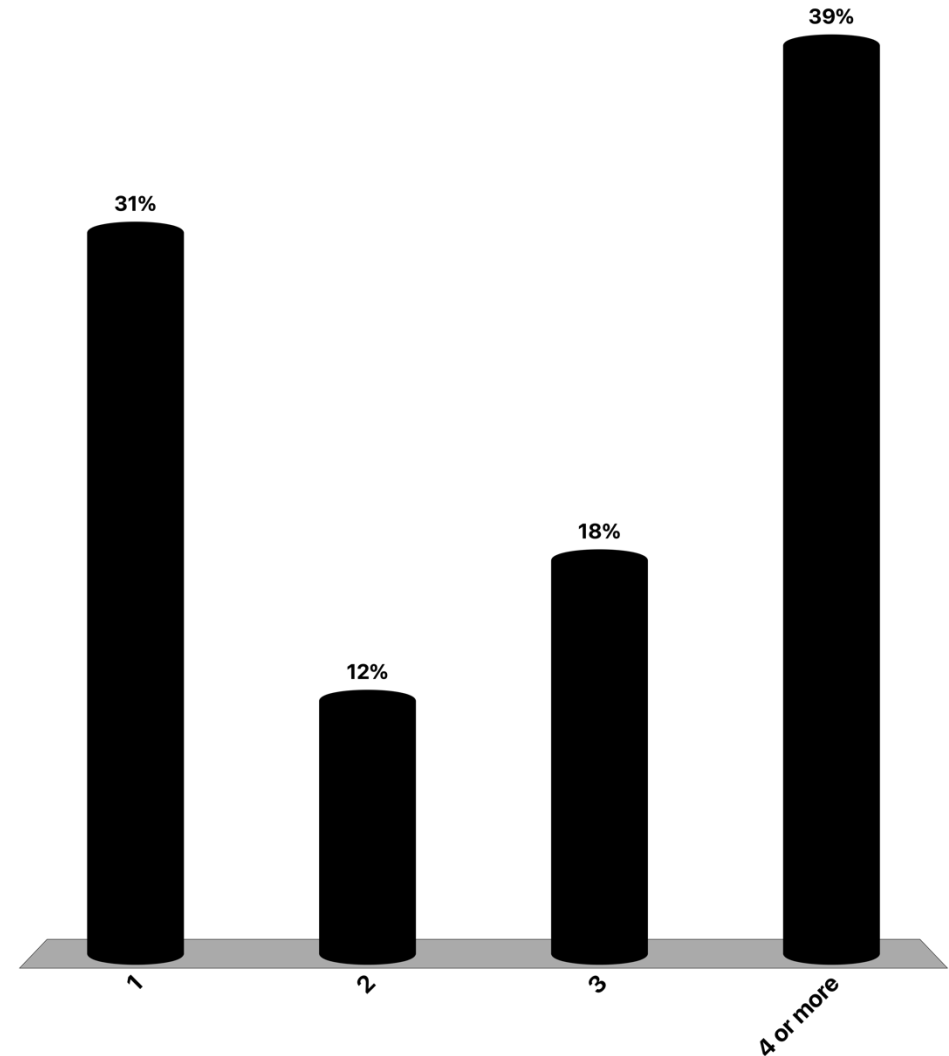
1D.1 Les niveaux d'énergies

Jusqu'ici...

- **Encore une fois:** un **électron** au sein d'un atome ressemble à une **particule** dans une boîte, dans le sens où il est confiné à une région de l'espace proche de l'atome , non pas par des **parois**, mais par l'**attraction électrostatique du noyau**.
- Il s'en suit que les **conditions de bords** s'appliquent aussi aux atomes.
- En résolvant l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène produira, de manière similaire, **des niveaux d'énergies discrets**.

The state of a particle in a 1D box is defined by one quantum number.
How many quantum numbers do you think will be needed to specify the
wavefunction of an electron in a hydrogen atom?

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4 or more



1D.1 Les niveaux d'énergies

Les niveaux d'énergies autorisé pour l'électron dans l'atome d'hydrogène:

Pour obtenir l'expression pour les différents niveaux d'énergies de l'électron dans l'atome d'hydrogène il faut résoudre l'équation de Schrödinger. Considérez:

1. Le mouvement en trois dimensions.
2. À la place des parois, l'électron est soumis à un **potentiel de Coulomb** exercé par le noyau. L'énergie du potentiel de Coulomb pour un électron de charge $-e$ à une distance r du noyau de charge $+e$ est donnée par:

$$V(r) = \frac{(-e) \times (+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ϵ_0 : constante diélectrique

1D.1 Les niveaux d'énergies

Les niveaux d'énergies autorisés pour l'électron dans l'atome d'hydrogène:

Schrödinger a résolu son équation en utilisant ce potentiel:

$$V(r) = \frac{(-e) \times (+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ϵ_0 : constante diélectrique

Il a trouvé que les niveaux d'énergies autorisés pour l'électron dans l'atome d'hydrogène sont donnés par:

$$E_n = -\frac{hR}{n^2}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \text{ avec } n = 1, 2, \dots$$

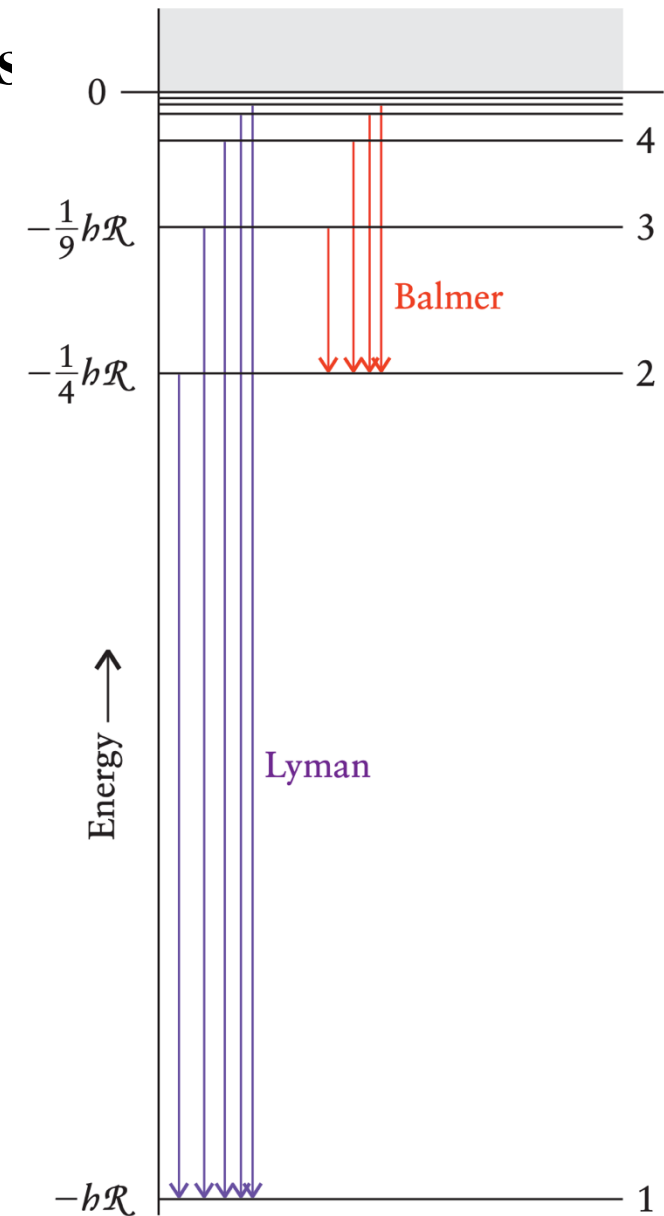


Figure 1D.1

1D.1 Les niveaux d'énergies

Que nous dit cette équation?

$$E_n = -\frac{hR}{n^2}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \text{ avec } n = 1, 2, \dots$$

- Toutes les énergies sont **négatives**: l'électron a une énergie plus basse loin du noyau, il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron à un atome.
- Il existe un **nombre quantique**, n , similaire à celui de la particule dans la boîte. L'énergie est quantifiée, ne prend que des valeurs discrètes.
- n apparaît dans le **dénominateur**: si n augmente, les énergies des niveaux successifs augmente (devient moins négatifs).
- L'énergie tend vers zéro, l'électron est sur le point de **s'échapper** de l'atome.

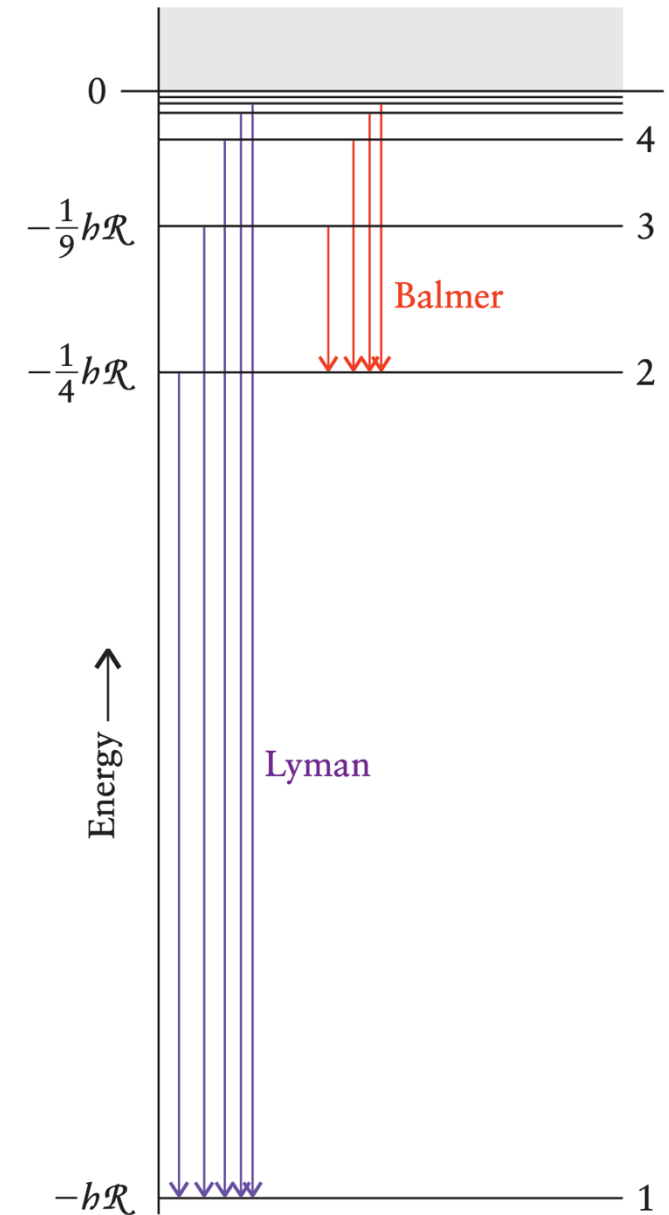


Figure 1D.1

1D.1 Les niveaux d'énergies

Relation avec la condition de fréquence de Bohr

Condition de fréquence de Bohr:

$$h\nu = \Delta E$$

À remplacer dans l'équation précédente. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, si l'électron passe d'un niveau d'énergie n_2 à un niveau d'énergie n_1 , alors:

$$h\nu = \Delta E = \left(-\frac{hR}{n_2^2}\right) - \left(-\frac{hR}{n_1^2}\right) = hR \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\} \text{ with } n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

Que l'on peut comparer à l'équation de Rydberg précédente:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ with } n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

1D.1 Les niveaux d'énergies

En fin de compte cela fait sens

Vous pouvez désormais comprendre:

- Les séries de Balmer, par exemple, qui sont le produit des transition allant d'un niveau $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ et finissant toutes au niveau $n_1 = 2$
- Les série de Lyman: $n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$ à $n_1 = 1$

La constante de Rydberg

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \varepsilon_0^2} = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

- Imaginez Schrödinger calculant cette constante!

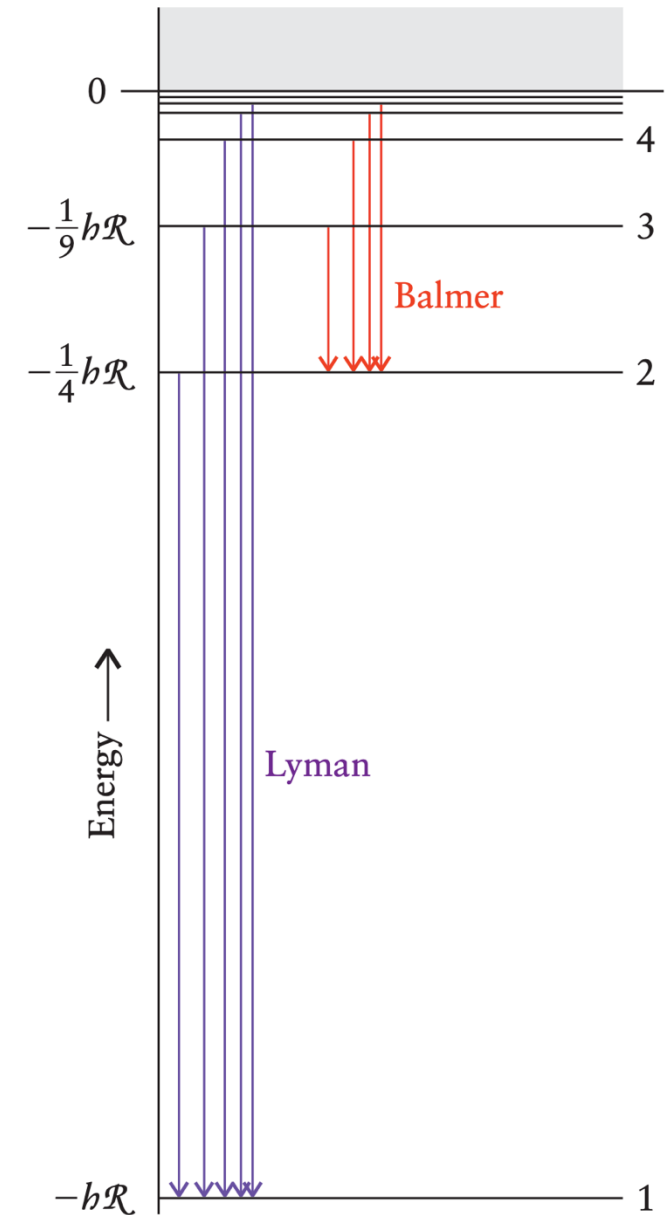
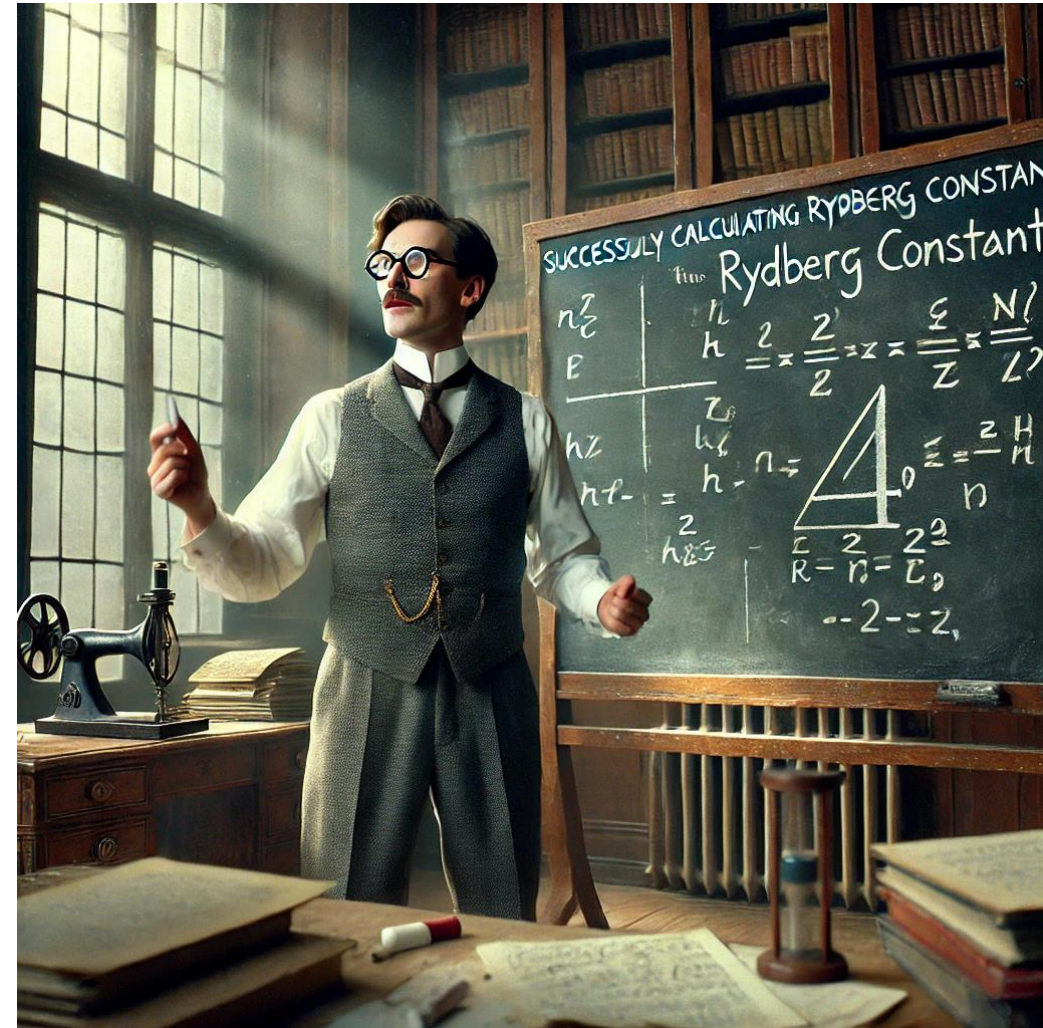


Figure 1D.1

1D.1 Les niveaux d'énergies

generate an image of erwin schrödinger when he found was able to calculate the rydberg constant using fundamental constants.

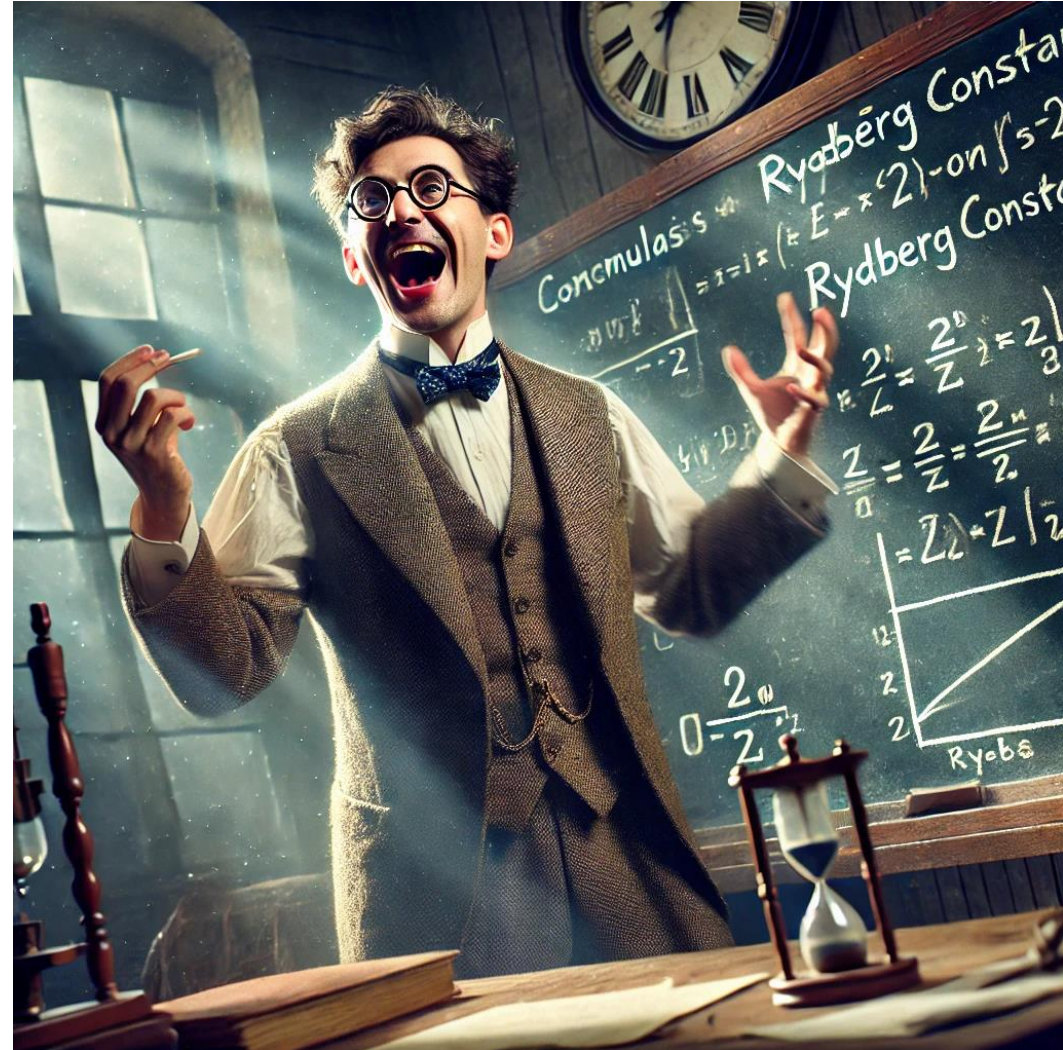
En fin de compte cela fait sens



1D.1 Les niveaux d'énergies

En fin de compte cela fait sens

give me more excitement



Citation des étudiants

"IT'S FUN AND SATISFYING AND VERY INTERESTING."

"NEW DISCOVERIES, RESEARCH, CURIOSITY."

Votre enthousiasme pour la découverte et et votre satisfaction de l'apprentissage résonne avec l'esprit **d'innovation et d'exploration** propre au travail de Schrödinger. Sa capacité `connecter les concepts théorique avec les constantes fondamentales, telle que la constante de Rydberg démonte l'excitation pour le questionnement scientifique, s'alignant parfaitement avec la passion pour la recherche et le joie de découvrir les secrets de l'univers.

1D.1 Les niveaux d'énergies

Il est possible de généraliser le model à d'autres ions mono-électronique

Schrödinger a été capable de généraliser son équation

$$E_n = -\frac{hR}{n^2}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \text{ with } n = 1, 2, \dots$$

à d'autre système mono-électronique tel que He^+ ou encore C^{5+} . Pour un noyau de nombre atomique Z et de charge Ze , les niveaux d'énergies sont donnés par:

$$E_n = -\frac{Z^2 hR}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Remarquez, puisque Z apparait au **numérateur**, plus la charge nucléaire augment, plus l'énergie de l'électron est basse (plus négative), plus l'attraction au noyau est forte.

Cette équation peut être utiliser pour les **ions mono-électronique**, pour les systèmes à plusieurs électrons, voir Topic 1E.

1D.1 Les niveaux d'énergies

Les points importants

- L'entier $n = 1, 2, \dots$ s'appelle **le nombre quantique principale**.
- À venir: plus de nombres quantiques.
- L'énergie la plus basse (la plus négative) pour l'électron dans l'atome d'hydrogène est obtenue lorsque $n = 1$ et E_n est égale à $-hR$: **l'état fondamentale de l'atome**.
- Lorsque l'électron absorbe un **photon** ou s'entrechoque avec d'autres particules, il peut être **excité depuis son état fondamental** à un niveau d'énergie avec une plus grande valeur de n .
- Si la collision est très énergétique, n peut tendre vers l'infini, un procédé que l'on appelle l'**ionisation**. Un électron est retiré de l'atome d'hydrogène.
- L'énergie de ionisation minimum pour un électron se trouvant à l'état fondamental est égale à hR . (valeur numérique: $2.18 \times 10^{-17}J$ or 13.6 eV).
- Tous surplus d'énergie sera convertie en énergie cinétique pour l'électron.

1D.1 Les niveaux d'énergies

Résumé

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont définis le nombre quantique principales, $n = 1, 2, \dots$, et forme une série convergente, comme sur l'image 1D.1. Les raies spectrales sont le fruit des transitions entre les différents niveaux d'énergie.

Orbitales Atomiques

Topic 1D.2

1D.2 Orbitales atomiques

La fonction d'onde et les orbitales atomiques

La fonction d'onde associée à un électron au sein d'un atome est appelée une orbitale atomique.

Moins définie qu'une «orbite» autour du noyau, prenant en compte le caractère ondulatoire de la particule.

Une fois de plus: le carré de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de trouver un électron dans une certaine région de l'espace.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène: imaginez un nuage centré sur le noyau.

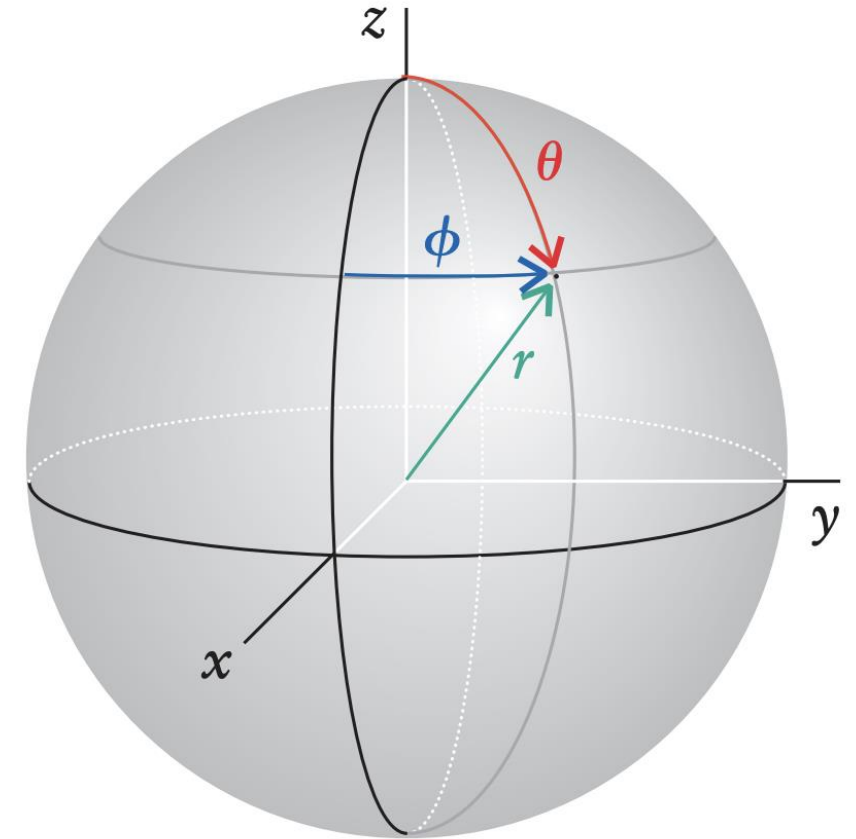
Les régions denses: sont les positions/zones pour lesquelles la probabilité de trouver l'électron est maximale.

1D.2 Orbitales atomiques

Coordonnée sphérique

L'atome est comme une sphère (3D), nous utilisons alors des coordonnées sphériques polaires:

- r est le **rayon**, la distance au noyau
- θ (thêta) est la **colatitude**, l'angle partant des valeurs positives de l'axe z (le «pôle nord»), similaire à la «latitude» géographique (nord ou sud)
- ϕ (phi) est l'**azimuthe**, l'angle autour de l'axe z , similaire à la «longitude» géographique (est ou ouest)

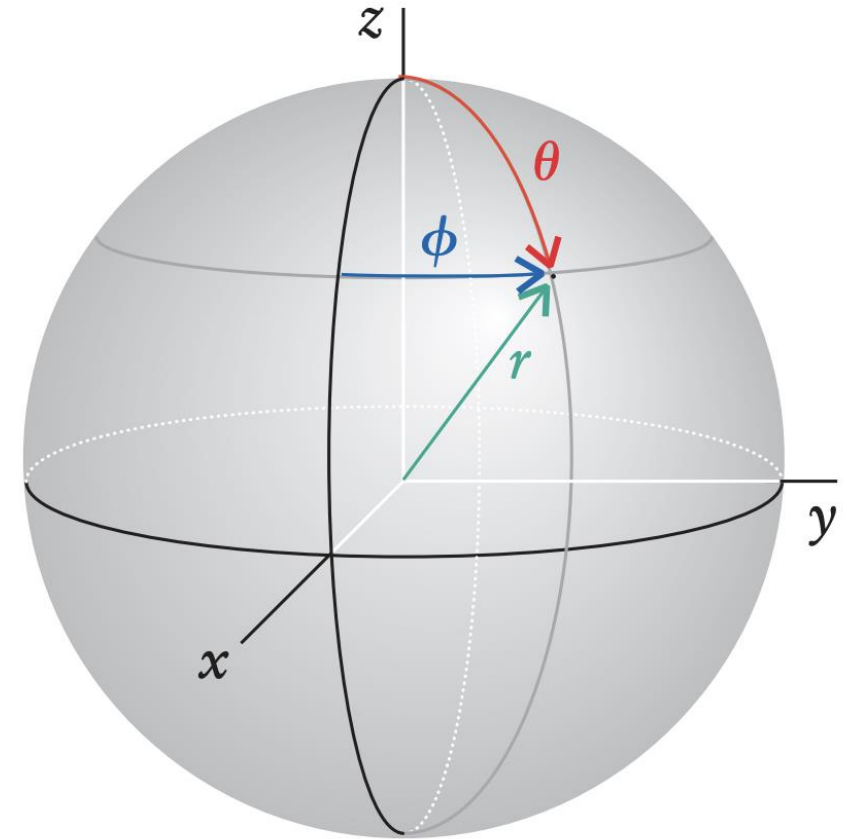


1D.2 Orbitales atomiques

Coordonnées sphériques

Le lien suivant permet de visualiser les déplacements en fonction de r , θ , and φ

https://mathinsight.org/spherical_coordinates



1D.2 Orbitales atomiques

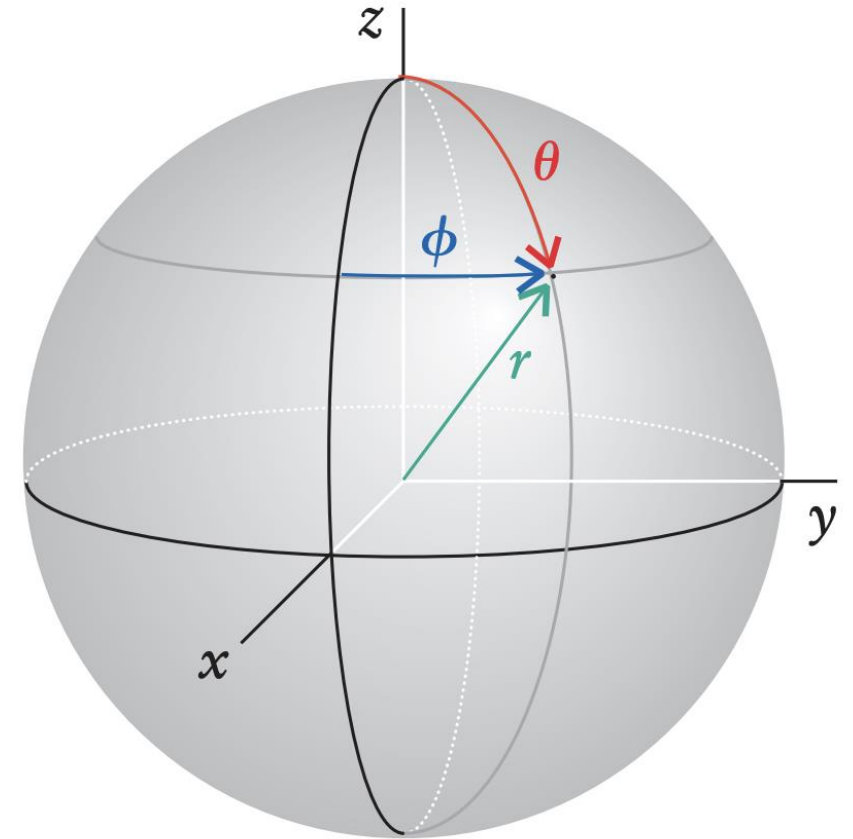
La fonction d'onde et les orbitales atomiques

Chaque **fonction d'onde** possède une valeur **qui dépendra de ces coordonnées** et se note $\Psi(r, \theta, \phi)$. Il est aussi possible de l'écrire sous la forme du produit entre une fonction qui ne dépend que de r et une autre fonction qui ne dépend que des angles θ and ϕ :

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

$R(r)$: **la fonction d'onde radiale**, exprime la variation en fonction de la distance au noyau.

$Y(\theta, \phi)$: **la fonction d'onde angulaire**, exprime la variation en fonction des angles θ et ϕ .



1D.2 Orbitales atomiques

Les expressions des fonctions d'ondes

- Le tableau suivant vous donne différentes fonctions d'onde
- Il n'est pas nécessaire de les connaître par cœur !!!!
- Certaines sont moins compliquées que d'autres, comme l'état fondamentale dans l'atome d'hydrogène:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 : Rayon de Bohr (52.9 pm)

- La fonction d'onde est **sphériquement symétrique**: indépendante de θ et ϕ et de valeur constante pour un certain rayon, dans toutes les directions.
- La fonction d'onde **décroît exponentiellement** vers 0 alors que r croît. La densité de probabilité est maximale à proximité du noyau (pour $r = 0$, $e^0 = 1$)
- Contrairement à la particule dans la boîte: pas de parois pour contraindre l'électron mais **l'attraction au noyau** décroît avec la distance.

1D.2 Orbitales atomiques

TABLE 1.2 Hydrogenlike Wavefunctions* (Atomic Orbitals), $\psi = RY$

(a) Radial wavefunctions			(b) Angular wavefunctions		
n	l	$R_{nl}(r)$	l	" m_l " [†]	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$		y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$
3	0	$\frac{2}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	$\frac{2}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$		xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$
				zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$
				$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$
				z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2\theta - 1)$

*Note: In each case, $a_0 = 4\pi\epsilon_0^2/m_e e^2$, or close to 52.9 pm; for hydrogen itself, $Z = 1$.

[†]In all cases except $m_l = 0$, the orbitals are sums and differences of orbitals with specific values of m_l .

1D.2 Orbitales atomiques

Exemple du tableau Table 1.2

- Par exemple, une orbitale $2p_x$ ($n = 2$, $l = 1$, « m_l » = x) pour l'hydrogène ($Z = 1$) est

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) \times Y_{1,x}(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \times \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) \cos(\phi)$$

1D.2 Orbitales atomiques

Résumé

La distribution d'un électron au sein d'un atome est une décrite par une fonction d'onde connue sous le nom de: orbitale atomique.

Student questions 1/2

For the zero-point energy in the particle in a box, what happens to the energy at $n=1$ when the sample is cooled to 0 Kelvin?

At absolute zero (0 K), a quantum system like a particle in a box cannot have zero energy due to the uncertainty principle, which dictates that particles cannot be at rest. Therefore, even when cooled to 0 K, the particle retains its zero-point energy, which corresponds to the energy level at $n=1$. This means that the particle will still possess a minimum kinetic energy, reflecting its quantum nature, and cannot fall to a lower state (like $n=0$) since that state is not physically valid in this model.

What does the notation $|\psi|^2$ (with vertical bars) signify in the context of probability density?

The wavefunction ψ can be a complex number, represented as $\psi = Re(\psi) + iIm(\psi)$, where $Re(\psi)$ is the real part and $Im(\psi)$ is the imaginary part. The magnitude of the wavefunction, $|\psi| = \sqrt{(Re(\psi))^2 + (Im(\psi))^2}$, indicates the "size" of the wavefunction in the complex plane. To find the probability density of locating the particle, we use $|\psi|^2$, which provides the likelihood of finding the particle in a specific region of space. Reminder: complex numbers are outside the scope of this class. For our purposes $|\psi|^2$ could also be written as ψ^2 or $\psi(x)^2$ because in our examples, we do not deal with complex numbers.

Are there any energy levels at point zero for the hydrogen atom, given that all energies are negative and approach zero?

There are no energy levels at point zero; while the energy levels approach zero as the electron moves further from the nucleus, zero energy indicates a free electron would no longer be bound to the atom.

Student questions 2/2

What's the difference between the wavelength in the sine function of the wavefunction and the wavelength of emitted light from an electron transitioning to a lower energy level?

In quantum mechanics, the **wavelength in the wavefunction**, represented by the sine function $\psi_0(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, corresponds to the spatial distribution of the particle's probability density. This wavelength, λ_n , can be determined from the condition that only certain wavelengths fit into the "box" of length L . Specifically, for a particle in a box, the relationship is given by:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$

where n is the quantum number (an integer representing different energy levels).

On the other hand, the **wavelength of the emitted light** when an electron transitions from a higher energy state E_2 to a lower energy state E_1 is given by the energy difference between these states, according to Planck's equation:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

where E is the energy of the emitted photon, h is Planck's constant, ν is the frequency of the emitted light, c is the speed of light, and λ is the wavelength of the emitted photon.

Thus, the wavelength of the emitted light can be calculated using the energy difference:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

In summary, the wavelength in the wavefunction relates to the spatial characteristics of the quantum state of the electron in the box, while the wavelength of the emitted light is directly related to the energy transitions of the electron as it moves between discrete energy levels, reflecting the quantized nature of its energy states.