CH-110 Advanced General Chemistry I

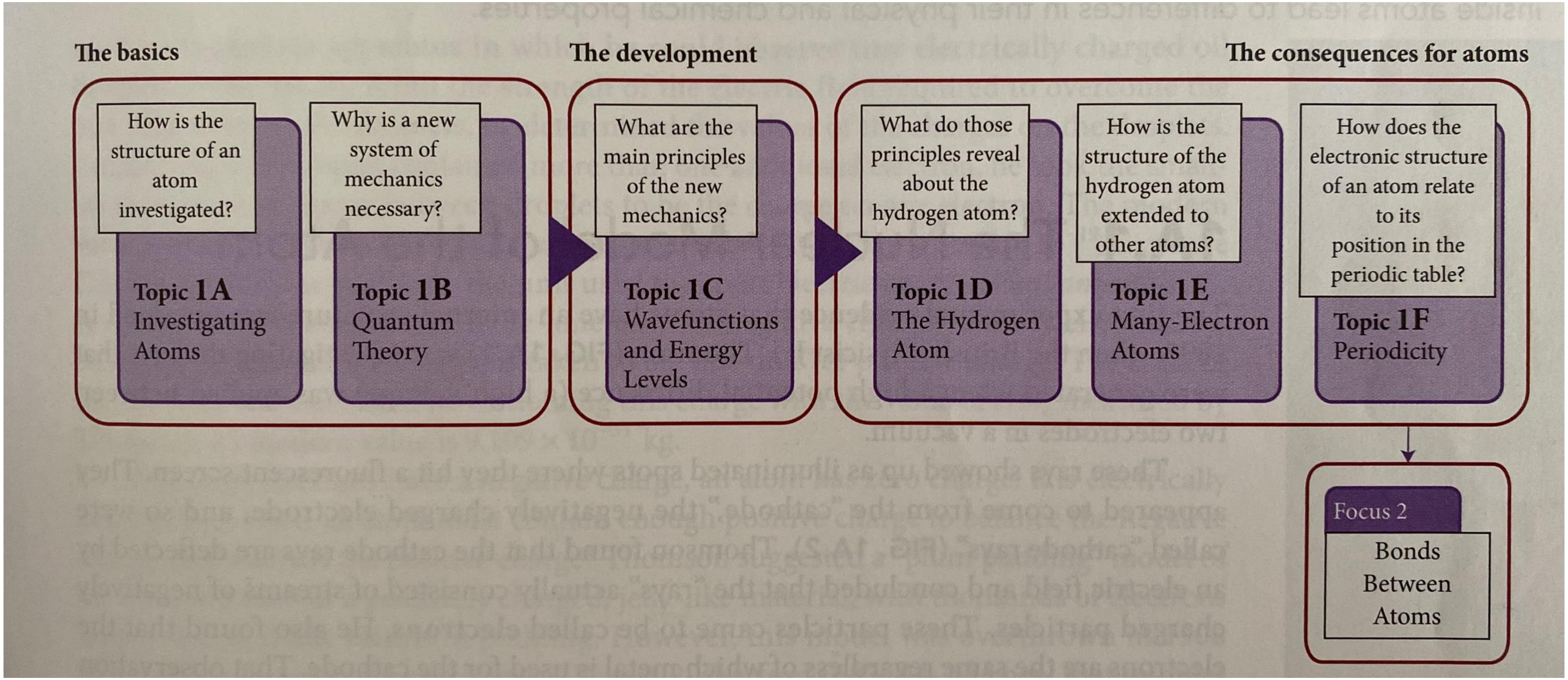
Prof. A. Steinauer

angela.steinauer@epfl.ch

Fonctions d’ondes et niveaux d’énergie

Topic 1C

Plan du chapitre 1(Thème 1: Atomes)

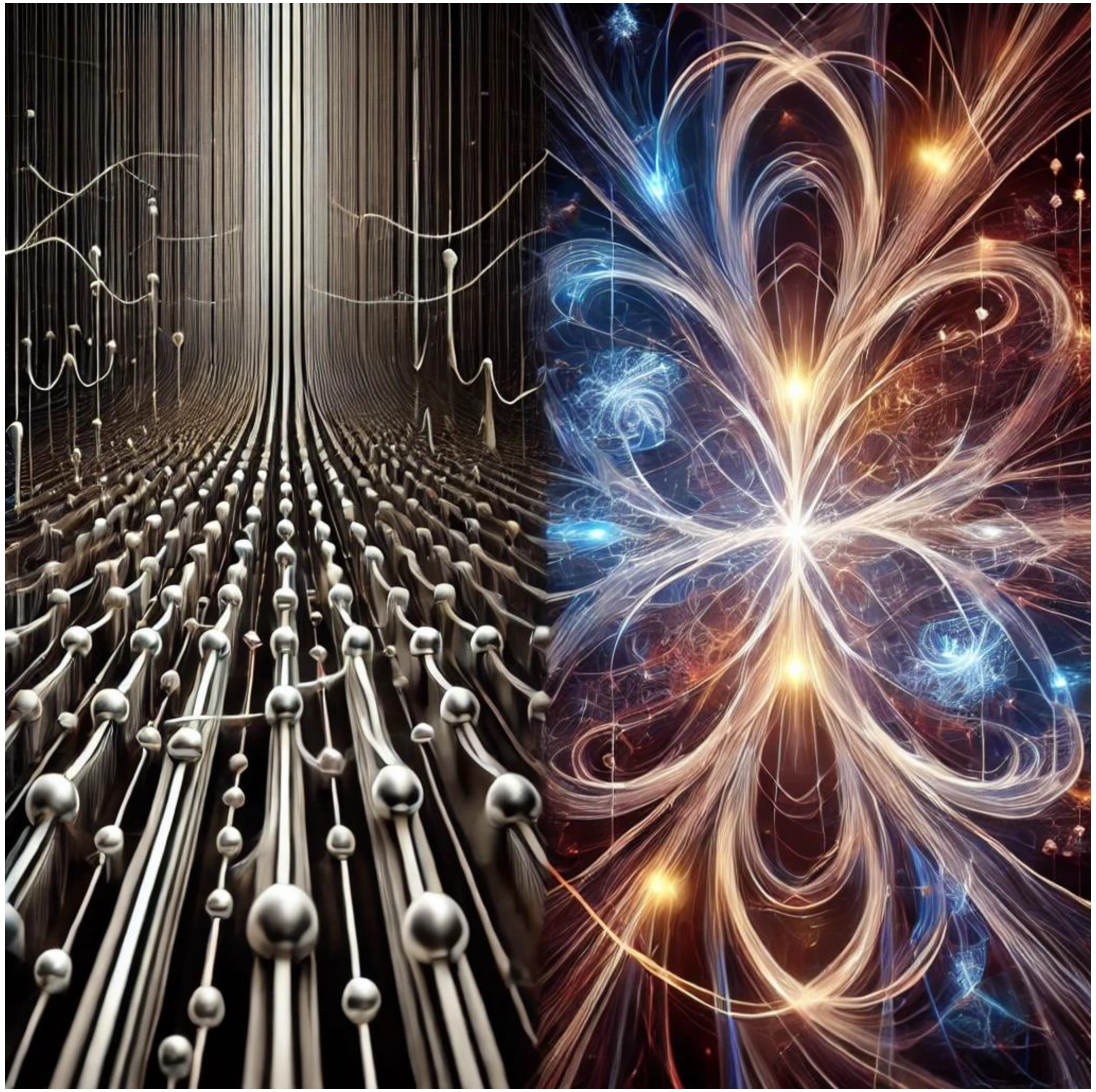


La fonction d'onde et son interprétation

Topic 1C.1

Mécanique classique:

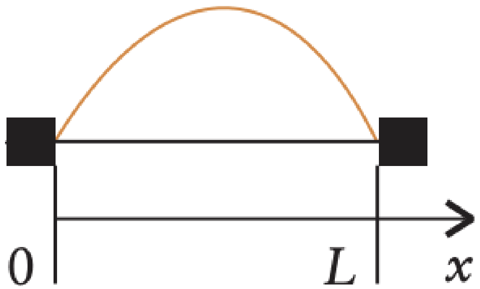
Trajectoire parfaitement définie et donc prédictible.



Mécanique quantique:

Distribution de probabilités

Le modèle de la particule dans la boîte



La fonction d'onde de la particule dans son état d'énergie le plus bas (**état fondamentale, *n* = 1**):

$$\boxed{\psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)}$$

Il s'en suit:

$$\boxed{\psi_1^2(x) = \left(\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\right)^2 = \frac{2}{L} sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)}$$

Avec P(x=0) = P(x=L) = 0

Le modèle de la particule dans la boite

- **Analogie physique**: une boule capable de se déplacer le long d'une barre placée entre deux mûrs à une distance L.
- **Mécanique classique**: la boule a la même probabilité de se trouver n'importe où le long de la barre avec, n'importe quelle vitesse et n'importe quelle énergie cinétique.

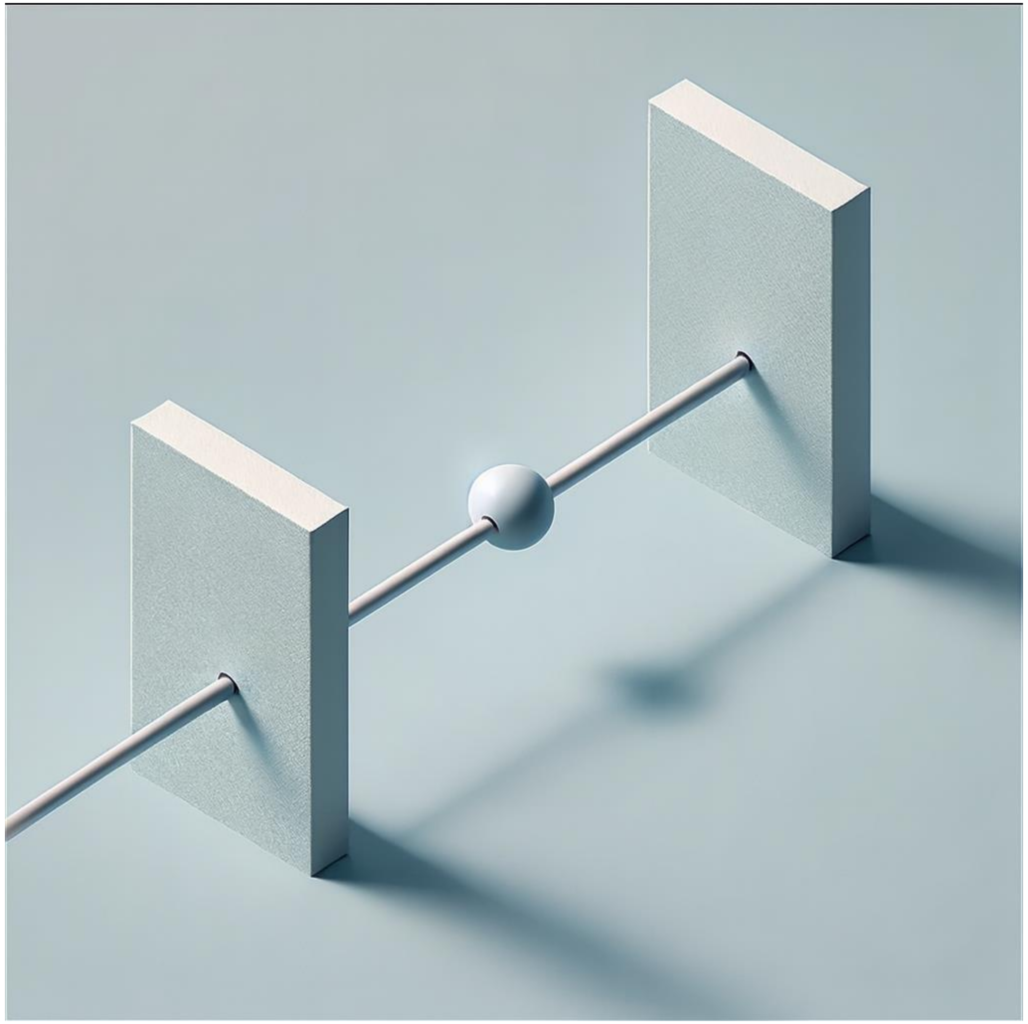


Image source: ChatGPT.
Bead on a rigid rod..

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

Le modèle de la particule dans la boite: n>1

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

- L'entier *n* défini la fonction d'onde et est appelé un "nombre quantique".

Un **nombre quantique**:

- Est un entier (ou un demi-entier, tel que ½, cf. Topic 1D)
- Défini la fonction d'onde
- Spécifie l'état de la particule
- Peut-être utiliser pour calculer les propriétés du système, e.g. l'énergie.

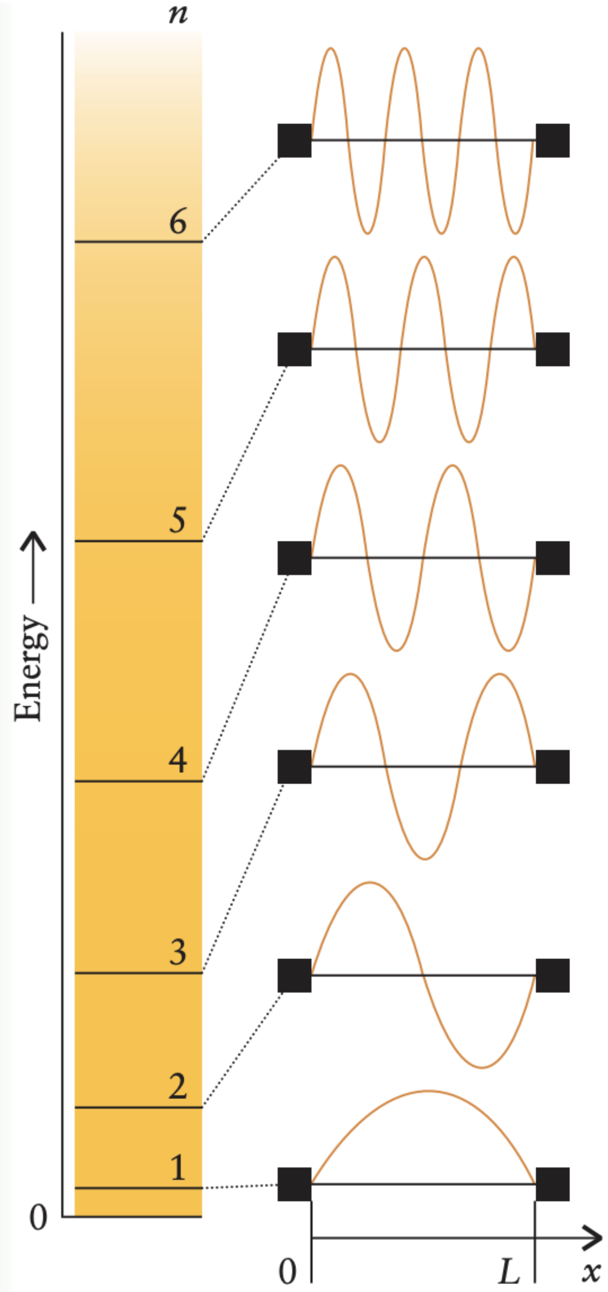


Figure 1C.3

La fonction d'onde vs. les cordes d'une guitare

Puisque la particule se comporte comme une onde avec une amplitude nulle aux bords de la boîte.

→ Seules les fonctions d'ondes avec **une certaine longueur d'one** peuvent être contenu dans la boîte

→ Pensez à une **corde de guitare**: puisqu'elle est attachée à la guitare par les deux bouts, elle ne peut que prendre les formes représentées sur la figure.

→ Les formes de la fonction d'one pour la particule dans la boîte sont similaire aux déplacements d'une corde qui vibre.

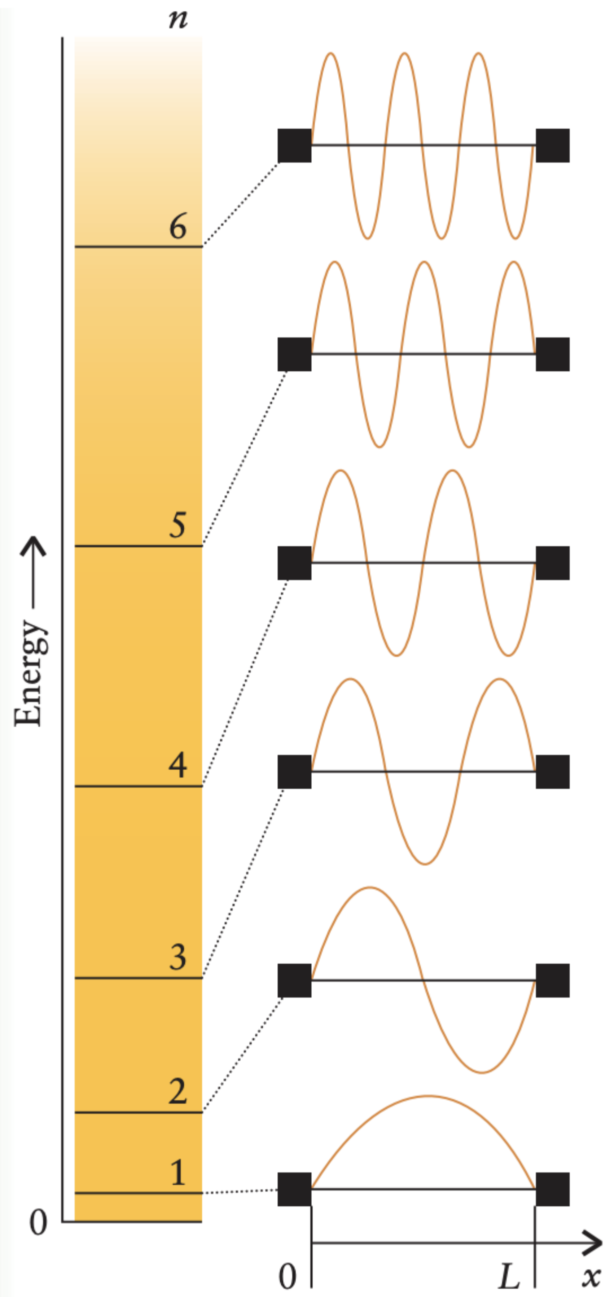
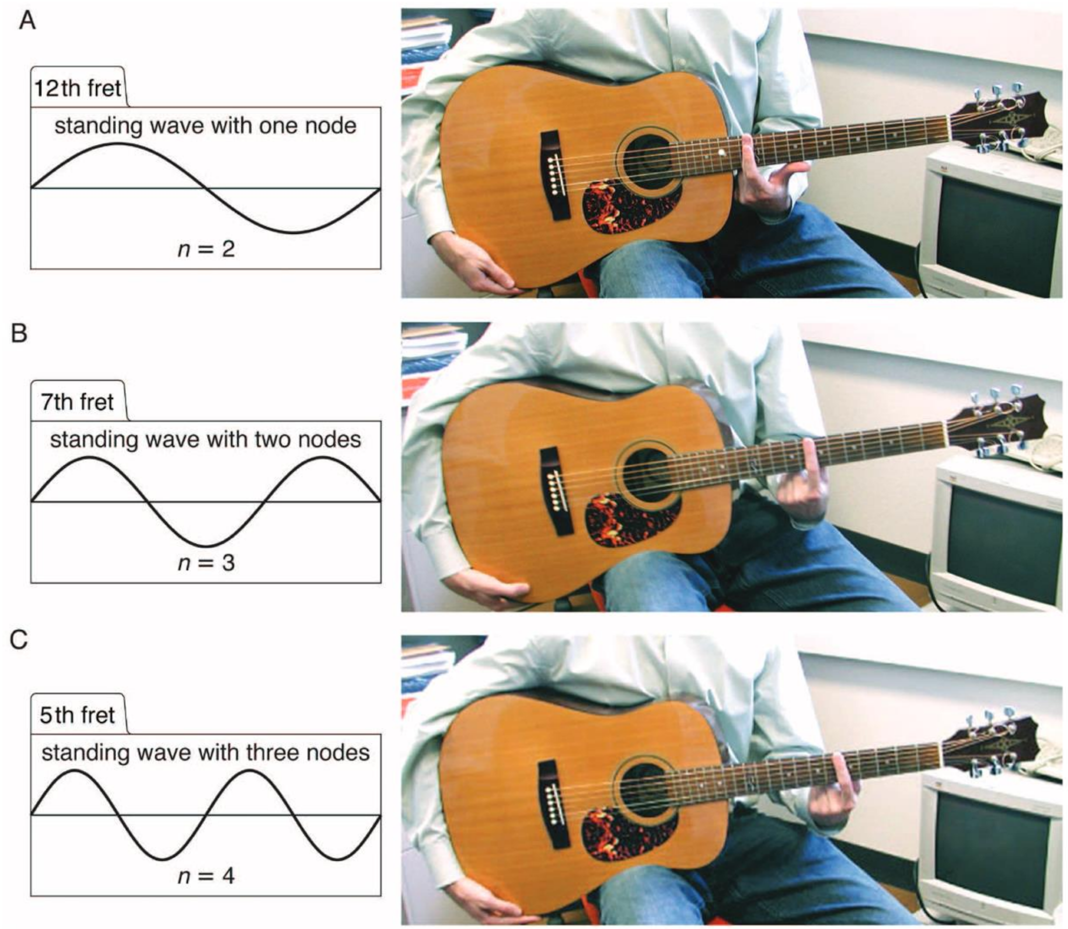


Figure 1C.3

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

La fonction d'onde vs. les cordes d'une guitare



Michael Davis, Journal of Chemical Education **2007**, 1287.

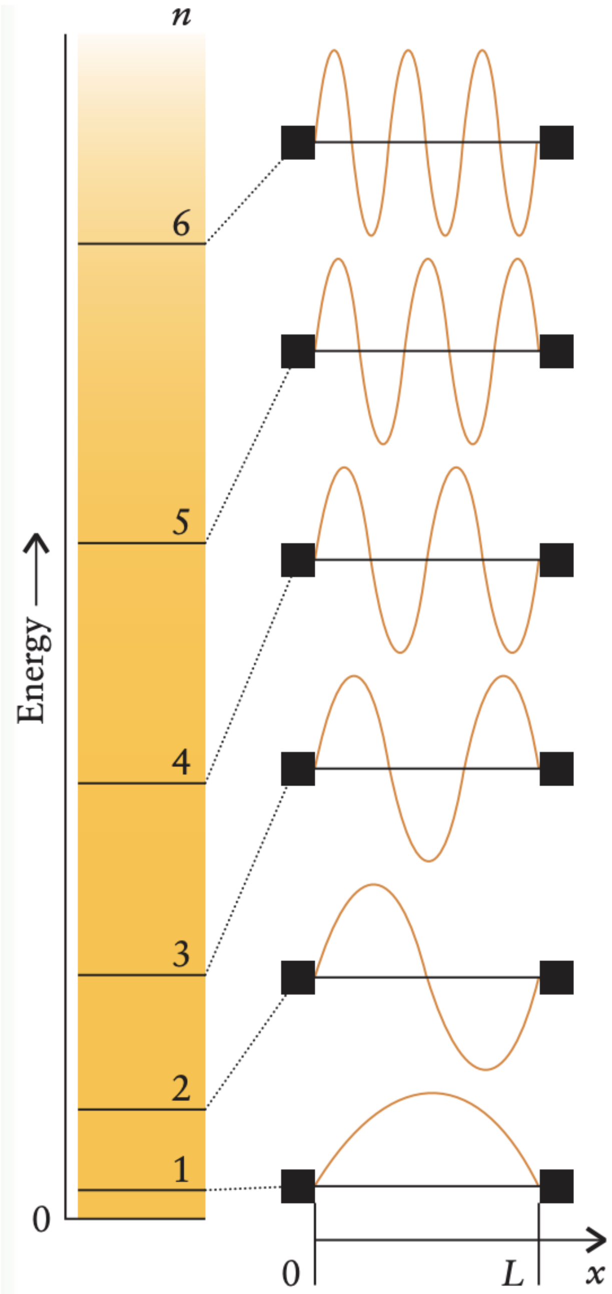


Figure 1C.3

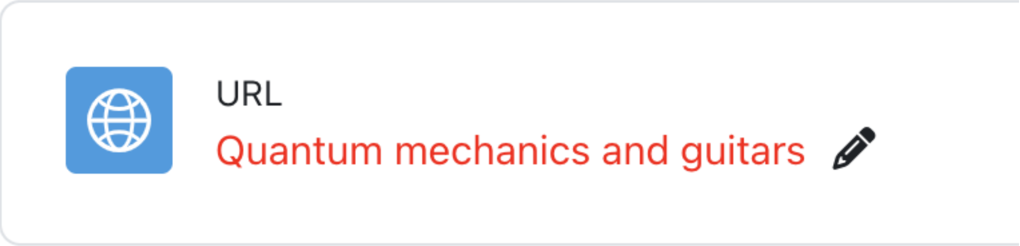
Connection entre les Sujets 1B and 1C

- **Planck et Einstein:** l'énergie est quantifiée → la lumière se comporte comme une particule (photons)
- **De Broglie:** certaine particules (e.g. électrons) ont une nature ondulatoire
- **Chimique quantique**: s'intéresse aux positions les plus probables, pas une position exacte.
- **Schrödinger**: l'équation permet de dériver la fonction d'one (ψ) ainsi que l'énergie du système.
- **Le but**: en connaissant $\psi(r)$ et E l'on peut obtenir toutes les propriétés de l'électron; l'information est extraite en utilisant des probabilités.

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

Résumé:

La **densité de probabilité** pour une particule à une certaine position est proportionnelle au carré de la fonction d'onde à cette position; les positions ou la fonction (et la densité de probabilité) sont nulles sont appelés **des nœuds**, et la particule ne peut pas être trouver à ces positions. La fonction d'onde est obtenue **en résolvant l'équation de Schrödinger** pour une particule et en appliquant certaines **conditions de bords**.



La quantification de l'énergie

Topic 1C.2

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 $\left(\lambda = \frac{h}{p}\right)$:

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

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:

- Pour n = 1: une demi-longueur d'onde est contenue dans la boite, ainsi $\lambda = 2L$.
- Pour n = 2: une longueur d'onde entière est contenue, donc $\lambda = L$.
- Pour n = 3: une longueur d'onde et demie est contenu, donc $\lambda = \frac{2L}{3}$.
- Ainsi, les seules longueurs d'ondes possibles sont:

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

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

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

1C.2 La quantification de l'énergie

Que vous dit cette équation ?

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

Formule importante.
A connaître et savoir utiliser.

- **La masse au dénominateur:** particule plus lourde→ niveaux d'énergies plus bas et plus rapprochés. Particule plus légère → niveaux d'énergies plus haut et plus espacés.
  L'effet de la longueur de la boîte: Plus petite boite (L↓) → niveaux d'énergies plus haut et plus espacés. Plus grande boite (L↑) → niveaux d'énergies plus bas et plus rapprochés.
- *n* ne prends que des valeurs entières → **l'énergie est quantifiée !**

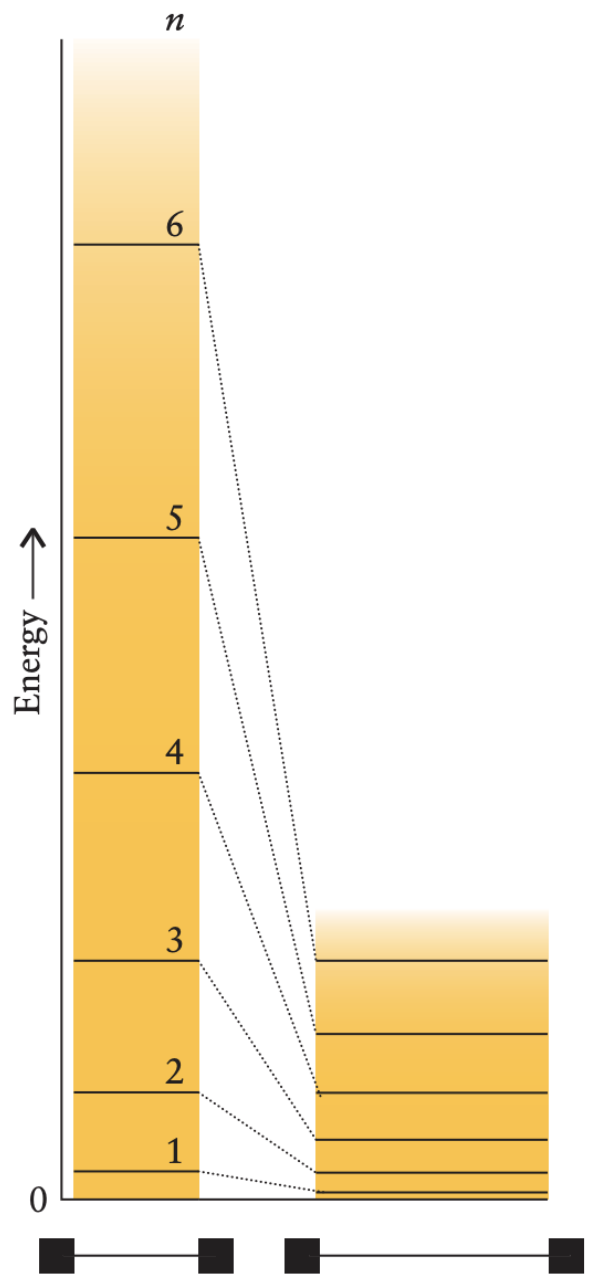


Figure 1C.4

1C.2 La quantification de l'énergie

L'espacement des niveaux d'énergie

Formule importante.
A connaître et savoir utiliser.

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

$$= \{(n+1)^2 - n^2\}\frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2}$$

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**.

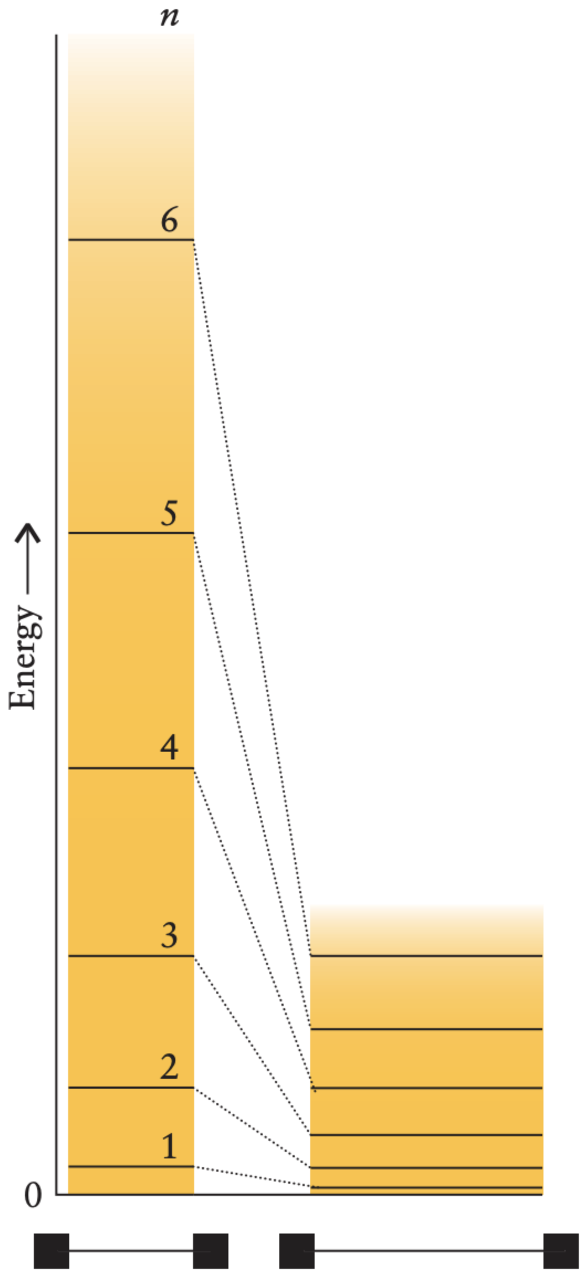


Figure 1C.4

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).

Particule in a box	Atome d'hydrogène
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?!

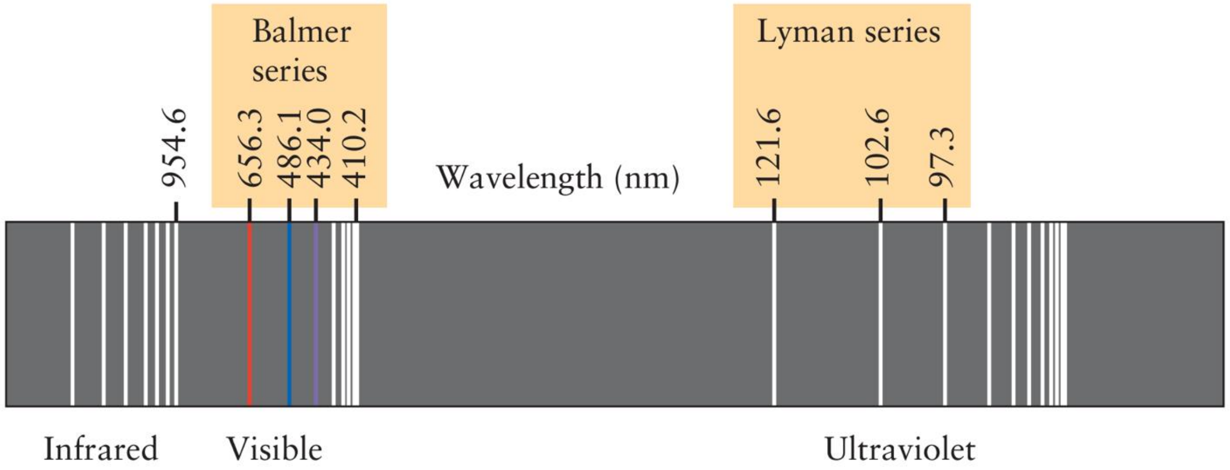


Figure 1A.10

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.

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

Formule importante.
A connaître et savoir utiliser.

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

1C.2 La quantification de l'énergie

Terminologie

- **Etat fondamentale**: L'état énergétique le plus bas d'un atome.
- **Etats excités**: Tous les états au-dessus de l'état fondamentale
- **Excitation**: Promotion à un niveau d'énergie plus élevé
  1. **Excitation radiative** (**absorption d'un photon**): photon absorbé, électron promu.
  2. Excitation non-radiative: supplément d'énergie obtenu à la suite d'une collision, une réaction chimique ou un champ électrique.
- **Relaxation:** Terme général représentant le retour d'un état excité à un état de plus basse énergie.
  1. **Relaxation radiative** (**émission d'un photon**): l'énergie est libérée sous la forme d'un photon.
  2. Relaxation non-radiative: l'énergie est libérée sous d'autres formes (e.g., vibrations, chaleur).

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

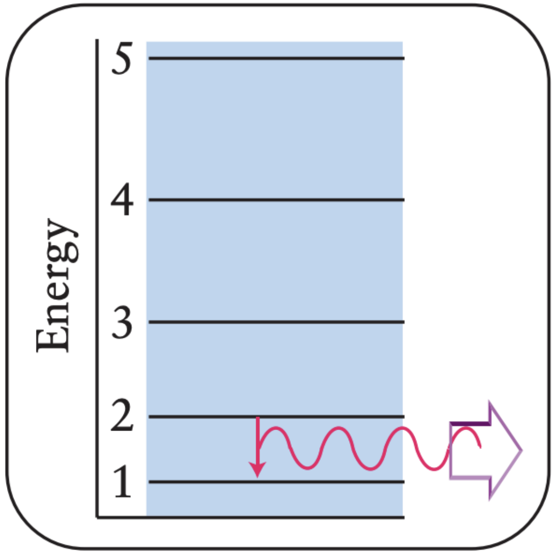
Nous allons estimer les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Estimation: «back of the enveloppe» 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 ?

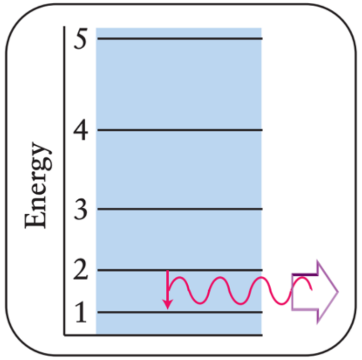


Example 1C.1: Calculer les énergies de la particule dans la boîte

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

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

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



From $E_2 - E_1 = h\nu$,

$$h\nu = \frac{3h^2}{8m_eL^2}, \quad \text{so } \nu = \frac{3h}{8m_eL^2}$$

From $\lambda = c/\nu$,

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

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

Now substitute the data:

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

$$= \frac{8 \times 9.109\,39 \times 10^{-31} \times 2.998 \times 10^{8} \times (1.50 \times 10^{-10})^{2}}{3 \times 6.626 \times 10^{-34}} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{2}}{\underbrace{\text{kg}\cdot\text{m}^{2}\cdot\text{s}^{-2}}_{\text{J}}\cdot\text{s}}$$

$$= 2.47 \times 10^{-8}\ \text{m}$$

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.

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.

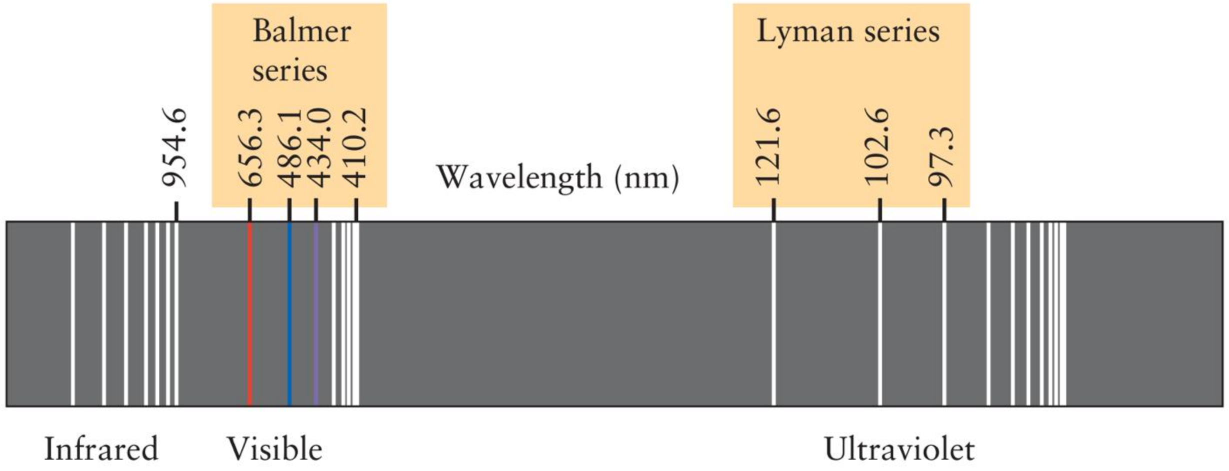


Figure 1A.10

La particule dans la boîte: le point de zéro énergie

- 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 $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ (**point de zéro-énergie**)
- 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 $\frac{h^2}{8mL^2}$.

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 $\mathrm{h}^2/8mL^2$: la particule a la probabilité la plus haute d'être au **centre** de la boîte.
- Pour ψ_2 avec une énergie $\mathrm{h}^2/2mL^2$: 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.**

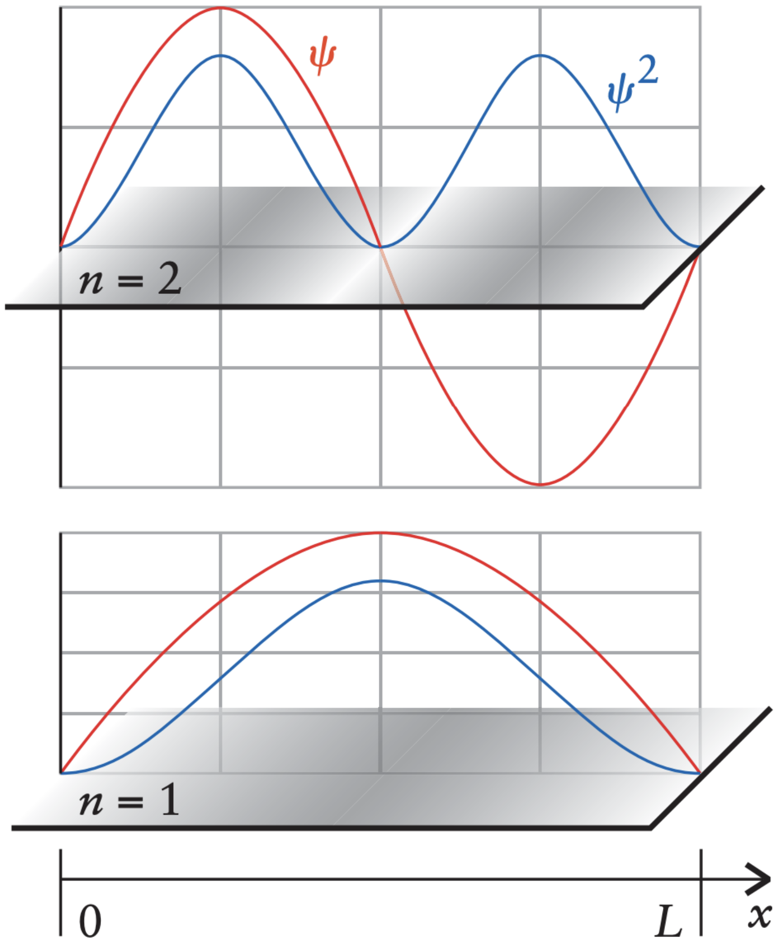


Figure 1C.5

Vous êtes à présent capable de:

- ❑ Décrire l'origine et la forme des fonctions d'ondes de la particule dans la boîte.
- ❑ Calculer les énergies permises de la particule dans la boîte et expliquer leurs dépendances à la longueur de la boîte et à la masse de la particule.
- ❑ Expliquer le concept de point d'énergie zéro ainsi que son origine.

Résumé: Vous savez que la position d'une particule est décrite par la fonction d'onde, son carré exprime la probabilité (i.e. la densité de probabilité) de trouver la particule dans n'importe quelle région de l'espace. Vous savez aussi que la fonction d'onde est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger et que l'une des conséquences principales du fait que la fonction d'onde soit contenue dans une région confinée de l'espace est qu'une particule confinée dans un certain espace est associée a des énergies discrètes, que l'on appelle niveau d'énergie.