Physique générale : quantique, Corrigé 13

Assistants et tuteurs :

elena.acinapura@epfl.ch
sara.alvesdossantos@epfl.ch
felice.bordereau@epfl.ch
jeanne.bourgeois@epfl.ch
sofia.brizigotti@epfl.ch
thomas.chetaille@epfl.ch
marco.dimambro@epfl.ch
leo.goutte@epfl.ch
douaa.salah@epfl.ch
arianna.vigano@epfl.ch

Exercice 1 : La liaison ionique

(a) Comme l'énergie de ionisation de K est K is 4.34eV, nous avons la relation

$$\mathrm{K} + 4.34\mathrm{eV} \rightarrow \mathrm{K}^{+} + \mathrm{e}^{-}$$

et comme l'affinité électronique de l'iode est 3.06eV, nous avons la relation

$$\begin{gathered}\mathrm{I} + \mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{I}^{-} + 3.06\mathrm{eV} \\ \mathrm{I} - 3.06\mathrm{eV} \rightarrow \mathrm{I}^{-} - \mathrm{e}^{-}\end{gathered}$$

Ces 2 équations nous donnent

$$(K + 4.34\mathrm{eV}) + (1 - 3.06\mathrm{eV}) \rightarrow \left(\mathrm{K}^{+} + \mathrm{e}^{-}\right) + \left(\mathrm{I}^{-} - \mathrm{e}\right)$$

$$\begin{gathered}\mathrm{K} + \mathrm{I} + (4.34\mathrm{eV} - 3.06\mathrm{eV}) \rightarrow \mathrm{K}^{+} + \mathrm{I}^{-} \\ \mathrm{K} + \mathrm{I} + 1.28\mathrm{eV} \rightarrow \mathrm{K}^{+} + \mathrm{I}^{-}\end{gathered}$$

Ainsi l'énergie d'activation est $E_a = 1.28\mathrm{eV}$.

(b) On dérive la fonction donnée :

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{dr}} = \frac{4\epsilon}{\sigma}\left[-12\left(\frac{\sigma}{\mathrm{r}}\right)^{13} + 6\left(\frac{\sigma}{\mathrm{r}}\right)^{7}\right]$$

On cherche le zéro de l'expression ci-dessus, à $r = r_0$ on a

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{dr}} = 0 \rightarrow \left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{13} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{7}$$

qui donne

$$\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{6} = 2^{-1} \rightarrow \sigma = 2^{-1/6} r_0 = 2^{-1/6}(0.305)\mathrm{nm}$$

ou $\quad \sigma = 0.272$ nm
De plus

$$\begin{aligned} U\left(r_0\right) &= 4\epsilon\left[\left(\frac{2^{-1/6}r_0}{r_0}\right)^{12} - \left(\frac{2^{-1/6}r_0}{r_0}\right)^{6}\right] + \mathrm{E_a} \\ &= 4\epsilon\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right] + \mathrm{E_a} = -\epsilon + \mathrm{E_a} \end{aligned}$$

En résolvant pour ϵ on trouve

$$\begin{aligned} \epsilon &= \mathrm{E_a} - \mathrm{U}\left(\mathrm{r_0}\right) = 1.28\mathrm{eV} + 3.37\mathrm{eV} \\ &= 4.65\mathrm{eV} \end{aligned}$$

(c) La force d'attraction entre les atomes est

$$F(r) = -\frac{dU}{dr} = \frac{4\epsilon}{\sigma}\left[12\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - 6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7}\right]$$

Afin de trouver la force maximum, on calcule :

$$\begin{aligned} \tfrac{\mathrm{dF}}{\mathrm{dr}} &= \tfrac{4\epsilon}{\sigma^2}\left[-156\left(\tfrac{\sigma}{\mathrm{r}}\right)^{14} + 42\left(\tfrac{\sigma}{\mathrm{r}}\right)^{8}\right] = 0 \\ \tfrac{\sigma}{r_{\text{dissociation}}} &= \left(\tfrac{42}{156}\right)^{1/6} \end{aligned}$$

Donc à $r = r_{\text{dissociation}}$, la force est à son maximum :

$$\begin{aligned} F_{\max} &= \frac{4(4.65\mathrm{eV})}{0.272\ \mathrm{nm}}\left[12\left(\frac{42}{156}\right)^{13/6} - 6\left(\frac{42}{156}\right)^{7/6}\right] \\ &= \frac{-41.0\mathrm{eV}}{\mathrm{nm}}\left(\frac{1.60\times 10^{-10}\ \mathrm{N\cdot m}}{1\mathrm{eV}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{nm}}{10^{-9}\ \mathrm{m}}\right) = -6.55\mathrm{nN} \end{aligned}$$

Ainsi la force appliquée requise pour casser la molécule est de +6.55nN.

(d) Pour calculer la constante de la force élastique, on effectue une expansion limite de $U(r)$ comme suggérée dans l'énoncé :

$$\begin{aligned} \mathrm{U}\left(\mathrm{r_0 + s}\right) &= 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_0 + \mathrm{s}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0 + \mathrm{s}}\right)^{6}\right] + \mathrm{E_a} \\ &= 4\epsilon\left[\left(\frac{2^{-1/6}r_0}{r_0 + \mathrm{s}}\right)^{12} - \left(\frac{2^{-1/6}r_0}{r_0 + \mathrm{s}}\right)^{6}\right] + \mathrm{E_a} \end{aligned}$$

Expansion :

$$\begin{aligned}
\mathrm{U}\left(\mathrm{r}_0+\mathrm{s}\right)= & 4\epsilon\left[\frac{1}{4}\left(1+\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}\right)^{-12}-\frac{1}{2}\left(1+\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}\right)^{-6}\right]+\mathrm{E}_{\mathrm{a}} \\
= & 4\epsilon\left[\frac{1}{4}\left(1-12\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}+78\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{r}_0^2}-\cdots\right)-\frac{1}{2}\left(1-6\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}+21\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{r}_0^2}-\cdots\right)\right]+\mathrm{E}_{\mathrm{a}} \\
= & \epsilon-12\epsilon\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}+78\epsilon\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{r}_0^2}-2\epsilon+12\epsilon\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{r}_0}-42\epsilon\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{r}_0^2}+\mathrm{E}_{\mathrm{a}}+\cdots \\
= & -\epsilon+\mathrm{E}_{\mathrm{a}}+0\left(\frac{\mathrm{s}}{r_0}\right)+36\epsilon\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{r}_0^2}+\cdots \\
\approx & U\left(r_0\right)+\frac{1}{2}ks^2
\end{aligned}$$

où

$$\mathrm{k}=\frac{72\epsilon}{\mathrm{r}_0^2}=\frac{72(4.65\mathrm{eV})}{(0.305\ \mathrm{nm})^2}=3599\mathrm{eV}/\mathrm{nm}^2=576\ \mathrm{N}/\mathrm{m}$$

Exercice 2 : La molécule d'eau

1. Le moment cinétique $L = I\omega$, associée à la rotation de la molécule, est quantifié : $L = I\omega = \sqrt{j(j+1)}\hbar$. Le quantum est défini par $j = 1$, d'où

$$\omega = \frac{L(j=1)}{I} = \frac{\sqrt{2}\hbar}{I} = \frac{1.41 \cdot 1.05 \times 10^{-34}\mathrm{J \cdot s}}{2 \cdot 10^{-47}\mathrm{kg \cdot m^2}} \approx 7.42 \times 10^{12}\mathrm{s}^{-1}$$

2. A $T = 300K$, l'énergie moyenne associée à la rotation est

$$\bar{\mathrm{E}} = \frac{1}{2}k_b T = 0.5 \cdot 8.61 \times 10^{-5}\mathrm{eV \cdot K^{-1}} \cdot 300\mathrm{K} \approx 0.013\mathrm{eV}$$

L'énergie associée à la rotation avec j quanta est

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

Le nombre de quanta est donné par

$$j(j+1) = \frac{I k_b T}{\hbar^2}$$

Nous trouvons $j \approx 2.3$.

3. Le rayon de la molécule est $R = 0.13$nm. La vitesse d'un point à l'extrémité de la molécule est donc $v = \omega R$. Pour un quantum de moment cinétique $\omega = 7.42 \times 10^{12}\mathrm{s}^{-1}$ et donc
$v = 7.42 \times 10^{12}\mathrm{s}^{-1} \cdot 0.13 \times 10^{-9}\mathrm{m} \approx 964\mathrm{m/s}$.
C'est une vitesse très élevée pour un objet si petit !

Exercice 3 : La molécule de CO

Pour calculer A, il faut égaler l'énergie potentielle maximale de l'oscillation à l'énergie de point zéro :

$$\frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{h\nu}{2}$$

où $\mu = \frac{m_c m_0}{m_c + m_0}$ est la masse réduite donnée par $\mu = \frac{12u \cdot 16u}{12u + 16u} = 6.86u$. et $u = 1.66 \times 10^{-27}$kg est l'unité de masse atomique.
Donc

$$\frac{1}{2}\mu\omega A^2 = \frac{\hbar}{2} \to A = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = \sqrt{\frac{1.05 \times 10^{-34}\mathrm{J \cdot s}}{6.86 \cdot 1.66 \times 10^{-27}\mathrm{kg} \cdot 2\pi \cdot 6.42 \times 10^{13}\mathrm{s}^{-1}}} \approx 4.78 \times 10^{-12}\mathrm{m} = 0.00478\mathrm{nm}$$

C'est 4.2% de la longueur totale de la liaison.

2. Pour v plus grand on a $\frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2 = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$.
Donc si on appelle A_0 l'amplitude d'oscillation qu'on vient de calculer, on a

$$\frac{A^2}{A_0^2} = \frac{v + \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} = 2v + 1$$

et

$$A = A_0\sqrt{2v+1}$$

3. Si on suppose l'oscillation harmonique, alors on peut utiliser la formule au point 2.

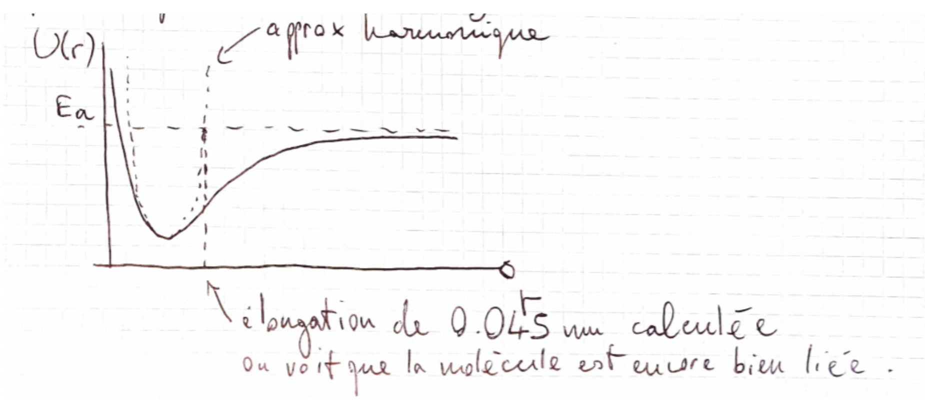
$$E = (v+\frac{1}{2})\hbar\omega = (v+\frac{1}{2})h\nu = (v+\frac{1}{2})4136\times 10^{-15}\text{eV}\cdot\text{s}\times 6.42\times 10^{13}\text{s}^{-1} = (v+\frac{1}{2})0.2655\text{eV}$$

Ce qui implique que pour $v \approx 44$, l'énergie d'oscillation est plus grande que l'énergie de dissociation.

4. En utilisant le résultat du point 2, on a :

$$\begin{aligned} A &= A_0\sqrt{2v+1} \\ &= 0.00478\text{nm}\times\sqrt{89} \approx 0.045\text{nm} \end{aligned}$$

Il s'agit d'environ 40% de la longueur de la liaison. Il est difficile de s'imaginer qu'un changement de seulement 40% soit suffisant à arracher les deux atomes de la liaison. La raison est que, à ces échelles d'énergie, la liaison n'est plus caractérisée par un potentiel harmonique, et à une énergie de 11.6eV correspond une bien plus grande élongation de la liaison.



Exercice 4 : Question de type examen 1

À partir de la question 2. :

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)\,, j = 0, 1, 2, ...$$

où I est le moment d'inertie de la molécule de benzène, égal à

$$\begin{aligned} I &= 6m_C r_C^2 + 6m_D r_D^2 \\ &= 6\left(1.99\times 10^{-26}\text{kg}\right)\left(0.110\times 10^{-9}\text{m}\right)^2 + 6\left(3.34\times 10^{-27}\text{kg}\right)\left(0.210\times 10^{-9}\text{m}\right)^2 = 2.32\times 10^{-45}\text{ kg m}^2. \end{aligned}$$

Par conséquent, $E_j = 1,49\times 10^{-5} j(j+1)$eV, c'est-à-dire, l'option (B).

Exercice 5 : Question de type examen 2

Nous procédons de manière similaire à la question 1.d, en développant le potentiel U autour du point de minimum d'énergie r_0

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dr} &= -12\frac{A}{r^{12}} + 6\frac{B}{r^7} \\ &\rightarrow 2A = Br_0^6 \\ &\leftrightarrow r_0 = \left(\frac{2A}{B}\right)^{1/6}.\end{aligned}$$

Nous considérons de petites perturbations δ telles que $\delta/r \ll 1$ et développons le potentiel jusqu'à l'ordre quadratique en δ.

$$\begin{aligned}U(r+\delta) &= r_0^{-12}A\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)^{-12} - r_0^{-6}B\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)^{-6} \\ &\approx \left(1-12\frac{\delta}{r_0}+78\frac{\delta^2}{r_0^2}\right)\frac{B^2}{4A} - \left(1-6\frac{\delta}{r_0}+21\frac{\delta^2}{r_0^2}\right)\frac{B^2}{2A} \\ &= \frac{B^2}{2A}\left(1-6\frac{\delta}{r_0}+39\frac{\delta^2}{r_0^2}-1+6\frac{\delta}{r_0}-21\frac{\delta^2}{r_0^2}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(B^{7/3}A^{-4/3}\frac{18}{2^{1/3}}\right)\delta^2 = \frac{1}{2}\mu\delta^2w^2\end{aligned}$$

où $\mu = m/2$ est la masse réduite. Par conséquent,

$$w = \sqrt{\frac{14.29B^{7/3}A^{-4/3}}{m/2}}.$$