

1 Nombres quantiques et expression analytique des fonctions d'onde

1. Dans quel système de coordonnées est-il préférable d'exprimer la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène ? Définir ce système de coordonnées. Comment se simplifie alors l'expression de la fonction d'onde ? Quel est l'avantage d'une telle écriture ?
2. Citer les différents nombres quantiques en précisant leurs valeurs possibles.
3. Définir les différents états électroniques correspondant à $n=1,2$ et 3 .
4. Construire le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.
5. Rappeler, pour un état électronique décrit par la fonction d'onde Ψ_{n,l,m_l} , l'expression de :
 - (a) la densité de probabilité de présence $\rho(r, \theta, \varphi)$
 - (b) la densité radiale $D(r)$ de probabilité de présence
 - (c) la probabilité de présence.

2 Etude des fonctions d'onde $1s$ et $2p_z$ de l'atome d'hydrogène

2.1 Etat électronique $1s$

1. Déterminer l'expression de la fonction d'onde relative à l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène (*cf* annexes).
2. Calculer, en fonction de r , la densité de probabilité de présence $\rho(r, \theta, \varphi)$ pour l'électron dans l'état $1s$. Représenter schématiquement ses variations.
3. (a) Déterminer l'expression de la densité radiale $D(r)$ de probabilité de présence pour l'électron dans l'état $1s$, ainsi que de sa dérivée.
(b) Compléter le tableau ci-dessous, puis représenter schématiquement les variations de $D(r)$ en fonction de r . Pour la dérivée, indiquer seulement le signe (+/-) des valeurs non nulles et les points de valeur 0 .

r	0	a_0	∞
$\frac{dD(r)}{dr}$			
$D(r)$			

- (c) A quoi correspond le rayon pour lequel $D(r)$ est maximale ? Comparer cette valeur à la valeur moyenne $\langle r \rangle_{10}$ du rayon de l'orbitale atomique $1s$. Commenter.
4. Tracer la surface orbitale atomique.

2.2 Etat électronique $2p_z$

1. Déterminer l'expression de la fonction d'onde relative à l'état $2p_z$ de l'atome d'hydrogène (*cf* annexes).
2. Calculer, en fonction de r et θ , la densité de probabilité de présence $\rho(r, \theta, \varphi)$ pour l'électron dans l'état $2p_z$.
3. (a) Calculer la dérivée de la densité de probabilité de présence dans une direction donnée de l'espace.
(b) Pour quelle(s) valeur(s) de r cette dérivée s'annule-t-elle ?
(c) Compléter le tableau ci-dessous :

r	0	$2a_0$	∞
$\frac{d\rho(r,\theta,\varphi)}{dr}$			
$\rho(r,\theta,\varphi)$			

4. Pour différentes valeurs de θ ($0, 30^\circ, 45^\circ$ et 60°), représenter sur un même graphe la quantité $32\pi a_0^3 \rho(r, \theta, \varphi)$ en fonction de r .
5. A l'aide du graphe précédent, tracer les courbes d'isodensité électronique dans l'espace (r, θ) de l'électron. En déduire les surfaces d'isodensité électronique.
6. Définir la surface nodale.
7. Tracer la surface orbitale atomique.

3 Atome d'hydrogène : premiers états de type s

On se propose d'étudier, en utilisant les unités atomiques ($m_e = \hbar = e = a_0 = 4\pi\epsilon_0 = 1$), les premiers états de type s de l'atome d'hydrogène. Dans le cas d'un potentiel coulombien, l'équation de Schrödinger *radiale* s'écrit :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + 2E \right\} R_{n,\ell}(r) = 0$$

Les fonctions d'onde respectivement associés aux états $1s$ et $2s$ de l'atome d'hydrogène s'écrivent sous la forme :

$$R_{10}(r) = N_1 e^{-r} \quad R_{20}(r) = N_2 \left(1 - \frac{1}{2}r\right) e^{-\frac{1}{2}r}$$

avec N_1 et N_2 constantes de normalisation.

1. Vérifier que les fonctions R_{10} et R_{20} sont solutions de l'équation de Schrödinger.
2. En déduire les valeurs propres E_1 et E_2 correspondantes.
3. Déterminer la valeur des constantes N_1 et N_2 .
4. Démontrer que les deux fonctions propres R_{10} et R_{20} sont orthogonales.
5. Calculer les valeurs moyennes $\langle r \rangle_{10}$ et $\langle r \rangle_{20}$ du rayon des orbitales atomiques $1s$ et $2s$.

ANNEXES

Premières fonctions radiales $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right)$
2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) \exp\left(-\frac{Z}{2a_0} r\right)$
2	1	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r \exp\left(-\frac{Z}{2a_0} r\right)$

Premières harmoniques sphériques $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	-1	$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	+1	$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(+i\varphi)$
2	-2	$Y_{2,-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(-2i\varphi)$
	-1	$Y_{2,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(-i\varphi)$
	0	$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	+1	$Y_{2,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(+i\varphi)$
	+2	$Y_{2,2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(+2i\varphi)$

Intégrale utile

$$\beta > 0$$

$$I_n(\beta) = \int_0^{+\infty} r^n \exp(-\beta r) dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$