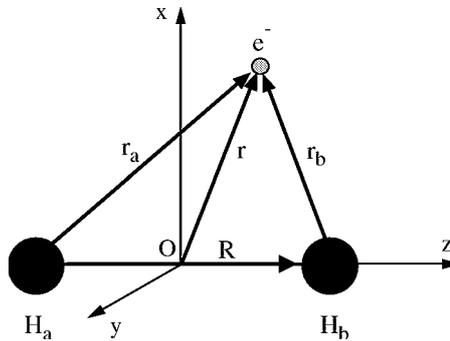


1 L'ion moléculaire H_2^+

1. Donner l'expression de l'opérateur hamiltonien \tilde{H} relatif à l'ion moléculaire H_2^+ en supposant les deux noyaux fixes. On utilisera les coordonnées introduites dans la figure ci-dessous, où R désigne la distance internucléaire. On notera que :

$$\vec{r}_a = \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \quad \text{et} \quad \vec{r}_b = \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}$$

$$d\vec{r} = d\vec{r}_a = d\vec{r}_b = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$



2. Dans un modèle approché, la fonction d'onde décrivant l'ion moléculaire H_2^+ à l'état fondamental peut s'écrire sous forme de combinaisons linéaires :

$$\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R}) = N_{\pm} \{ \phi_{1s}(\vec{r}_a) \pm \phi_{1s}(\vec{r}_b) \}$$

dans lesquelles N_{\pm} désignent des constantes de normalisation, et $\phi_{1s}(\vec{r}_a)$ et $\phi_{1s}(\vec{r}_b)$ sont les fonctions d'onde de l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène respectivement centrées sur les noyaux H_a et H_b .

Normaliser les fonctions d'onde $\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R})$ en introduisant l'intégrale de recouvrement S définie comme :

$$S = \int d\vec{r} \phi_{1s}(\vec{r}_a) \phi_{1s}(\vec{r}_b) = \int d\vec{r} \phi_{1s}(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) \phi_{1s}(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2})$$

3. Ecrire l'équation de Schrödinger relative à l'ion moléculaire H_2^+ .
4. Déterminer l'expression générale, en fonction de \tilde{H} , des énergies E_{\pm} respectivement associées aux fonctions d'onde $\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R})$.

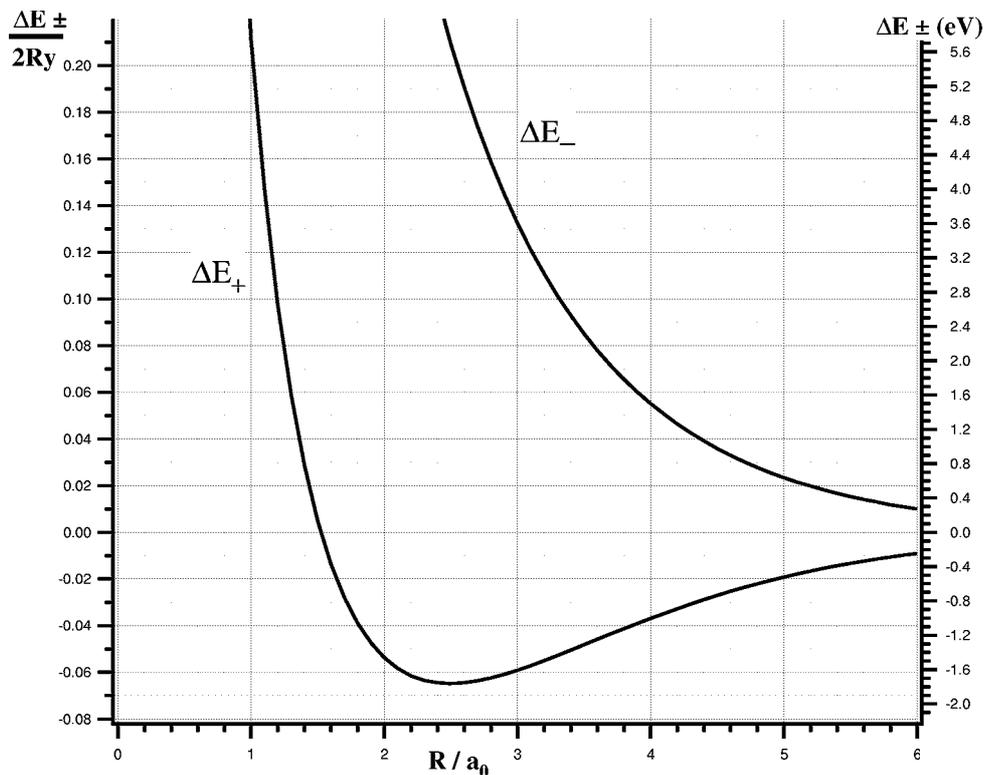
Rappel :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \phi_{1s}(\vec{r}) = E_{1s} \phi_{1s}(\vec{r})$$

5. On se propose d'étudier les variations, en fonction de la distance internucléaire R , des différences énergétiques $\Delta E_{\pm} = E_{\pm} - E_{1s}$, représentées sur le graphe ci-dessous et en annexes.

A partir de ces deux courbes :

- (a) Déterminer la limite de E_{\pm} lorsque $R \rightarrow +\infty$. Quelle en est la signification physique ?
- (b) Discuter le caractère *liant*/*antiliant* des fonctions d'onde $\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R})$. Quelles sont les orbitales moléculaires respectivement associées à ces fonctions ?



- (c) Représenter schématiquement les variations, au voisinage des noyaux H_a et H_b , des fonctions $\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R})$ et de leurs carrés $\psi_{\pm}^2(\vec{r}, \vec{R})$.
- (d) Quelle valeur de R minimise l'énergie de l'ion H_2^+ ? En déduire l'énergie de dissociation de la liaison $H-H^+$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
6. Sachant que les valeurs expérimentales de la longueur de liaison et de l'énergie de dissociation sont respectivement égales à 106 pm et 2,65 eV, discuter la validité du modèle utilisé.
7. Construire, sur le graphe $\Delta E_{\pm} = f(R)$ donné en annexes, le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales de l'ion H_2^+ .

2 Généralisation : H_2 , HHe^+ , He_2^+ et He_2

1. Etablir qualitativement le diagramme des niveaux d'énergie de la molécule H_2 et des ions HHe^+ et He_2^+ .
2. Calculer les indices de liaison correspondants, puis commenter les données expérimentales suivantes :

Espèce	Energie de dissociation (eV)	R / a_0
H_2^+	2,65	2,00
H_2	4,51	1,40
He_2^+	3,08	2,04

3. Discuter l'existence de la molécule He_2 .

Annexes :

Rayon de la première orbite de Bohr $a_0 = 0,053 \text{ nm}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Etude de l'ion moléculaire H_2^+

Courbes de variations, en fonction de la distance internucléaire R , des différences énergétiques $\Delta E_{\pm} = E_{\pm} - E_{1s}$

