1 Problème 1

Principe: L'état fondamental de la particule est décrit par

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right).$$

La probabilité de trouver la particule entre $x = a$ et $x = b$ est:

$$\begin{aligned} P(a < x < b) = \int_a^b |\psi_1|^2 dx &= \left(\frac{2}{L}\right) \int_a^b \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)^2 dx \\ &= \left(\frac{2}{L}\right) \frac{1}{2}(x - \frac{L}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right))|_a^b \\ &= \left(\frac{1}{L}\right) ([b-a] - \frac{L}{2\pi}[\sin\left(\frac{2\pi b}{L}\right) - \sin\left(\frac{2\pi a}{L}\right)]) \end{aligned} \tag{1}$$

Applications numériques $a = L/4$, $b = 3L/4$

$$\begin{aligned} P(L/4 < x < 3L/4) &= \left(\frac{1}{L}\right) ([3L/4 - L/4] - \frac{L}{2\pi}[\sin\left(\frac{2\pi \cdot 3L}{4L}\right) - \sin\left(\frac{2\pi L}{4L}\right)]) \\ &= (\frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi}[\sin\left(\frac{3\pi}{2}\right) - \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)]) \\ &= (\frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi}[-2]) = (\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}) = 0.8183 \end{aligned} \tag{2}$$

2 Problème 2

Même principe que pour problème 1, mais avec $n = 2$, le premier état excité de la particule étant décrit par

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right).$$

On a ainsi:

$$P(a < x < b) = \left(\frac{1}{L}\right) ([b-a] - \frac{L}{4\pi}[\sin\left(\frac{4\pi b}{L}\right) - \sin\left(\frac{4\pi a}{L}\right)]) \tag{3}$$

Applications numériques

$$\begin{aligned} P(L/4 < x < 3L/4) &= \left(\frac{1}{L}\right) ([3L/4 - L/4] - \frac{L}{4\pi}[\sin\left(\frac{4\pi \cdot 3L}{4L}\right) - \sin\left(\frac{4\pi L}{4L}\right)]) \\ &= (\frac{1}{2} - \frac{1}{4\pi}[\sin(3\pi) - \sin(\pi)]) \\ &= (\frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi}[0]) = \frac{1}{2} = 0.5 \end{aligned} \tag{4}$$

3 Problème 3

Rappelons d'abord les données:

$$< E >= \frac{1}{2m} < p^2 > \tag{5}$$

(distinguez bien $< p^2 >=$ valeur moyenne de p au carré et $< p >^2 =$ impulsion moyenne au carré.)

$$\Delta p = \sqrt{< p^2 > - < p >^2} \tag{6}$$

$$< p >= 0 \tag{7}$$

$$\Delta x = L \tag{8}$$

1. De eq.(8), et de la relation d'incertitude:

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

   on obtient

   $$\Delta p \geq \frac{\hbar}{2L} \tag{9}$$

   Par eq.(7) et eq.(6), on a

   $$\Delta p = \sqrt{< p^2 > - < p >^2} = \sqrt{< p^2 > -0} \Longleftrightarrow \Delta p^2 =< p^2 >$$

   donc

   $$< p^2 >= (\Delta p)^2 \geq \left(\frac{\hbar}{2L}\right)^2 \tag{10}$$

   par conséquent, de eq.(5), on a

   $$< E >= \frac{1}{2m} < p^2 >= \frac{1}{2m}(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} \tag{11}$$

   C.Q.F.D.

   NOTE: si l'on avait écrit le principe d'incertitude sous la forme

   $$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

   alors, le résultat final serait plutôt:

   $$< E >= \frac{1}{2m} < p^2 >= \frac{1}{2m}(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

   Ce qui est à retenir est cependant que la quantification de l'énergie provient du confinement du mouvement de la particule à une dimension finie (la longueur L de la boîte).

2. À l'état fondamental ($n = 1$):

$$\frac{1}{2m} < p^2 >=< E >= E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

ou

$$< p^2 >= 2m\frac{h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{4L^2}$$

Donc, de eq.(6) et eq.(7)

$$\Delta p = \sqrt{< p^2 > - < p >^2} = \sqrt{< p^2 > -0} = \frac{h}{2L}$$

4 Problème 4

$$\psi_{n,m} = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial x^2} &= \frac{2}{\sqrt{ab}} \frac{d^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)}{dx^2} \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \\ &= -\frac{2}{\sqrt{ab}} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \\ &= -\frac{n^2\pi^2}{a^2}\psi_{n,m} \qquad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial y^2} &= \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \frac{d^2 \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right)}{dy^2} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{ab}} \left(\frac{m\pi}{b}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \\ &= -\frac{m^2\pi^2}{b^2}\psi_{n,m} \qquad (13) \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m}\left\{\frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial y^2}\right\} &= \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)\left(-\frac{n^2\pi}{a^2} - \frac{m^2\pi}{b^2}\right)\psi_{n,m} \\ &= \left(\frac{h^2}{2(4\pi^2)m}\right)\left(\frac{n^2\pi^2}{a^2} + \frac{m^2\pi^2}{b^2}\right)\psi_{n,m} \\ &= \left(\frac{h^2}{8m}\right)\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}\right)\psi_{n,m} \\ &= E_{n,m}\psi_{n,m} \qquad (14) \end{aligned}$$

avec

$$E_{n,m} = \left(\frac{h^2}{8m}\right)\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}\right)$$

C.Q.F.D.

L'équation

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\{\frac{\partial^2\psi_{n,m}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_{n,m}}{\partial y^2}\} = E_{n,m}\psi_{n,m}$$

décrit les états stationnaires d'une particule dans une boîte rectangulaire (2D), $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$. (énergie potentielle nulle à l'intérieur de ce rectangle).

5 Problème 5

On a trouvé au problème précédent que les niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte 2D, $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$, sont donnés par

$$E_{n,m} = \left(\frac{h^2}{8m}\right)\left(\frac{n^2}{a^2}+\frac{m^2}{b^2}\right), \quad n = 1, 2, 3..., m = 1, 2, 3, ...$$

Dans le cas d'une boîte carrée, $a = b$, ceci se réduit à

$$E_{n,m} = \left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)\left(n^2+m^2\right)$$

Les onze premiers états de ce système sont, en ordre d'énergie croissante (notez bien la double dégénérescence des niveaux avec $n \neq m$):

$$E_{1,1} < E_{1,2} = E_{2,1} < E_{2,2} < E_{1,3} = E_{3,1} < E_{2,3} = E_{3,2} < E_{1,4} = E_{4,1} < E_{3,3}$$

Si l'on place 2 électrons par état, alors les 18 électrons occuperont les 9 premiers états. Le dernier niveau occupé sera donc le niveau

$$E_{1,4} = E_{4,1} = 17\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$$

et le premier niveau non-occupé sera

$$E_{3,3} = 18\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$$

La transition du niveau $E_{1,4} = E_{4,1}$ au niveau $E_{3,3}$ correspond à la plus basse énergie d'absorption, soit donc

$$h\nu = \Delta E = (18-17)\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right) = \left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$$

Applications numériques:

$$m = 9.11\times 10^{-31}\ kg,\ a = 1000\ pm = 10^{-9}\ m$$

$$\Delta E = \left(\frac{(6.6262\times 10^{-34}\ J.s)^2}{8(9.11\times 10^{-31}\ kg)(10^{-9}\ m)^2}\right) = 6.024\times 10^{-20}\ J$$

6 Problème 6

Un système hydrogénoïde est un atome (ion) à un et un seul électron. Parmi les 9 ions listés dans l'énoncé, seulement trois se qualifient pour cette appellation, soit

$$Li^{2+}, B^{4+}, C^{5+}$$

7 Problème 7

Calculon d'abord l'énergie d'un photon du rayonnement dont la longueur d'onde est $\lambda = 1.43\ nm = 1.43 \times 10^{-9}\ m$:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6262 \times 10^{-34}\ J.s) \times (3.00 \times 10^{8}\ m.s^{-1})}{1.43 \times 10^{-9}\ m} = 1.390 \times 10^{-16}\ J$$

Cette énergie est absorbée lors de la dernière ionisation de l'atome, c.à. d. lors de l'éjection de son dernier électron, celui d'un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z dans son état fondamental. Donc

$$\Delta E = Z^2\ Ry \Longleftrightarrow Z^2 = \frac{\Delta E}{Ry} = \frac{1.390 \times 10^{-16}\ J}{2.178 \times 10^{-18}\ J} = 64$$

On tire donc

$$Z = 8$$

L'atome en question est O.

8 Problème 8

Les quatres premières raies de la série de Balmer d'un atome hydrogénoïde correspondent aux transitions $n_i = 3, 4, 5, 6 \rightarrow n_f = 2$. La longueur d'onde de chaque raie est donnée par la formule de Rydberg (avec une valeur de Z quelconque):

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = Z^2 R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Applications numériques:
$R_H = 109680.\ cm^{-1}, Z = 2$

$$n_i = 3, \frac{1}{\lambda} = 4(109680.\ cm^{-1}) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 6.0933{\times}10^{4}\ cm^{-1} \Rightarrow \lambda = 1.64{\times}10^{-5}\ cm = 164\, nm$$

vs. 656.5 nm dans H.

$$n_i = 4, \frac{1}{\lambda} = 4(109680.\ cm^{-1}) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16}\right) = 8.226{\times}10^{4}\ cm^{-1} \Rightarrow \lambda = 1.216{\times}10^{-5}\ cm = 121.6\, nm$$

vs. 486.3 nm dans H.

$n_i = 5$, $\dfrac{1}{\lambda} = 4(109680.\ cm^{-1})\left(\dfrac{1}{4} - \dfrac{1}{25}\right) = 9.213{\times}10^4\ cm^{-1} \Rightarrow \lambda = 1.085{\times}10^{-5}\ cm = 108.5\ nm$

vs. 434.2 nm dans H.

$n_i = 6$, $\dfrac{1}{\lambda} = 4(109680.\ cm^{-1})\left(\dfrac{1}{4} - \dfrac{1}{36}\right) = 9.749{\times}10^4\ cm^{-1} \Rightarrow \lambda = 1.025{\times}10^{-5}\ cm = 102.5\ nm$

vs. 410.3 nm dans H.

La longueur d'onde de la même raie dans l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) diffère de la valeur obtenue ici par un facteur de 4.

9 Problème 9

1.
$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_1 = 235, n_2 = 236$$
   On trouve
$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{235^2} - \frac{1}{236^2}\right) = 1.6795 \times 10^{-2}\ cm^{-1}$$
$$\lambda = 59.5\ cm$$
   Ceci correspond à la région spectrale des radio-fréquences.

2. $g_n = n^2$ donc $g_{236} = 236^2 = 55696$.

3. $l_{max} = n - 1 = 235$,
$$|\vec{L}|_{max} = \sqrt{l_{max}(l_{max}+1)}\hbar \simeq l_{max}\hbar = (n-1)\hbar = 235\hbar$$
   (Note: on rejoint, dans la limite des grandes valeurs de n, l'hypothèse de Bohr.)

10 Problème 10

Ignorez ce problème (problème 8 répété).

11 Problème 11

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - 1\right)$$
$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_3} = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - 1 \right)$$

On a donc

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}$$

12 Problème 12

1. Au niveau $n = 3$, on trouve 9 états; ce sont:

$$3s, 3p_{+1}, 3p_{-1}, 3p_0, 3d_{+2}, 3d_{+1}, 3d_0, 3d_{-1}, 3d_{-2}$$

2. On donne au tableau suivant la valeur prise par l'énergie, la longueur du vecteur moment cinétique de l'électron et sa composante L_z dans chacun des états du niveau $n = 3$:

état	(n, l, m)	$-E/Ry$	$\lvert\vec{L}\rvert/\hbar$	$L_z/\hbar$
$3s$	$(3, 0, 0)$	$1/9$	0	0
$3p_0$	$(3, 1, 0)$	$1/9$	$\sqrt{2}$	0
$3p_{+1}$	$(3, 1, +1)$	$1/9$	$\sqrt{2}$	$+1$
$3p_{-1}$	$(3, 1, -1)$	$1/9$	$\sqrt{2}$	-1
$3d_0$	$(3, 2, 0)$	$1/9$	$\sqrt{6}$	0
$3d_{+1}$	$(3, 2, +1)$	$1/9$	$\sqrt{6}$	$+1$
$3d_{-1}$	$(3, 2, -1)$	$1/9$	$\sqrt{6}$	-1
$3d_{+2}$	$(3, 2, +2)$	$1/9$	$\sqrt{6}$	$+2$
$3d_{-2}$	$(3, 2, -2)$	$1/9$	$\sqrt{6}$	-2