

DEVOIR n°2

*Durée de l'épreuve : 3h00 - Documents interdits, calculatrice de type "Collège" autorisée.
Les trois problèmes sont indépendants. Les données utiles sont regroupées en fin d'énoncé.*

1 Particule dans une boîte à une dimension : C₂H₄ (~ 60 mn)

On applique le modèle de la particule dans une boîte à une dimension au système d'électrons π de la molécule d'éthylène de formule brute C₂H₄. Ceci consiste à négliger les interactions électron-électron et à admettre que les électrons π peuvent se déplacer librement le long de la chaîne carbonée de longueur L. Chaque électron est alors soumis au potentiel V défini comme V(x) = 0 pour 0 ≤ x ≤ L et V(x) = +∞ pour x > L et x < 0.

1. Déterminer l'expression de l'opérateur hamiltonien \hat{H} associé à l'énergie de chaque électron π .
2. Ecrire l'équation de Schrödinger relative à ce système.
3. Vérifier que, pour 0 ≤ x ≤ L, cette équation admet des solutions de la forme :

$$\Psi_n(x) = N \sin(kx) \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad N \text{ constante de normalisation}$$

4. Ecrire les conditions aux limites de ce système. En déduire les valeurs possibles de k.
5. Montrer que l'énergie E de la particule est quantifiée et peut s'écrire sous la forme

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n \text{ entier } > 0$$

6. Calculer la constante de normalisation N.
7. Application à la molécule C₂H₄ : la longueur L de la boîte correspond à la longueur de la liaison double C=C (L = 0,134 nm).
 - (a) Etablir le schéma de Lewis de la molécule C₂H₄.
 - (b) Quel est le nombre total d'électrons dans la molécule C₂H₄ ? Distinguer, en précisant leur nombre, les électrons de cœur et de valence. Combien d'électrons π possède la molécule C₂H₄ ?
 - (c) En déduire les propriétés magnétiques de la molécule C₂H₄.
 - (d) Calculer la valeur (en nm) de la longueur d'onde correspondant à la transition d'absorption de plus basse énergie. A quel domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ?

2 Vibration et rotation de la molécule diatomique CO

2.1 Introduction (~ 5 mn)

Le mouvement d'une molécule diatomique AB peut être décrit, de manière approchée, comme le mouvement d'une particule fictive de masse réduite $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ où m_A et m_B désignent respectivement les masses des noyaux A et B.

1. Rappeler brièvement la signification physique de la notation $\frac{A}{Z}X$ pour l'élément chimique X.
2. Calculer la valeur, en kg, de la masse réduite μ de la molécule CO.

2.2 Mouvement de vibration (~ 60 mn)

Le mouvement de vibration de la molécule CO est étudié en appliquant le modèle de l'oscillateur harmonique dans lequel la particule fictive est soumise au potentiel harmonique $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$. Le spectre de vibration de cette molécule présente une unique raie intense centrée sur le nombre d'onde $\sigma = 2143 \text{ cm}^{-1}$, appelé aussi par abus de langage *fréquence* fondamentale de vibration.

1. Ecrire l'expression de l'opérateur hamiltonien \hat{H} .
2. Rappeler l'expression de l'énergie E_v du niveau de vibration v :
 - (a) en fonction de la pulsation ω ;
 - (b) en fonction de la constante de force k et de μ .
3. Soit la fonction $\Psi_v(x)$ associée au niveau de vibration v telle que $\Psi_v(x) = N_v \exp(-\frac{1}{2} \alpha x^2)$ avec N_v constante et α paramètre.
 - (a) A quelle condition sur α la fonction $\Psi_v(x)$ est-elle solution de l'équation de Schrödinger ?
 - (b) Dédurre de l'expression de l'énergie E_v la valeur du nombre quantique v . Comment appelle-t-on le niveau de vibration décrit par la fonction $\Psi_v(x)$?
4.
 - (a) Etablir l'expression, en fonction de k et μ , de l'écart énergétique $\Delta E_{v,v+1}$ entre les niveaux de vibration v et $(v+1)$.
 - (b) Commenter cette valeur en indiquant la(les) conséquence(s) sur l'allure générale du diagramme énergétique.
5. Calculer la valeur, en N.m^{-1} , de la constante de force k de la molécule CO.
6. Calculer l'énergie, en meV, des deux premiers niveaux de vibration v .

2.3 Mouvement de rotation (~ 45 mn)

Dans le cadre du modèle du rotateur *rigide* appliqué pour étudier le mouvement de rotation d'une molécule diatomique, l'énergie E_J du niveau de rotation J s'écrit sous la forme $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ où I désigne le moment d'inertie de cette molécule. Dans le spectre de rotation *pure* de la molécule CO, la transition $J=0 \rightarrow J=1$ correspond à la fréquence $\nu = 1,153 \cdot 10^{11}$ Hz.

1. Expliquer brièvement la signification physique du terme "*rigide*" dans le nom du modèle et du terme rotation "*pure*" ?
2. Etablir l'expression, en fonction de I , de l'écart énergétique $\Delta E_{J,J+1}$ entre les niveaux de rotation J et $(J+1)$. Commenter.
3.
 - (a) Calculer la valeur, en kg.m^2 , du moment d'inertie I de la molécule CO.
 - (b) Rappeler l'expression, en fonction de μ et de la longueur de liaison R , du moment d'inertie I .
 - (c) En déduire la valeur, en Å , de la longueur de liaison R de la molécule CO.
4. Calculer l'énergie, en meV, des deux premiers niveaux de rotation J .

2.4 Position relative des niveaux de vibration v et de rotation J (~ 10 mn)

On s'intéresse maintenant à la position relative des niveaux de vibration v et des niveaux de rotation J dans le cas de la molécule CO.

Sur le papier millimétré donné en annexe, placer sur un *même* diagramme énergétique et en utilisant une échelle en énergie (en meV) *réaliste*, les deux premiers niveaux de vibration v (étudiés à la question 2.2.6) et les deux premiers niveaux de rotation J (étudiés à la question 2.3.4).

Données :

TABLE 1 – Constantes physiques fondamentales

Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Masse du proton	$m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Valeur absolue de la charge d'un électron	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Premier rayon de Bohr	$a_0 = 5,291 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

TABLE 2 – Relation de conversion entre unités de masse

$$1 \text{ uma} = 1 \text{ u} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

TABLE 3 – Numéro atomique Z et masse atomique de quelques éléments

	H	C	O
Z	1	6	8
A	1	12	16

TABLE 4 – Relations de trigonométrie

$$2\sin^2(x) = 1 - \cos(2x)$$

NOM Prénom :

Diagramme énergétique de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ à rendre obligatoirement avec votre copie.

