

Chapitre 1

Chimie quantique

On peut définir la chimie quantique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Le but principal de la chimie théorique quantique est de décrire la structure électronique d'un système (i.e. de décrire les électrons), donc trouver la fonction d'onde. Quand on a la fonction d'onde, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, dès qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{H}(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$.

1.1.2 Un peu d'histoire

Au début était la pomme. Celle de Newton. Avec les équations posées par celui-ci, la mécanique classique pouvait tout expliquer (le mouvement des planètes, les trajectoires des obus, la flottaison des bateaux...). Ceci a été valable jusqu'à la fin du XIXème siècle environ. En effet, à cette époque, de nouveaux problèmes font leur apparition, et ne sont pas expliqués par la mécanique classique :

- Pourquoi une barre de fer devient-elle rouge lorsqu'on la chauffe, puis vire au blanc ?
- Pourquoi, après une excitation électronique, un gaz monoatomique émet de la lumière (visible, infrarouge ou ultraviolette) sous forme de raies caractéristiques de l'atome ?

Ces problèmes ont permis l'avènement de la mécanique quantique dans le premier quart du XXème siècle, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

1.1.3 Les postulats fondamentaux

✚ **Max Planck** (prix Nobel 1918), pour expliquer le rayonnement du corps noir, **Max Planck** postule vers 1900 que seules certaines valeurs énergétiques (appelées quanta d'énergie) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement ; les échanges se font par paquets de quanta. Pour une radiation de fréquence (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE vaut $\Delta E = h\nu$.

C'est de ce postulat que vient le caractère des radiations. h est la constante de Planck et vaut $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$.

Planck a ainsi pu expliquer les changements de couleurs lors de l'échauffement d'une barre de fer. C'est en admettant ce postulat qu'Einstein démontra l'effet photoélectrique en 1905 (ce qui lui valut le PN 1921) et donna ainsi plus de crédit à l'hypothèse de Planck (qui n'était alors pas vraiment acceptée).

✚ **Louis de Broglie** en 1924 (PN 1929) postule le caractère ondulatoire des particules : à toute particule d'impulsion p ($p = mv$), est associée une longueur d'onde λ telle que : $\lambda = \frac{h}{p}$

✚ **Werner Heisenberg** (PN 1932), se servant de cette hypothèse, montra ce qu'on appelle le principe d'incertitude :

Δx et Δp étant les incertitudes sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement, et $\Delta x \Delta p = \frac{h}{2\pi}$. Ce qui est sous-jacent derrière cette inégalité est qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule.

✚ **En 1926, Erwin Schrödinger** (PN 1933) (qui travaillait sur les mêmes problèmes que Heisenberg, mais avec un formalisme différentiel) postule l'existence des fonctions d'onde (que l'on note ψ) ainsi que leur évolution temporelle, et formalisme ainsi la mécanique quantique.

Exercice

Les lasers utilisés pour lire les disques compacts émettent une lumière rouge de longueur d'onde de 685 nm. Quelle est l'énergie d'un photon et celle d'une mole de photons de cette lumière ?

Solution

L'énergie d'un photon est : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 3 \cdot 10^8 / 685 \cdot 10^{-9}$

Énergie d'une mole de photons ($\lambda = 685 \text{ nm}$).

$$(2,9 \cdot 10^{-19} J)(6,022 \cdot 10^{23}) = 1,75 \cdot 10^5 J = 175 \text{ kJ}$$

L'énergie d'une mole de photons de cette lumière rouge est égale à 175 KJ. À titre de comparaison, celle des photons de lumière bleue ($\lambda = 400$ nm) est voisine de 300 kJ. Ces énergies étant situées dans une zone capable d'affecter les liens entre les atomes composant les molécules, il n'est donc pas surprenant que des réactions photochimiques puissent se produire.

1.1 Dualité Onde-Corpuscule

La lumière se présente sous deux aspects :

- Un aspect ondulatoire ou elle considérée comme un phénomène vibratoire se propageant par onde.
- Un aspect corpusculaire ou elle est formé de corpuscules appelés photons qui sont animés d'une vitesse C (célérité de la lumière) et transport un quantum d'énergie.

1.2 L'effet photoélectrique et Einstein

En 1905, **Albert Einstein** met à profit les idées de quantification de l'énergie émises par Planck et réussit à expliquer l'effet photoélectrique, au cours duquel un métal exposé à la lumière éjecte des électrons.

Une surface métallique émet des électrons quand elle est frappée par un rayonnement électromagnétique de fréquence assez grande.

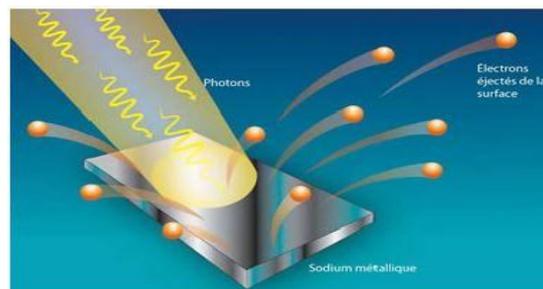


Figure 1.1 Éjection d'électrons d'une plaque métallique de sodium par effet photoélectrique sous la présence d'une source lumineuse.

Pour une lumière monochromatique, l'énergie cinétique maximale des photoélectrons est indépendante de l'intensité lumineuse et ne dépend que de la fréquence de l'onde incidente.

Pour chaque métal, il existe un seuil en fréquence, ν_0 au-dessous duquel aucun électron n'est émis et cela quelle que soit l'intensité de l'onde lumineuse.

Einstein Il a supposé que chaque onde électromagnétique de fréquence ν est composée de corpuscule : *les photons*. Ceux-ci transportent des *quanta d'énergie* $h\nu$.

L'interprétation de l'effet photoélectrique devient extrêmement simple si l'on introduit cette idée. Les électrons d'un métal sont piégés dans un puits de potentiel. Il faut fournir une énergie W pour les extraire. Lorsqu'un photon est absorbé par la surface métallique, son énergie $h\nu$ sert à extraire un électron et à lui communiquer une énergie cinétique E_c . Ceci se traduit par l'équation :

$$h\nu = E_c + W$$

On a en effet :

$$h\nu - W = E_c = eV$$

$$h(\nu - \nu_0) = eV$$

$$V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$

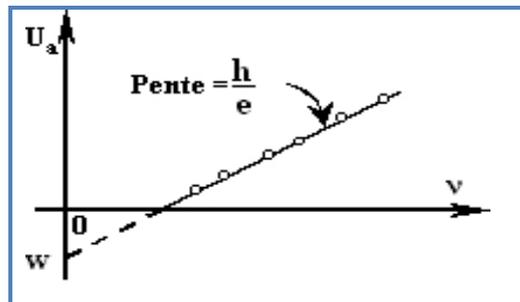


Figure 1.2 Variation du potentiel d'arrêt V en fonction de la fréquence

On obtient une valeur de h qui coïncide exactement avec la constante de Planck. Le travail d'extraction (W) dépend de **la nature du métal** considéré. Il vaut par exemple **4,5 eV** pour le **tungstène**, mais seulement **1,8 eV** pour le **césium**.

1.2.1 Applications

L'effet photoélectrique est un phénomène d'une grande importance pratique. Il est utilisé dans de nombreux instruments :

- ✓ Les cellules des panneaux solaires par exemple, fonctionnent avec l'effet photoélectrique, les dispositifs de commande tels que la mise en marche d'un escalier roulant, l'ouverture automatique d'une porte, le déclenchement d'un système d'alarme....
- ✓ Les photodiodes qui peuvent être utilisées, par exemple d'une télécommande de télévision....
- ✓

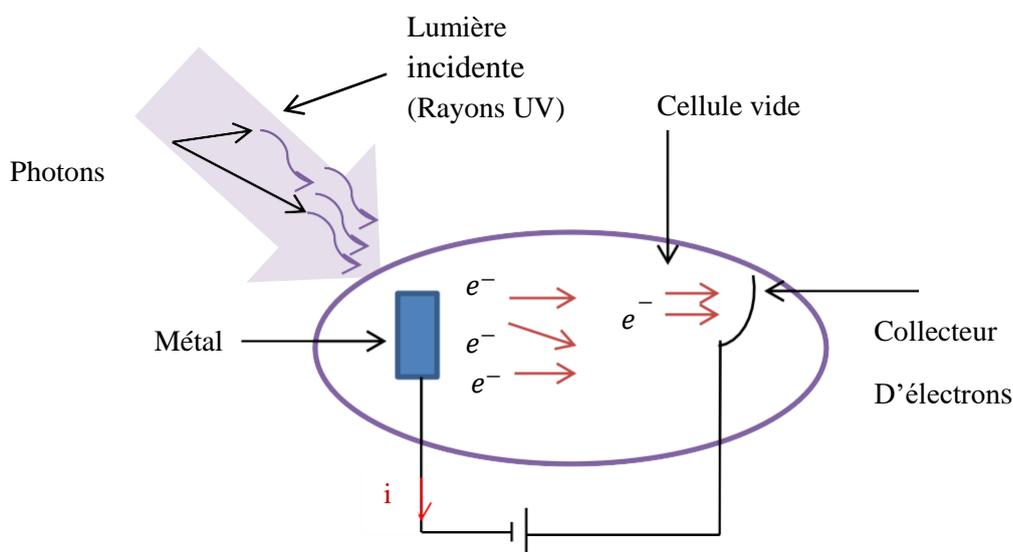


Figure 1.3 La partie principale d'une cellule photoélectrique

Un photon incident d'énergie $E = h\nu$ provenant des rayons UV entre en collision avec un électron du métal. Lorsque $E > W$ (énergie d'extraction de l'électron du métal), alors une émission d'électrons (courant électrique) se produit.

1.3 Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Niels Bohr (physicien *danois*, 1885-1962, *prix Nobel* 1922) propose, en 1913, une interprétation compte tenu des travaux de Planck et postule.

- L'électron se déplace autour du noyau que sur certaines orbites circulaires particulières telles que le moment angulaire soit égal à $n \frac{h}{2\pi}$

h Constante de Planck, n *nombre entier* tel que $n = 1$ est relatif à l'état fondamental, $n = 2, 3, 4, \dots$ aux différents états excités.

- L'électron n'émettra ou n'absorbera d'énergie h qu'en changeant d'orbite caractérisée par la valeur de n .

Bohr postule que le moment angulaire de l'électron

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m \vec{v}$$

est tel que $|\vec{L}| = n \frac{h}{2\pi}$, n nombre entier positif. Soit, pour une orbite circulaire, où les 3 vecteurs sont perpendiculaires entre eux :

$$rmv = n \frac{h}{2\pi} = n$$

Où ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

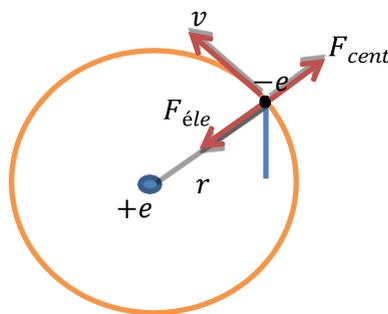


Figure 1.4 Modèle planétaire de Bohr

-l'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne

$$F_{elec} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- l'électron est aussi soumis à la force centrifuge

$$F_{cent} = \frac{m_e v^2}{r}$$

(ϵ_0 est la permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, e la charge élémentaire, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ Kg)

La loi fondamentale de la dynamique, en tenant compte du fait que la force est normale et le mouvement circulaire uniforme, s'écrit :

$$\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \longrightarrow \quad r = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m_e v^2} \quad (1)$$

Cette équation est valable quelle que soit r , par conséquent, toutes les orbites, et donc toutes les énergies sont permises ce qui contraire à l'expérience. Pour résoudre ce dilemme. Bohr a introduit une hypothèse supplémentaire, à savoir que le moment cinétique orbital ne peut prendre que des valeurs qui sont des multiples de \hbar , soit :

$$mvr = n \frac{\hbar}{2\pi} \quad (2)$$

On en déduit, en éliminant v des équations (1) et (2), que le rayon des orbites est quantifié et qu'il est donnée par l'expression :

$$r_n = n^2 \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = n^2 a_0 \quad (3)$$

Où $a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 52,9$ pm est le rayon de l'orbite la plus basse (correspondant à $n = 1$) appelé rayon de Bohr. Pour expliquer la stabilité de l'atome, **Bohr** suppose que, sur ces orbites, l'électron ne rayonne pas, bien qu'il ait un mouvement accéléré.

Quant à l'énergie totale de l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique T et de son énergie potentielle V .

Energie totale = Energie Cinétique + Energie potentielle

$$\text{Énergie cinétique : } T = \frac{1}{2} m v^2 \left[\frac{1}{4 \epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right]$$

$$\text{Énergie potentielle : } V(r) = \int_0^\infty \vec{F} dr = - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4 \epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right]$$

On obtient la valeur des niveaux d'énergie en remplaçant v et r par leur valeur, soit :

$$\longrightarrow \text{Energie totale : } E_1 = - \frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} = - \frac{13,6}{n^2} (eV) \quad (4)$$

➤ Pour l'état fondamental : $E_1 = -21,77 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$

$$a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} = 5,29 \text{ nm}$$

➤ Pour les états excités, il suffit de considérer que :

$$E_n = \frac{eE_1}{n^2}, \quad r_n = n^2 r_1 \quad \text{et} \quad v_n = \frac{v_1}{n}$$

La détermination des longueurs d'onde du spectre de l'hydrogène est alors possible selon :

$$\Delta E = |E_n - E_p| = \frac{hc}{\lambda}$$

(5)

Si l'on confronte le modèle de Bohr à notre description actuelle de l'atome d'hydrogène, on constate qu'il est presque entièrement faux. Il a néanmoins été d'une importance considérable dans le développement de notre compréhension de l'atome.

Exercice 1

Calculez l'énergie de l'état fondamental et du premier niveau excité d'une mole d'atomes d'hydrogène (selon le modèle de Bohr)

Solution

On applique l'équation (*) multipliée par le nombre d'Avogadro avec $n=1$ pour l'état fondamental et $n=2$ pour le premier niveau excité.

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2^2 n^2} \quad (*)$$

$$\varepsilon_1 = -1312 \text{ kJ}$$

$$\varepsilon_2 = -328,1 \text{ kJ}$$

Exercice 2

Calculez l'énergie du deuxième niveau excité ($n=3$) de l'atome d'hydrogène (en J/atome et en kJ/mol).

Exercice 3

1. Calculer l'énergie de la liaison de l'électron dans l'atome d'hydrogène, en supposant que l'électron effectue une trajectoire circulaire de rayon a_0 égal au rayon de Bohr.
2. Calculer la vitesse v de l'électron lors de cette trajectoire circulaire. Déterminer le rapport c/v , où c , est la vitesse de la lumière.

Solution

1. $E = 13,6 \text{ eV}$
2. $v = 2,188 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, Le rapport c/v est peu différent de 137. C'est une a posteriori du traitement non relativiste des atomes qui est effectué, en première approximation, à l'aide de l'équation de Schrödinger.