Université Larbi Ben Mhidi O.E B **Faculté S.E.S.N.V**
Département des sciences de la matière **2023/2024**

1ére année Master (Chimie des matériaux).

Corrigé type de l' examen : Examen de: Chimie quantique.

Solution01: ....(06.00pts)

1- les niveaux d'excitation possibles pour l' électron de l' hydrogène dans chaque cas. **03.00 pts**

On a : $\Delta E = E_f - E_i = \frac{h.c}{\lambda} = h.C.R_H\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right)$ 0.50

$\Longrightarrow\ n_2 = \left(\frac{h.C.R_H}{h.C.R_H - \Delta E}\right)^{\frac{1}{2}}$ 0.50

Pour $\Delta E = 12{,}1\ eV = 19{,}36\ .\ 10^{-19} J$

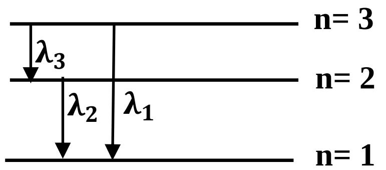
On trouve : $n_2 = \sqrt{\frac{6{,}62\ .\ 10^{-34}.\ 3\ .10^{8}.1{,}1\ .10^{7}}{\left(6{,}62\ .\ 10^{-34}.\ 3\ .10^{8}.1{,}1\ .10^{7}\right) - 19{,}36\ .\ 10^{-19}}} \Longrightarrow$ $n_2 = \mathbf{3}$ 01.00

Et pour $\Delta E = 12{,}8\ eV = 20{,}48\ .\ 10^{-19} J$

On trouve : $n_2 = \sqrt{\frac{6{,}62\ .\ 10^{-34}.\ 3\ .10^{8}.1{,}1\ .10^{7}}{\left(6{,}62\ .\ 10^{-34}.\ 3\ .10^{8}.1{,}1\ .10^{7}\right) - 20{,}48\ .\ 10^{-19}}} \Longrightarrow$ $n_2 = \mathbf{4}$ 01.00

2- Les émissions possibles à partir du niveau excité n= **3** et les longueurs d'onde correspondantes. **03.00 pts**

Trois raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène du niveau excité (n= **3**) à l'état fondamental (émission).



01.00

- $\boldsymbol{\lambda_1}$

$\frac{1}{\lambda_1} = R_H\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right) = 1{,}1.10^7\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) \Longrightarrow$ **λ_1= 102,27 nm** 01.00

- $\boldsymbol{\lambda_2}$

$\frac{1}{\lambda_2} = R_H\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right) = 1{,}1.10^7\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \Longrightarrow$ **λ_2= 121,27 nm** 0.50

- $\boldsymbol{\lambda_1}$

$\frac{1}{\lambda_3} = R_H\left(\frac{1}{n_1{}^2} - \frac{1}{n_2{}^2}\right) = 1{,}1.10^7\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \Longrightarrow$ **λ_3= 654,55 nm** 0.50

Solution02: ....(07.00pts)

Le produit scalaire : $\langle f|A|\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* A\, \varphi(x) dx$

1- l'opérateur adjoint de $\frac{d}{dx}$. **03.00 pts**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(\frac{d}{dx}\psi)dx = ?$$ 0.50

Intégrons par parties : $\int u'v dv = [uv] - \int uv' dv$

Posons : $u' = \frac{d}{dx}\psi$, $v = \varphi^*$ 0.50

Donc : $u = \psi$ $v' = \frac{d\varphi^*}{dx}$ 0.50

$$I = [\psi(x)\varphi(x)^*]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} (\frac{d\varphi^*}{dx})\psi dx$$ 0.50

$$= [\psi(x)\varphi(x)^*(+\infty) - \psi(x)\varphi(x)^*(-\infty)] - \int_{-\infty}^{\infty} (\frac{d\varphi^*}{dx})\psi dx$$ 0.50

$$= 0 - \int_{-\infty}^{\infty} (\frac{d\varphi^*}{dx})\psi dx$$

L'intégrale qui donne le produit scalaire $\langle\psi|\varphi\rangle$ étant convergente, $\psi(x)\varphi(x)^*$ tend vers zéro quand $x \to \pm\infty$; le terme intégré est donc nul, et :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{d\varphi^*}{dx}\right)\psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (-\frac{d\varphi}{dx})^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}^+\varphi)^* dx \quad \Longrightarrow \hat{\mathbf{A}}^+ = -\frac{d}{dx}$$ 0.50

2- L'opérateur $i\frac{d}{dx}$ est-il hermitien ? **02.00 pts**

Un opérateur est dit **hermitien** s'il est auto-adjoint : $\hat{\mathbf{A}}^+ = \hat{\mathbf{A}}$ 00.50

$\hat{\mathbf{A}} = i\frac{d}{dx} \Longrightarrow \hat{\mathbf{A}}^+ = \left(i\frac{d}{dx}\right)^+ = (i)^+(\frac{d}{dx})^+$ 00.50

On a $(i)^+ = -i$ 00.50

Et $(\frac{d}{dx})^+ = -\frac{d}{dx}$ (de la 1ère question)

On trouve : $\hat{\mathbf{A}}^+ = -\boldsymbol{i}\,(-\frac{d}{dx}) = i\frac{d}{dx} = \hat{\mathbf{A}}$; Donc $\hat{A}$ est hermitique 00.50

3- Montrer que l'opérateur laplacien (Δ) est hermitien. **02.00 pts**

$$\hat{\Delta}(x,y,z)=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

00.50

On pose : $\hat{\Delta}=\hat{A}^2+\hat{B}^2+\hat{C}^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\hat{\Delta}^+=\left(\hat{A}^2\right)^++\left(\hat{B}^2\right)^++\left(\hat{C}^2\right)^+$$

00.50

$$\hat{A}=\frac{\partial}{\partial x}\Rightarrow \hat{A}^+=-\frac{\partial}{\partial x}\Rightarrow\left(\hat{A}^2\right)^+=\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

De la meme manière, on trouve

00.50

$$\hat{B}=\frac{\partial}{\partial y}\Rightarrow \hat{B}^+=-\frac{\partial}{\partial y}\Rightarrow\left(\hat{B}^2\right)^+=\frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\hat{C}=\frac{\partial}{\partial y}\Rightarrow \hat{C}^+=-\frac{\partial}{\partial y}\Rightarrow\left(\hat{C}^2\right)^+=\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

finalement on trouve :

$$\hat{\Delta}^+=\left(\hat{A}^2\right)^++\left(\hat{B}^2\right)^++\left(\hat{C}^2\right)^+=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}=\hat{\Delta}$$

0.50

$\Rightarrow$ L'opérateur $\hat{\Delta}(x,y,z)$ est hermitien, car $\hat{\Delta}^+=\hat{\Delta}$

Solution03: ....(07.00pts)

1- Calculons la constante A pour que $\psi_n(x)$ soient normées **03.00 pts**

$$<\psi_n|\psi_n>=1 \quad\Rightarrow\quad \int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx=1$$

0.50

$$A^2\int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx=1$$

0.50

Il vient alors

$$A=\frac{1}{\sqrt{\int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx}}$$

0.50

Calculons $\int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx$

$$\int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \int_0^a \frac{1-\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)}{2}dx, \quad \left(\text{la relation } \sin^2\alpha=\frac{1-\cos 2\alpha}{2} \text{ est utilisée}\right)$$

0.50

$$=\left[\frac{x-\frac{a}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)}{2}\right]_0^a, \quad (\text{on a } \forall n\in N^*:\sin(2n\pi)=0)$$

0.50

$$=\frac{a}{2}$$

On trouve donc

$$A=\sqrt{\frac{a}{2}} \quad \text{et} \quad \psi_n^{\text{normée}}=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

0.50

2- Montrons que $\psi_n(x)$ sont des fonctions propres de l'Hamiltonien de la particule $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$. **03.00 pts**

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_n(x) &= \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a})\right) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d}{dx}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\frac{n\pi}{a}\cos(\frac{n\pi x}{a})\right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a}) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\psi_n(x) \end{aligned}$$

0.50

0.50

0.50

$\Rightarrow$

$$\hat{H}\psi_n(x) = \lambda\psi_n(x)$$

0.50

avec

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$$

0.50

$\psi_n(x)$ sont fonctions propre avec valeur propre $\lambda = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$. 0.50

3- Les valeurs propres λ représentent les valeurs de l'´énergie totale accessibles à la particule. **01.00 pts**

$$E_n = \lambda = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$$