

Année Universitaire	2022-2023	Période	Automne 2022		
Code UE	4TBX310U 4TBX312U	Nom de l'épreuve	DST ATOMISTIQUE		
Date	11 / 01 / 2023	Enseignants	JC SOETENS		
Documents non autorisés	Calculatrice autorisée		Sujet sur 30 points	Durée de l'épreuve	1h30

A- Questions de cours (5 points)

A-1) Enoncer le principe des variations et expliquer son intérêt en chimie quantique.

A-2) Enoncer le principe de Pauli. Quelle est la conséquence de ce principe dans la construction d'une fonction d'onde approchée d'un atome polyélectronique ?

A-3) Définir contexte et principe des deux approximations suivantes : approximation orbitale, approximation de Born-Oppenheimer.

B- Fonction d'onde (6 points)

L'orbitale 1s du cation Li^+ ($Z=3$) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha r}{a_0}\right)$$

où α est une constante et a_0 le rayon de l'orbite de Bohr ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$).

B-1) Donner une interprétation physique de la constante α .

B-2) Proposer une fonction d'onde correcte pour cet ion Li^+ dans sa configuration électronique fondamentale.

Soient les intégrales mono-électroniques (I) et coulombienne (J) pour ce système :

$$I = \frac{1}{2}(\alpha^2 - 2Z\alpha)$$

$$J = \frac{5}{8}\alpha$$

B-3) Exprimer directement l'énergie électronique de l'état fondamental de ce cation avec l'aide de ces intégrales.

B-4) Calculer la valeur de la constante α .

B-5) Calculer l'énergie du cation Li^+ dans sa configuration électronique fondamentale (préciser l'unité).

C- Modèle empirique de Slater (5 points)

C-1) Quelles sont les configurations électroniques de Na ($Z=11$) et Na^+ dans leur état énergétique fondamental ?

C-2) Déterminer (en eV) les énergies totales de ces deux espèces dans l'approximation de Slater.

C-3) Ecrire la réaction de première ionisation du sodium.

C-4) Calculer l'énergie de cette première ionisation prédite dans l'approximation de Slater.

Rappel des règles empiriques de Slater :

Le modèle se base sur la somme de contributions énergétiques mono-électroniques en adaptant le résultat obtenu pour les systèmes hydrogénéoïdes ($E_n = -13.6 Z^2/n^2$ en eV).

Soit un électron k donné, les constantes d'écran possibles d'un électron i sont :

- pour chaque électron i supérieur à k : $\sigma_i = 0$
- pour chaque électron i du même groupe que k : $\sigma_i = 0.35$ (0.30 si i et k sont sur $1s$)
- pour chaque électron i inférieur à k : $\sigma_i = 1$ sauf si les deux électrons i et k sont sur s ou p et si $\Delta n = 1$, alors $\sigma_i = 0.85$.
- les trois premiers groupes sont : $(1s)$, $(2s, 2p)$, $(3s, 3p)$.

D- Orbitale hybride (6 points)

Soit la fonction d'onde hybride suivante d'un atome hydrogénéoïde construite par combinaison d'orbitales hydrogénéoïdes : $\Psi = N (\Psi_{210} - \Psi_{100})$

D-1) Rappeler ce que signifient les indices 210 et 100 et identifier les orbitales Ψ_{210} et Ψ_{100} .

D-2) Déterminer la valeur de la constante N .

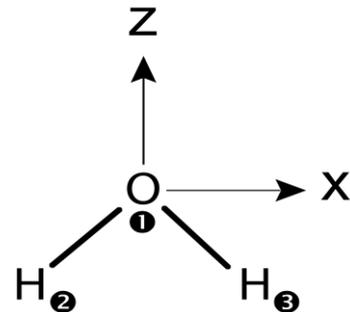
D-3) Calculer la valeur moyenne de l'énergie dans cet état hybride Ψ .

D-4) Le résultat de la question D-3) vous paraît-il logique ? Commenter...

E- Liaison chimique : la molécule H₂O (8 points)

On donne ci-dessous les 6 orbitales moléculaires (OM) de la molécule d'eau obtenues à l'issue d'un calcul basé sur la méthode CLOA limitée aux électrons de valence. La molécule est dans le plan xOz.

OM NO.		1	2	3	4	5	6
ENERGIE		-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191
2s O	1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
2P _x O	1	.0000	.7702	.0000	.0000	.0000	-.6378
2P _y O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
2P _z O	1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
1s H	2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
1s H	3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446



E-1) Donnez le schéma de Lewis de la molécule d'eau. La géométrie moléculaire prédite par les règles VSEPR correspond-elle à celle proposée ci-dessus ?

E-2) Déterminez le nombre total d'électrons de valence (NEv) et le nombre d'orbitales atomiques de valence utilisées dans le calcul (NOAv). Parmi les OM obtenues, combien sont occupées (NOMocc), combien sont virtuelles (NOMvir) ?

E-3) Ecrire l'expression mathématique de l'OM de plus basse énergie. Dessiner qualitativement cette orbitale moléculaire à partir des superpositions des contributions des différentes orbitales atomiques.

E-4) Calculer la population électronique de chacun des trois atomes. Quelle population totale doit-on trouver ?

E-5) Calculer la charge partielle de chacun des trois atomes. Quelle charge moléculaire totale doit-on trouver ?

A) → vs cours.

B) 1) $\alpha \rightarrow$ numéro atomique effectif. (Z^*)

2) Li^+ : $1s^2$ dans sa configuration élec. fondamentale.

(\Rightarrow) $2e^-$ décrit chacun par une OA $1s$.

1) soit $\psi(1,r) = u(r)$. $u(r)$ (Approx. orbitale)

1) 3) $E = 2I + J$
 $= (\alpha^2 - 2Z\alpha) + 5/8 \alpha = E(\alpha)$

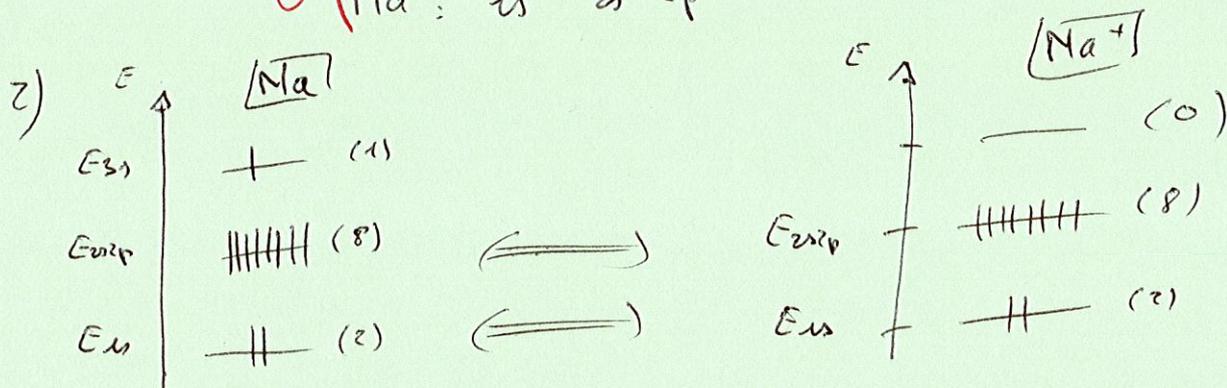
4) Principe des variations \Rightarrow recherche des minimum de $E(\alpha)$

1+1) $\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} = 0 \Rightarrow 2\alpha - 2Z + 5/8 = 0 \Leftrightarrow \alpha = Z - 5/16$
 AM $\alpha = 2,6875$

1) 5) $E(\alpha = 2,6875) = -7,22 \text{ ua}$

C) 1) $Z=11$ (Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)

1) (Na⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6$)



$E_{3s} = -13,6 \frac{(11 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1)^2}{3^2} = -7,31 \text{ eV}$

$E_{2s2p} = -13,6 \frac{(11 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85)^2}{2^2} = -159,54 \text{ eV}$

$E_{1s} = -13,6 \frac{(11 - 0,30)^2}{1^2} = -1557,06 \text{ eV}$

(2)

$$E_{Na} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + E_{3s}$$

$$= -4397,73 \text{ eV}$$

$$E_{Na^+} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p}$$

$$= -4390,42 \text{ eV}$$

$$3) \text{ (1) } Na \rightarrow Na^+ + 1e^-$$

$$I_1 = \Delta E = E_{Na^+} - E_{Na}$$

$$4) I_1 = -E_{3s} = +7,51 \text{ eV} \text{ (1)}$$

$$1) \text{ (1) } \begin{cases} \psi_{210} = \psi_{2p3} \\ \psi_{100} = \psi_{1s} \\ \psi_{nlm} \quad n, l, m \rightarrow \text{coups.} \end{cases}$$

Il s'agit d'OA
hydrogénoïdes qui forment
une base orthogonale.

2) ψ doit être normalisé

$$\text{(2) } \Rightarrow \int_{\text{esp}} \psi^* \psi dV = 1 \Rightarrow N^2 \int_{\text{esp}} (\psi_{210} - \psi_{100}) (\psi_{210} - \psi_{100}) dV = 1$$

$$\Rightarrow N^2 (1 - 0 - 0 + 1) = 1 \Rightarrow \boxed{N = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}}$$

$$3) \text{ (2) } \langle E \rangle = \int_{\text{esp}} \psi^* \hat{H} \psi dV$$

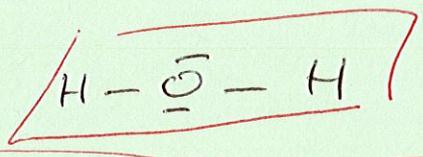
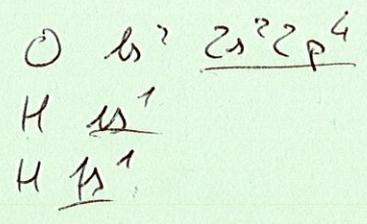
$$= \frac{2}{4} \int (\psi_{210} - \psi_{100}) \hat{H} (\psi_{210} - \psi_{100}) dV$$

$$= \frac{1}{2} \int (\psi_{210} - \psi_{100}) (E_2 \psi_{210} - E_1 \psi_{100}) dV$$

$$= \frac{1}{2} (E_1 + E_2)$$

4) (1) Les deux ont le même poids de chacun des deux états est le même $(\frac{\sqrt{2}}{2})^2 = 1/2$.

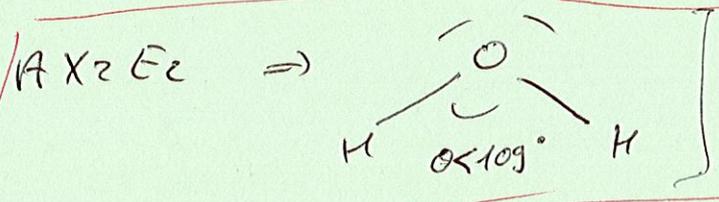
E) 1) H₂O



0,5
+
0,5

8e⁻ de Valence → LEWIS

VSEPR



OK avec la géométrie proposée.

2) NEV = 8

NOAv = 6

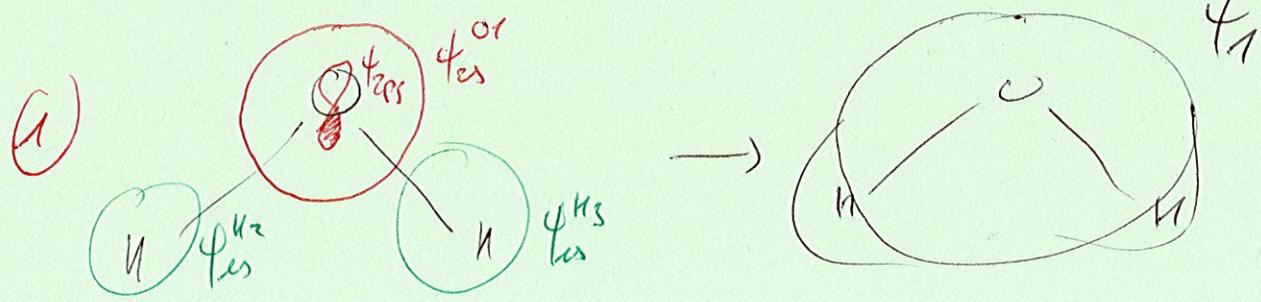
NOM = 6

→ NOM_{occ} = 4

→ NOM_{vir} = 2

3) OM de plus basse énergie : ψ_1 ($E = -36.425$ ua)

① $\psi_1 \approx 0,90 \psi_{2s}^{O1} - 0,15 \psi_{2p3}^{O1} + 0,15 \psi_{1s}^{H2} + 0,3 \psi_{1s}^{H3}$
 poids ≈ 80% 2% 9% 9%



4) Population électronique

O1 2s $2 \times 0,8955^2 + 0,3555^2 \times 2 = 1,8629$
 2p_x $2 \times 0,7702^2 = 1,1864$
 2p_y $2 \times 1^2 = 2$
 2p_z $2 \times 0,1535^2 + 2 \times 0,8026^2 = 1,3335$
 } 6,3028 elec.

H₂ 1s $2 \times (0,12955^2 + 0,4510^2 + 0,3371^2 + 0^2) = 0,8087$ elec.
 H₃ = 0,8087 elec.

5) charges partielles

① $q_O = (-6,3028) - (-6) = -0,38e$
 ① $q_{H2} = (-0,8087) - (-1) = +0,191$
 $q_{H3} = = +0,19e$
 } $Q_{total} = 0$

8 électrons