

Année Universitaire	2023-2024	Période	Automne 2023		
Code UE	4TBX310U 4TBX312U	Nom de l'épreuve	DST ATOMISTIQUE		
Date	16 / 01 / 2024	Enseignants	JC SOETENS / L. TRUFLANDIER		
Documents non autorisés	Calculatrice autorisée		<u>Sujet sur 30 points</u>	Durée de l'épreuve	1h30

A- Questions de cours (7 points)

- ② 1) Définir la configuration électronique fondamentale de l'atome d'Hélium ($Z=2$) et proposer une fonction d'onde respectant la propriété d'antisymétrie. Expliquer.
- ①,② 2) Définir le contexte, le principe et l'intérêt des deux approximations suivantes :
 - approximation orbitale,
 - approximation de Born-Oppenheimer.
- ② 3) Ecrire l'opérateur Hamiltonien du système simple étudié en cours : « la particule dans la boîte ». Expliquer comment apparaît la quantification des propriétés lors de la résolution de ce système.

B- Modèle empirique de Slater (5 points)

- 1) Quelles sont les configurations électroniques de Ar ($Z=18$) et Ar^+ dans leur état énergétique fondamental ?
- 2) Déterminer (en eV) les énergies totales de ces deux systèmes dans l'approximation de Slater.
- 3) Ecrire la réaction de première ionisation de l'atome d'Argon et calculer son énergie.

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 hydrogénoïdes ($E_n = -13.6 Z^2/n^2$ 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 : $(1s)$, $(2s,2p)$, $(3s,3p)$.

C- Liaison chimique : la molécule HF (11 points)

On donne ci-dessous les orbitales moléculaires (OM) de la molécule HF obtenues par un calcul basé sur la méthode CLOA limitée aux électrons de valence. Les coordonnées en Angström des atomes à l'issue de ce calcul sont les suivantes : F (0, 0, 0), H (0.826, 0, 0).

ROOT NO.		1	2	3	4	5
ENERGY (eV)		-42.824	-30.146	-19.787	-19.787	6.703
1 F S		1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 F Px		0.0000	0.8028	0.0000	0.0000	-0.5962
1 F Py		0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
1 F Pz		0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
2 H S		0.0000	0.5962	0.0000	0.0000	0.8028

- 1) Expliquer comment procède la méthode CLOA pour trouver les coefficients des OM du tableau ci-dessus.
- 2) Déterminer :
 - NEV : le nombre total d'électrons de valence de la molécule.
 - NOA : le nombre d'orbitales atomiques considérées dans le calcul CLOA.
 - NOM : le nombre d'orbitales moléculaires issues du calcul CLOA.
- 3) Combien d'OM sont occupées (NOMocc), combien sont virtuelles (NOMvir) ?
- 4) Exploiter les résultats du calcul CLOA pour dessiner le diagramme de corrélation. Les énergies des OA des atomes sont : $E(2sF) = -42.8$ eV, $E(2pF) = -19.8$ eV et $E(1sH) = -13.6$ eV. Bien faire apparaître sur ce diagramme les électrons, les noms et les propriétés des OM.
- 5) Définir et calculer l'indice de liaison de cette molécule.
- 6) Quelle est la longueur de la liaison HF obtenue par ce calcul.
- 7) Calculer la population électronique de H et de F.
- 8) Calculer la charge partielle de H et de F.
- 9) Etablir la formule de Lewis de la molécule HF. Cette structure de Lewis est-elle cohérente avec la structure électronique proposée par ce calcul CLOA ? Expliquez.

D. Fonction d'onde d'un système bi-électronique (7 points)

La fonction d'onde de l'état fondamental du cation $A^{(Z-2)+}$ d'un atome de numéro atomique Z peut se construire en utilisant l'orbitale :

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha r}{a_0}\right)$$

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

- 1) A quoi correspond l'appellation 100 ? Quelle est la dénomination de cette orbitale atomique ?
- 2) Donner une interprétation physique de la constante α .

L'énergie de ce système est : $E = 2I + J$

où I est l'intégrale mono-électronique et J l'intégrale coulombienne :

$$I = \frac{1}{2}(\alpha^2 - 2Z\alpha) \text{ et } J = \frac{5}{8}\alpha \text{ (u.a.)}$$

- 3) Trouver l'expression de la constante α optimale (fonction de Z) pour ce système bi-électronique $A^{(Z-2)+}$.

On procède à une ionisation du cation précédent qui conduit au système $A^{(Z-1)+}$

- 4) Donner l'expression de la constante α et de l'intégrale I pour ce système. Expliquer.
- 5) Sachant que l'énergie de ce système $A^{(Z-1)+}$ est -489.6 eV déterminer de quel atome il s'agit.

Données pouvant être utiles :

$N = 6.022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$	Nombre d'Avogadro
$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck
$c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Vitesse de la lumière
$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	Electron-volt
$1 \text{ Hartree} = 4.35 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	Unité atomique d'énergie

A) → cf. cours

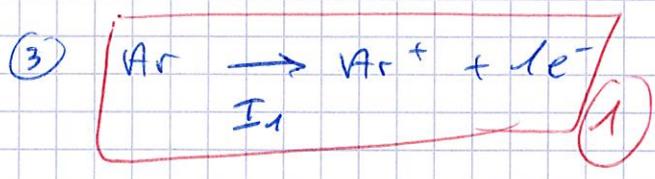
B) ① Ar $Z=18$ $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$ ①

Ar⁺ = = = $3p^5$

	Ar	Ar ⁺	$E_{3s3p}^{Ar} = -\frac{13,6}{9}(18 - 7 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1)^2 = -68,85 \text{ eV}$
②	8	7	$E_{3s3p}^{Ar^+} = -\frac{13,6}{9}(18 - 6 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1)^2 = -76,18 \text{ eV}$
	8	8	$E_{2s2p}^{Ar} = E_{2s2p}^{Ar^+} = -\frac{13,6}{4}(18 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85)^2 = -68,20 \text{ eV}$
	2	2	$E_{1s}^{Ar} = E_{1s}^{Ar^+} = -13,6(18 - 0,30)^2 = -4260,75 \text{ eV}$

$E_{Ar} = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 8 E_{3s3p} = -14289,88 \text{ eV} = E_{Ar}$ ①

$E_{Ar^+} = \dots + 7 E_{3s3p} = -14272,34 \text{ eV} = E_{Ar^+}$ ①



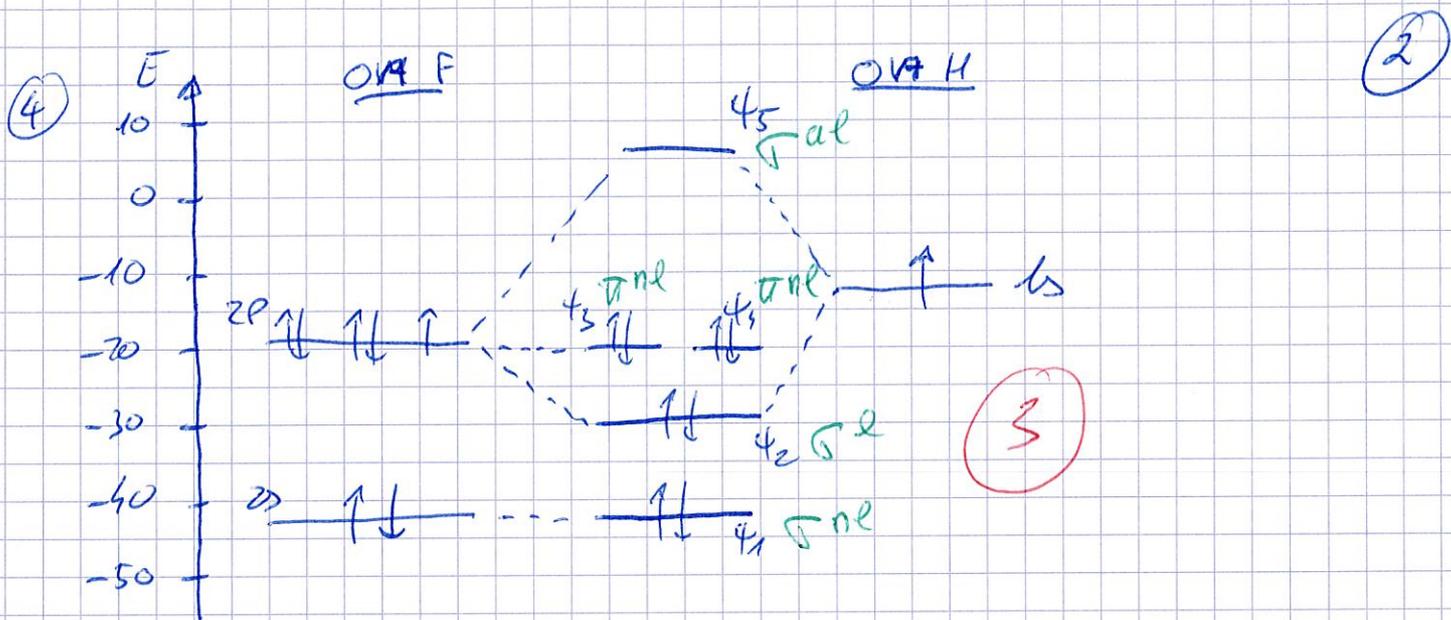
$I_1 = E_{Ar^+} - E_{Ar}$
 $I_1 = 17,54 \text{ eV}$ ①

C) ① → cours: $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$

① $\langle KE \rangle / \langle \psi | \psi \rangle = 0 \rightarrow HC = dSC$ $i=1 \dots M$
 $\rightarrow \det = 0$ $M \times M$
 $\rightarrow \begin{cases} M \text{ OM } \psi_i \\ M \text{ energies } E_i \end{cases}$

② HF H $1s^1$
 F $1s^2 2s^2 2p^5$
 $\begin{cases} NEV = 8 \\ NOA = 5 \\ NOM = 5 \end{cases}$ ①

③ $NEV = 8 \Rightarrow$ $\begin{cases} 4 \text{ OM occupées} \\ 1 \text{ OM virtuelle} \end{cases}$ ①



$$\psi_1 = \psi_{2s}^F = \sigma_{ne}$$

$$\psi_2 = 0,8 \psi_{2p_x}^F + 0,6 \psi_{1s}^H = \sigma^l$$

$$\psi_3 = \psi_{2p_y}^F \quad \text{et} \quad \psi_4 = \psi_{2p_z}^F \rightarrow \pi_{ne}$$

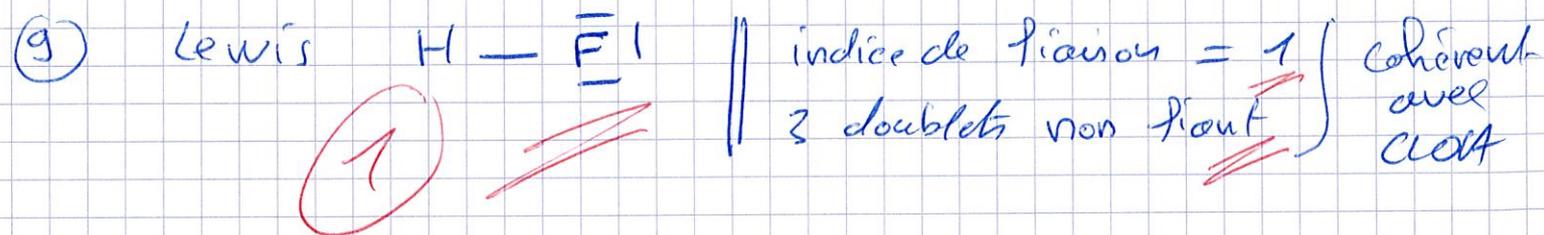
$$\psi_5 = -0,4 \psi_{2p_x}^F + 0,8 \psi_{1s}^H = \sigma^{al}$$

⑤ indice de liaison = $\frac{ne^{-(a)} - ne^{-(al)}}{2} = \frac{2}{2} = 1$ ①

⑥ $F(0,0,0)$ et $H(0,826,0,0) \rightarrow r_{FH} = 0,826 \text{ \AA}$ ①

⑦ $\text{pop}(H) = (0,5962)^2 \times 2 = 0,711 e^-$
 $\text{pop}(F) = 2 + (0,8028)^2 \times 2 + 2 + 2 = 7,289 e^-$ ①

⑧ $q(H) = -0,711 - (-1) = +0,289 e$
 $q(F) = -7,289 - (-7) = -0,289 e$ ①



0) ① $\psi_{100}(r, \theta, \varphi)$

\downarrow
 n, l, m

$n=1 \rightarrow \psi_{100} = \psi_{1s}$

② $\alpha \rightarrow$ numero atomique

(Z^*)

③ Pour trouver α optimale \rightarrow minimiser E

$E = 2I + J = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\alpha$

$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 = 2\alpha - 2Z + 5/8 \Rightarrow$

$\alpha = Z - 5/16$

④ Ionisation

$A^{(Z-2)+}$

$\rightarrow A^{(Z-1)+}$

$+ e^-$

\downarrow
atome hydrogénoïde

$\Rightarrow \alpha = Z$

$\rightarrow I = \frac{1}{2} (Z^2 - 2Z^2) = -\frac{1}{2} Z^2 \text{ na}$
eV/d

⑤ $E = -489,6 \text{ eV} = -13,6 Z^2 \Rightarrow Z = 6$: atome C