

	Année Universitaire	2019-2020	Période	Automne 2019	
	Code UE	4TBX310 – 4TBX312	Epreuve	DST ATOMISTIQUE	
	Date	17/01/2020	Enseignant	J-C. SOETENS	
	Sans documents	Calculatrice autorisée		Durée	1h30

A- Questions de cours

(3 points)

- 1) Citer deux ‘faits’ qui ont nécessité le développement d’une nouvelle mécanique dite ‘quantique’ en complément de la mécanique ‘classique’ existante.
- 2) Définir le commutateur de deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} de mécanique quantique. Expliquer les conséquences de la valeur de ce commutateur.
- 3) Soient $\hat{A} = \hat{x}$ et $\hat{B} = -i\hbar \partial/\partial x$, les opérateurs position et quantité de mouvement, respectivement. Calculer le commutateur de \hat{A} et \hat{B} . Conclure.

B. Configuration électronique d’un atome

(3+1 points)

On considère les deux configurations électroniques externes à six électrons A et B suivantes (les autres électrons ne seront pas pris en compte dans l'exercice) :

Configuration A : $4s^2 3d^4$

Configuration B : $4s^1 3d^5$

On associe à chaque électron une énergie mono-électronique moyenne négative I_{4s} ou I_{3d} . On associe à chaque paire d'électrons une énergie positive de répulsion électrostatique qui vaut J_1 si les deux électrons sont dans des cases distinctes, J_2 si ils sont dans la même case. On associe une énergie d'échange négative $-K$ à chaque paire d'électrons de même spin (pour simplifier on ne distingue pas les types d'orbitales).

- 1) Proposer et justifier un schéma de cases quantiques d'énergie la plus basse pour chacune des configurations A et B.
- 2) Exprimer E_A et E_B , énergies des deux configurations A et B proposées ci-dessus, à partir des termes I, J et K.
- 3) Exprimer la différence d'énergie $E_B - E_A$. Sachant que les énergies I_{4s} et I_{3d} sont très proches et que leur écart est faible par rapport à l'énergie d'échange $-K$, que $J_1 < J_2$, déduire laquelle de A et B est la configuration de plus basse énergie.
- 4) *Point bonus* : donner la configuration complète de cet atome. De quel élément chimique s'agit-il : valeur de Z, nom de l'élément (utilisé en métallurgie pour augmenter la résistance à la corrosion et donner un rendu de surface brillant...)?

C. Liaison chimique : structure électronique de l'ion moléculaire OH⁻**(7 points)**

On donne ci-dessous les orbitales moléculaires (OM) de l'ion moléculaire OH⁻ obtenues par un calcul basé sur la méthode CLOA limitée aux électrons de valence. La molécule est orientée selon l'axe x, atome O en (0, 0, 0) et atome H en (0.96 Å, 0, 0).

OM Number			1	2	3	4	5
Energy (eV)			-36.13	-18.81	-14.20	-14.20	2.71
1	O	S	0.9204	-0.3489	0.0000	0.0000	-0.1764
1	O	P _x	0.1437	0.7215	0.0000	0.0000	-0.6773
1	O	P _y	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
1	O	P _z	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
2	H	S	0.3636	0.5981	0.0000	0.0000	0.7142

- 1) Expliquer en quelques phrases comment fonctionne la méthode CLOA.
- 2) Déterminer les valeurs des variables ci-dessous :
NEV : nombre total d'électrons de valence du système.
NOA : nombre d'orbitales atomiques (OA) considérées dans le calcul CLOA.
NOM : nombre d'orbitales moléculaires (OM) issues du calcul CLOA.
NOMocc : nombre d'OM occupées.
NOMvir : nombre d'OM virtuelles.
- 3) Déterminer le nom et le caractère de chacune des OM.
- 4) Exploiter les résultats du calcul CLOA et de la question précédente pour dessiner le diagramme de corrélation. Les énergies des OA des atomes sont : E(2s O) = -32.4 eV, E(2p O) = -14.2 eV et E(1s H) = -13.6 eV.
- 5) Quelle est la longueur de la liaison O-H dans ce calcul CLOA.
- 6) Calculer la population électronique des atomes O et de H de cet ion moléculaire. Retrouvez-vous la population totale attendue ?
- 7) Calculer la charge partielle de chacun des deux atomes. Retrouvez-vous la charge totale attendue ?

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

La fonction d'onde de l'état fondamental du cation Li^+ ($Z=3$) 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 .
- 3) Proposer une fonction d'onde correcte pour ce cation Li^+ dans sa configuration électronique fondamentale. Expliquer en quoi votre proposition est correcte.

L'énergie de ce système est $E = 2I + J$, où I est l'intégrale mono-électronique et J l'intégrale coulombienne :

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

- 4) Quelle méthode permet de déterminer la constante α ? Calculer la valeur de cette constante α .
- 5) Calculer alors l'énergie (en u.a. et en eV) de ce cation dans sa configuration électronique fondamentale.
- 6) Exprimer la densité de probabilité de présence radiale de cette orbitale Ψ_{100} .
- 7) Calculer le rayon correspondant à la probabilité de présence maximale de chacun des deux électrons dans une telle orbitale Ψ_{100} .

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
$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	Valeur de l'électron-volt
$1 \text{ Hartree} = 4.35 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	Valeur du Hartree (unité atomique d'énergie)

Les niveaux d'énergies électroniques des atomes hydrogénoïdes sont donnés par les formules :

$$E_n = -\frac{Z^2}{2.n^2} (u.a.) \quad \text{ou} \quad E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV)$$

En coordonnées sphériques, l'élément de volume $dV = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$

- A) Voir cours.
- ① - 2 faits
 - ① - $[\hat{A}, \hat{B}] + \text{mesures compatibles}$ ①
 - ① - $[\hat{a}, -i\hbar d/du] + \text{mesures incompatibles}$

B) 1) A: $4s^2 3d^4$ ↑↓ ↑↑↑↑

① B: $4s^1 3d^5$ ↑↓ ↑↑↑↑↑

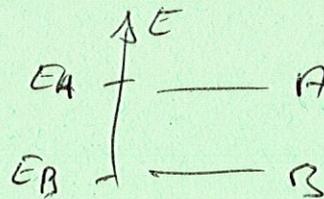
① 2) $E_A = (2 I_{4s} + 4 I_{3d}) + (14 J_1 + 1 J_2) - 10 K$

$E_B = (1 I_{4s} + 5 I_{3d}) + (15 J_1 + 0 J_2) - 15 K$

① 3) $E_B - E_A = (-I_{4s} + I_{3d}) + \underbrace{(J_1 - J_2)}_{< 0} - \underbrace{5K}_{< 0}$

$\Rightarrow E_B - E_A < 0$

① $\Rightarrow E_B < E_A$



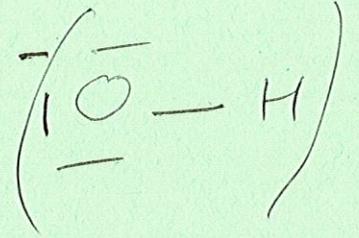
4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

① $Z = 24 \Rightarrow Cr$

1) méthode CLAO : voir cours.

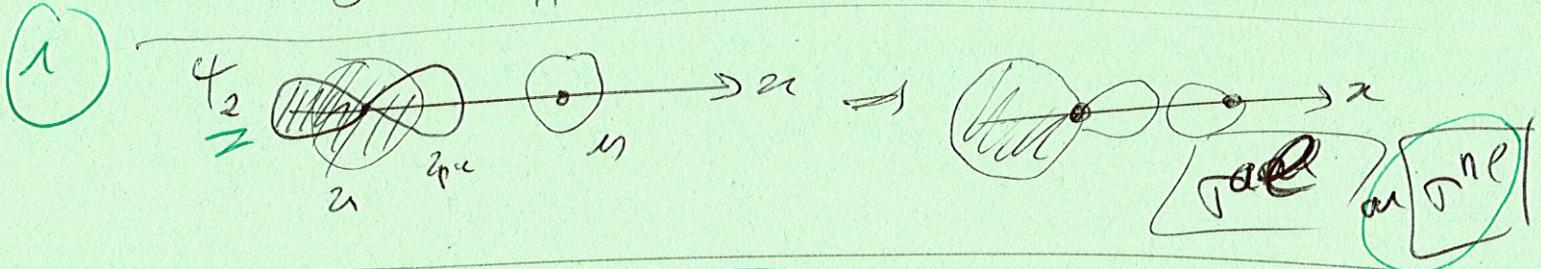
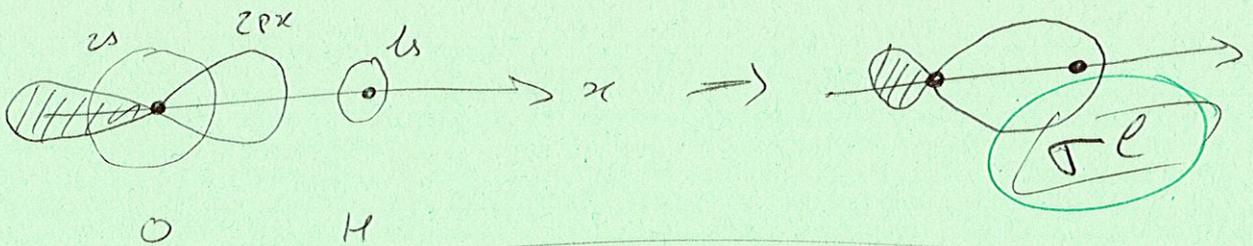
(8)

2) OH⁻ O Z=8 1s² 2s² 2p⁴
 H Z=1 1s¹
 (-) He⁻¹

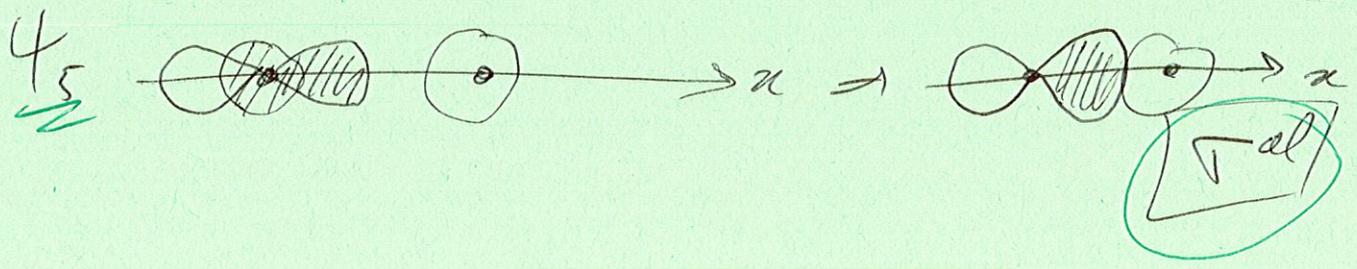


1) \rightarrow NEV = 8
 NOA = 5
 NOM = 5
 NOM_{occ} = 4
 NOM_{vir} = 1

3) $\psi_1 = 0,92 \psi_{2s}^0 + 0,14 \psi_{2p_x}^0 + 0,36 \psi_{1s}^H$



$\psi_3 = \psi_{2p_z}^0 \Rightarrow \pi_{nl}$
 $\psi_4 = \psi_{2p_y}^0 \Rightarrow \pi_{nl}$



0,5

5) $r_{OH} = 0,96 \text{ \AA}$

6) $POP(O) = \overset{om 1}{1,7360} + \overset{om 2}{1,2846} + 2 + 2 = 7,0206$

1

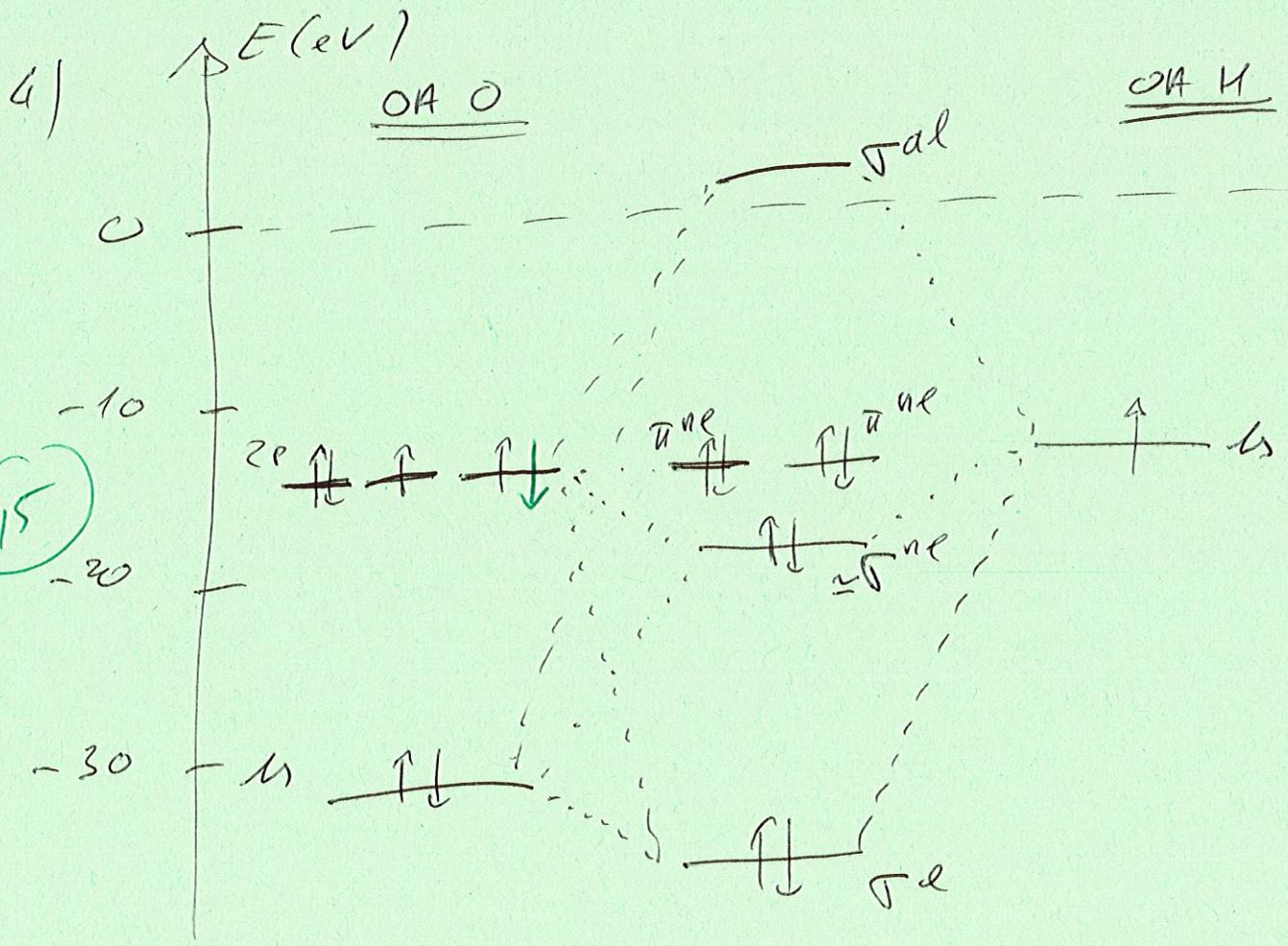
$POP(H) = \overset{\epsilon=2}{0,264} + \overset{\epsilon=2}{0,7154} + 0 + 0 = 0,9794$
 $\epsilon=2 \quad \epsilon=2 \quad \epsilon=2 \quad \epsilon=2 \rightarrow \epsilon=8 \text{ OH}$

7) $q(O) = -7,0206 - (-6) = -1,02 e^-$

1

$q(H) = -0,9794 - (-1) = +0,02 e^-$

$\epsilon = -1 e^- \text{ OH}$



1,5

D) 1) $100 \Leftrightarrow n \ell m \Leftrightarrow 1s$
 $\uparrow \quad \downarrow$
 $n=1 \quad \ell=0$

1) 2) $\alpha \rightarrow$ charge nucléaire modifiée
paramètre variationnel \leftarrow méthode CLM + principe variationnel

3) Li^+ système biélectronique.
 $\rightarrow \psi(1,2)$ a partir de 2 spinorbitales dans une configuration $1s^2 = \underbrace{1s\alpha}_{x_1} \cdot \underbrace{1s\beta}_{x_2}$

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad \text{Déterminant de SLATER.}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - 1s(1)1s(2)\alpha(2)\beta(1))$$

1) $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
fonction d'onde antisymétrique

4) Méthode des variations: $\min(E) \rightarrow \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$

0,5) $E = 2I + J = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\alpha$

1) $\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 2\alpha - 2Z + 5/8 = 0 \Rightarrow \alpha = Z - 5/16$
 $\alpha = 2,69$

1) 5) $\alpha = 2,69$
 $Z = 3 \Rightarrow E = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\alpha = -7,22 \text{ ua} = -196,37 \text{ eV}$

1) 6) $P = \int_{\text{esp}} \psi^* \psi dV = 4\pi \int_0^\infty r^2 \psi^2 dr \Rightarrow \frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \psi^2$

1) 7) $\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dP}{dr} \right) = 0 \Rightarrow r = \frac{a_0}{\alpha}$
 AFI $r = \frac{0,529}{2,69} = 0,196 \text{ \AA}$