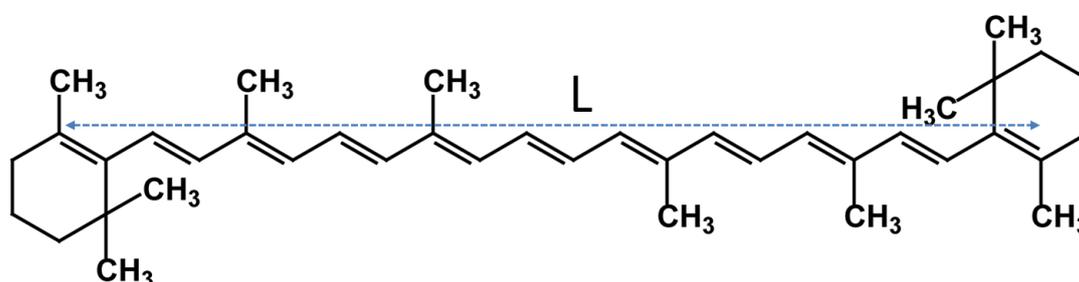


	Année Universitaire	2020-2021	Période	Automne 2020	
	Code UE	4TBX310 – 4TBX312	Epreuve	DST ATOMISTIQUE	
	Date	15/01/2021	Enseignant	J-C. SOETENS	
	Sans documents	Calculatrice autorisée	Durée	1h30	

A. Application du modèle de la particule dans la boîte à un système π -conjugué (6 points)

La molécule de β -carotène présentée ci-dessous est responsable de la couleur de certains légumes. Il s'agit d'un système présentant 11 liaisons π conjuguées, soient 22 électrons (2 par liaison π) libres de se délocaliser le long de la chaîne de 22 atomes de carbone de longueur L ainsi constituée.



Nous allons appliquer à ce système le modèle quantique de la particule contrainte dans une boîte à une dimension dont les états possibles ont les niveaux d'énergies et fonctions d'ondes suivants :

$$E_{-n} = n^2 h^2 / (8 m L^2) \quad \Psi_{-n} = (2/L)^{1/2} \sin(n \pi x / L)$$

avec $n=1,2, 3, \dots, m$ la masse de l'électron, L la dimension de la boîte, soit ici la longueur de la chaîne carbonée conjuguée et h la constante de Planck.

- A-1) Donner au moins un légume pour lequel la concentration en carotène est significative... ?
- A-2) Rappeler l'expression de l'opérateur Hamiltonien associé à un électron unique dans le modèle de la particule dans la boîte.
- A-3) Quelle approximation faut-il faire si l'on veut appliquer sans modification ce modèle de la particule dans la boîte pour un système de 22 électrons ?
- A-4) Combien de niveaux d'énergie (n_{\max}) seront occupés par les 22 électrons π ? Quel principe faut-il respecter pour répondre à cette question ?
- A-5) Exprimer l'énergie du plus haut niveau occupé $E_{-n_{\max}}$ et l'énergie du niveau juste supérieur $E_{-n_{\max}+1}$, soit le premier niveau inoccupé.

On mesure expérimentalement en spectroscopie que la transition $n_{\max} \rightarrow n_{\max}+1$ correspond à l'absorption d'un photon de longueur d'onde 450 nm.

- A-6) Calculer la longueur L de la chaîne carbonée correspondant à cette observation expérimentale.
- A-7) Comparer le résultat de la question 6) à une estimation de L (vous prendrez une longueur moyenne de 1.4 Å pour C-C et C=C et un angle C=C-C de 110°). Jugez de la qualité du modèle compte tenu des approximations.
- A-8) Dessiner sur un diagramme les niveaux d'énergies en faisant apparaître l'occupation des électrons ainsi que la transition dont il est question dans les questions précédentes.
- A-9) Toujours d'après le modèle de la particule dans la boîte, quel serait la longueur d'onde d'un photon associé à la même transition ($n_{\max} \rightarrow n_{\max}+1$ ou plus haut niveau occupé \rightarrow premier niveau inoccupé) mais pour une molécule dont la longueur de la chaîne carbonée conjuguée serait le double de celle du β -carotène (soient 22 liaisons π conjuguées) ?

B. Etude d'un système atomique à deux électrons

(7 points)

La fonction d'onde de l'état fondamental du cation Be^{2+} ($Z=4$) 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 ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$).

- B-1) Ecrire l'opérateur Hamiltonien du cation Be^{2+} .
- B-2) A quoi correspond l'appellation 100 ? Quelle est la dénomination de cette orbitale atomique ?
- B-3) Donner une interprétation physique de la constante α .
- B-4) Proposer une fonction d'onde correcte pour ce cation Be^{2+} dans sa configuration électronique fondamentale. Expliquer en quoi votre proposition est correcte.

Le calcul de l'énergie de ce système est $E = 2I + J$,

où I (intégrale mono-électronique) et J (intégrale coulombienne) sont fonctions de la constante α .

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

- B-5) Quel principe permet de déterminer la constante α ? Calculer la valeur de cette constante.
- B-6) Calculer alors l'énergie (en u.a. et en eV) de ce cation dans sa configuration électronique fondamentale.
- B-7) Exprimer la densité de probabilité de présence radiale de cette orbitale Ψ_{100} .
- B-8) Calculer le rayon correspondant à la probabilité de présence maximale de chacun des deux électrons dans une telle orbitale Ψ_{100} .

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

On donne ci-dessous les orbitales moléculaires (OM) de l'ion moléculaire CN⁻ obtenues par un calcul basé sur la méthode CLOA limité aux électrons de valence (ce système est isoélectronique à CO). La molécule est orientée selon l'axe x, atome C en (0, 0, 0) et atome N en (1.179 Å, 0, 0).

OM number	1	2	3	4	5	6	7	8
Energy (eV)	-27.300	-9.374	-5.092	-5.092	-3.129	10.132	10.132	14.755
1 C s	0.5390	-0.6318	0.0000	0.0000	-0.4343	0.0000	0.0000	-0.3488
1 C px	0.3138	0.1635	0.0000	0.0000	0.6732	0.0000	0.0000	-0.6493
1 C py	0.0000	0.0000	0.0000	0.6269	0.0000	0.0000	-0.7791	0.0000
1 C pz	0.0000	0.0000	0.6269	0.0000	0.0000	0.7791	0.0000	0.0000
2 N s	0.7288	0.5840	0.0000	0.0000	-0.1889	0.0000	0.0000	0.3035
2 N px	-0.2826	0.4827	0.0000	0.0000	-0.5679	0.0000	0.0000	-0.6039
2 N py	0.0000	0.0000	0.0000	0.7791	0.0000	0.0000	0.6269	0.0000
2 N pz	0.0000	0.0000	0.7791	0.0000	0.0000	-0.6269	0.0000	0.0000

C-1) Expliquer en quelques phrases comment fonctionne la méthode CLOA.

Préciser pour le cas de la molécule CN⁻ 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.

C-2) Déterminer la nature (σ ou π) et le caractère (liant, anti-liant ou non-liant) de chacune des OM.

C-3) Exploiter les résultats du calcul CLOA et de la question précédente pour dessiner le diagramme de corrélation. Placer les niveaux d'énergie des OA et OM de façon approximative mais logique.

C-4) Calculer l'indice de liaison. Cet indice est-il cohérent avec la longueur de la liaison C-N dans ce calcul CLOA ?

C-5) Calculer la population électronique des atomes C et N.

C-6) Calculer la charge partielle de chacun des deux atomes C et N. Que peut-on déduire comme propriété atomique de la différence entre leurs charges partielles ?

Données pouvant être utiles pour l'ensemble du sujet :

$N = 6.022 \cdot 10^{23}$ /mol

Nombre d'Avogadro

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s

Constante de Planck

$c = 3.0 \cdot 10^8$ m/s

Vitesse de la lumière

$m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg

Masse de l'électron

1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J

Valeur de l'électron-volt

1 Hartree = $4.35 \cdot 10^{-18}$ J

Valeur du Hartree (unité atomique d'énergie)

1 lb carotte = 0.453 kg

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

1) → question subsidiaire : carotte !

2) $E = T + V$ avec $V = 0$
 $T = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \hat{T} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ (si axe est ox)

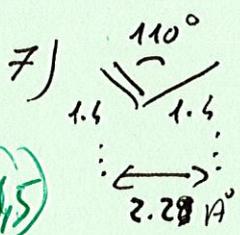
3) Approximation d' e^- sans interactions

4) 11 liaisons $\pi \Rightarrow 22 e^- \pi$ délocalisées
 Pour chaque fonction d'onde ψ_n , 2 spin possibles : α et β
 $\Rightarrow n_{max} = 11$
 Il s'agit du principe de Pauli

5) $E_{11} = 121 \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ (n_{max})
 $E_{12} = 144 \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ ($n_{max} + 1$)

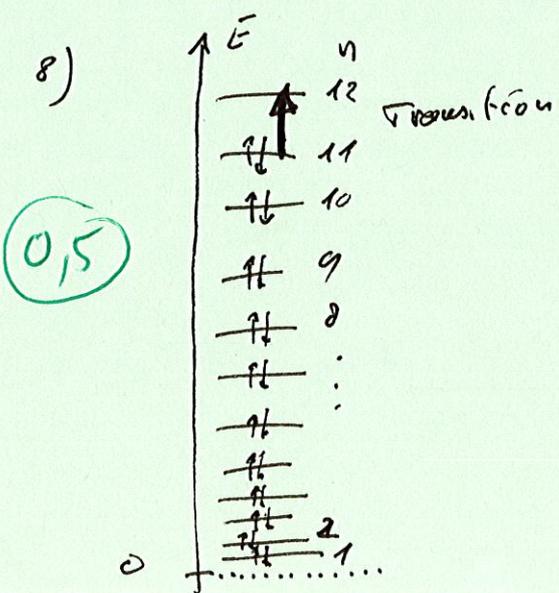
6) Transition $E_{11} \rightarrow E_{12}$
 $\Delta E = 23 \frac{\hbar^2}{8mL^2} = E_{photon} = \frac{hc}{\lambda}$

AM : $L = \sqrt{\frac{23 \hbar^2}{8m \Delta E}} \Rightarrow L = 17,7 \text{ \AA} = 4,41 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 avec $\lambda = 450 \text{ nm}$



$\times 10,5 \Rightarrow L' = 24,1 \text{ \AA}$

Donc le modèle conduit en bon ordre de grandeur



0,5

1

9) Longueur de chaîne doublée
 $\Rightarrow 22$ liaisons π conjuguées
 $\Rightarrow 44 e^- \pi$

Donc $n_{max} = 22$
 $n_{max} + 1 = 23$
 $\Delta E = (23^2 - 22^2) \frac{\hbar^2}{8m(2L)^2}$
 $= 2,16 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$\Rightarrow \lambda' = 920 \text{ nm}$

1) Be^{2+} : système à 2 électrons

7,5

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

1

E cinétique E pot e_1/e_2 E pot e_i / noyau Z .

2) 100 pour $n \ell m \Rightarrow 0 \vee 1 \vee$
 $\downarrow \quad \downarrow$
 $1 \quad 0 \Rightarrow 1$

0,5

3) α représente la charge des noyaux

0,5

4) $\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_2) \end{vmatrix}$ avec $\chi_1 = 1s \alpha$
 $\chi_2 = 1s \beta$

1

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{1s(r_1) 1s(r_2)}_{\text{fonctions d'espace}} \underbrace{[\alpha(r_1) \beta(r_2) - \alpha(r_2) \beta(r_1)]}_{\text{fonction de spin qui antisymétrise la fonction d'onde}}$$

Rq la fonction d'espace est un simple produit de fonctions monoélectroniques \Rightarrow approx. orbitale.

5) α se détermine grâce au principe des variations
 Essai \gg E exacte donc il faut minimiser $E(\alpha)$

1

$$E(\alpha) = 2I + J = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha$$

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

6) $E(\alpha) = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\alpha$ avec $\alpha = Z - 5/16 = 3,69$

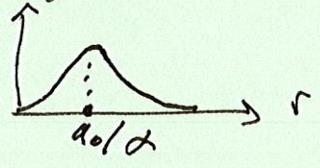
1

$$\Rightarrow \boxed{E = -13,6 \text{ uA}} \quad \boxed{E = -369,7 \text{ eV}}$$

7) $P = \int_{0,05}^{\infty} \psi_m^2 dV = 4\pi \int_0^{\infty} \psi_m^2 r^2 dr$

1

$$\Rightarrow \frac{dP}{dr} = 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2$$



1

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{dP}{dr} \right) = 0 \Rightarrow \left(2r - \frac{2Z}{a_0} \right) = 0 \Rightarrow r = \frac{a_0}{Z} \quad \text{AM} \quad \boxed{r = 0,14 \text{ uA}}$$

c) 1) → cours

(3)

8pts
→ pt bonus

CM⁻

C	1s ² 2s ² 2p ²	4 e ⁻ de valence	140A
N	1s ² 2s ² 2p ³	5 e ⁻ de valence	140A
	charge -1	1e ⁻	

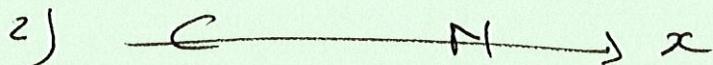
(1)

NEV = 10

NOA = 8 ⇒ NOM = 8

NOM_{oc} = 5

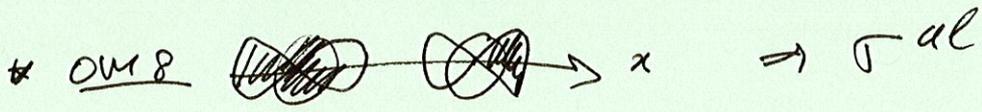
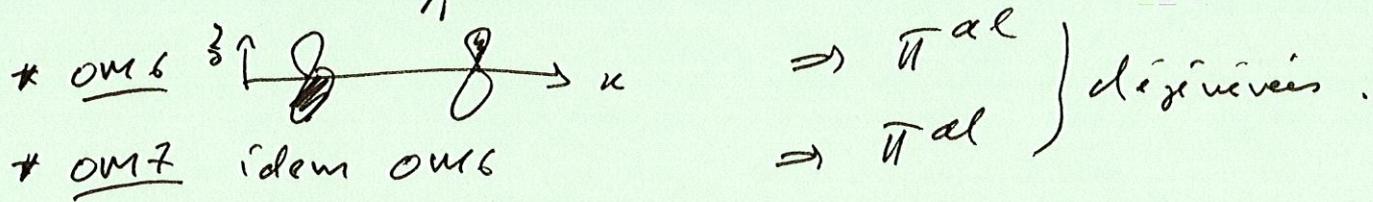
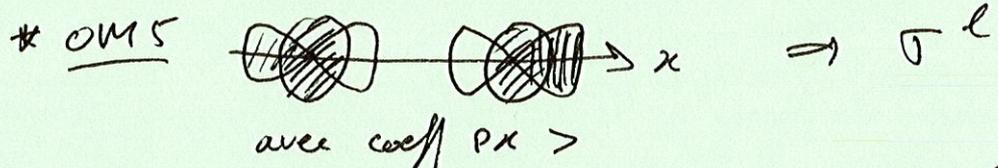
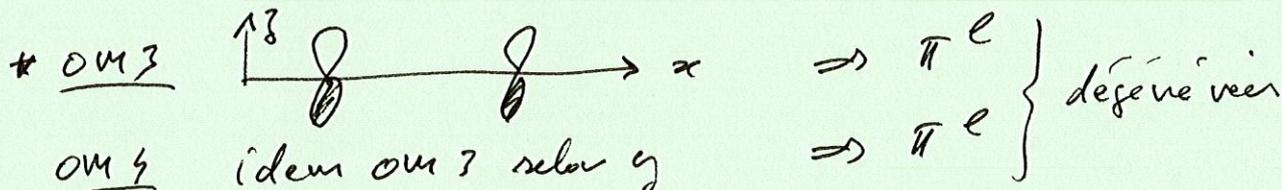
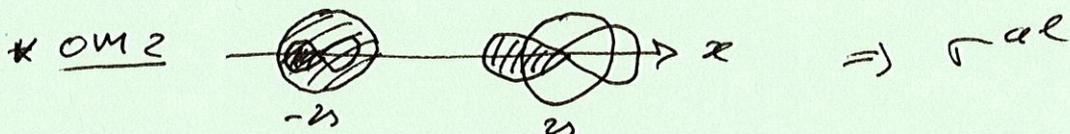
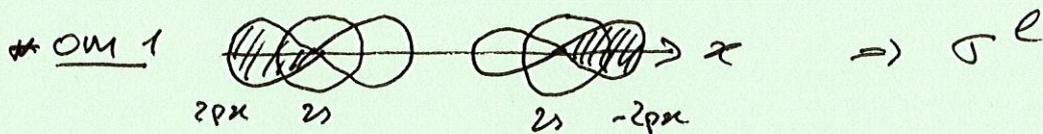
NOM_{vir} = 3

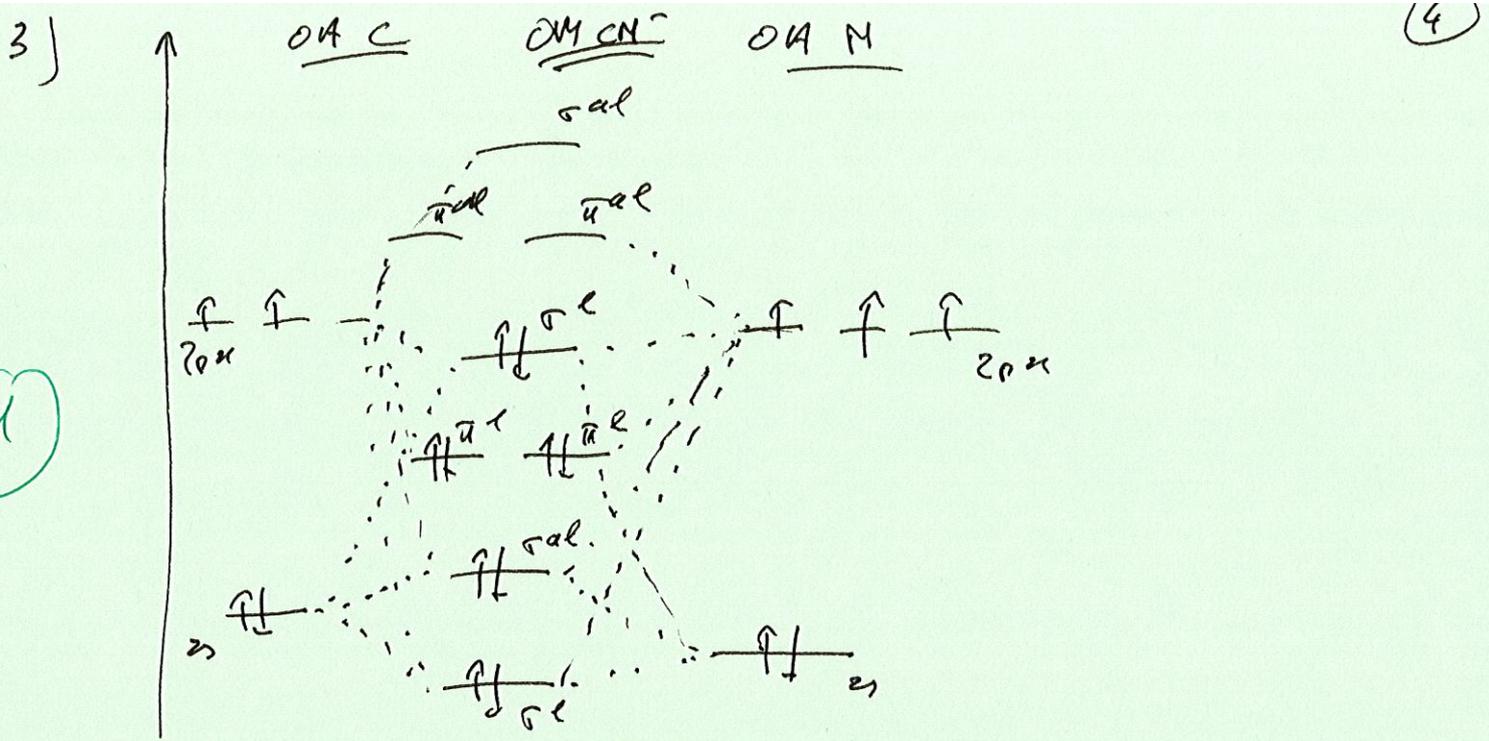


recouvrement axial entre s ⇒ OM σ

recouvrement latéral py et pz ⇒ OM π

(2)





4) indice de liaison $P = \frac{8-2}{2} = 3$

indice élevé \Rightarrow liaison courte
 en effet $r_{\text{C-N}} = 1,179 \text{ \AA}$

Rq cohérent avec la structure de Lewis.
 $(\text{C} \equiv \text{N})$

5)	POP C	$z_1 = 1,7566$	POP N	$z_1 = 1,8158$
		$z_{\text{PM}} = 1,1568$		$z_{\text{PM}} = 1,2707$
		$z_{\text{PS}} = 0,7866$		$z_{\text{PS}} = 1,2150$
		$z_{\text{P3}} = 0,7860$		$z_{\text{P3}} = 1,2150$

$\text{POP(C)} = 4,4855$

$\text{POP(N)} = 5,5145$

Rq : $\text{POP(C)} + \text{POP(N)} = 10 = \text{NEV}$

6) Charges partielles :

$q_{\text{C}} = 4 - 4,4855 = -0,4855 e$

$q_{\text{N}} = 5 - 5,5145 = -0,5145 e$

$-0,4855 \quad -0,5145$
 $\text{C} \equiv \text{N}$

N plus électro-négatif que C

Rq $Q_{\text{total}} = -1e$