Université de Bordeaux	Année 2021-2022
Epreuve : Structure Atomique	4TBX310DST & 4TBX312EX1
Responsables : J.C. Soetens	DST
Jeudi 20 janvier 2022	Durée : 1h30
Documents non autorisés	Sujet sur 20 points

A. Liaison chimique : la molécule CO (10 points)

On donne ci-dessous les orbitales moléculaires (OM) de la molécule de monoxyde de carbone CO obtenues par un calcul basé sur la méthode "Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA)" limitée aux électrons de valence. La molécule est orientée selon l'axe x, atome C en (0,0,0) et atome O en (1.171 Å,0,0) .

OM number			1	2	3	4	5	6	7	8
Energy (eV)			-41.254	-22.063	-16.297	-16.297	-13.307	0.940	0.940	5.280
1	C	S	0.4159	-0.6349	0.0000	0.0000	-0.5831	0.0000	0.0000	0.2899
1	C	Px	0.3100	-0.0363	0.0000	0.0000	0.6189	0.0000	0.0000	0.7208
1	C	Py	0.0000	0.0000	0.5019	0.0000	0.0000	0.8649	0.0000	0.0000
1	C	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.5019	0.0000	0.0000	0.8649	0.0000
2	O	S	0.8133	0.5226	0.0000	0.0000	-0.1050	0.0000	0.0000	-0.2333
2	O	Px	-0.2637	0.5679	0.0000	0.0000	-0.5157	0.0000	0.0000	0.5848
2	O	Py	0.0000	0.0000	0.8649	0.0000	0.0000	-0.5019	0.0000	0.0000
2	O	Pz	0.0000	0.0000	0.0000	0.8649	0.0000	0.0000	-0.5019	0.0000

Une analyse poussée de ces résultats permet d'arriver aux conclusions suivantes :
- L'OM numéro 2 a un caractère marqué non-liant et centrée sur l'atome O. Soit une paire libre sur l'atome O.
- L'OM numéro 5 est non-liante et largement centrée sur l'atome C. Les deux électrons de cette OM peuvent être considérés comme une paire libre sur l'atome C.

A-1) Déterminer les valeurs des quantités suivantes :
- NEV : le nombre total d'électrons de valence de la molécule.
- NOA : le nombre d'orbitales atomiques considérées dans le calcul CLOA.
- NOMocc : le nombre d'OM occupées.
- NOMvir : le nombre d'OM virtuelles.

A-2) Quelles OA sont susceptibles de conduire à des OM σ ? A des OM π ? Pourquoi ?

A-3) Exploiter les résultats du calcul CLOA pour dessiner le diagramme de corrélation sachant que les énergies des OA des atomes sont :
E(2sC) = -19.3 eV, E(2pC) = -8.1 eV, E(2sO) = -32.4 eV et E(2pO) = -13.5 eV

A-4) Déterminer les types (σ, π) et propriétés (liante, anti-liante, non-liante) des OM occupées.

A-5) Ecrire la configuration éléctronique de cette molécule ?

A-6) Définir et calculer l'indice de liaison de cette molécule.

A-7) La longueur de la liaison CO est-elle cohérente avec cet indice de liaison ?

A-8) Dessiner la formule de Lewis de cette molécule. Est-ce que cette formule de Lewis est en accord avec la structure électronique trouvée par ce calcul CLOA ?

A-9) Calculer la population électronique des atomes C et de O.

A-10) Calculer la charge partielle de chacun des deux atomes.

B. Fonction d'onde hybride (4 points)

Soit la fonction d'onde hybride hypothétique d'un atome hydrogénoïde : $\psi = N(2\psi_{100} - 3\psi_{210})$ *où* ψ_{100} *et* ψ_{210} *sont des orbitales atomiques hydrogénoïdes.*

B-1) Déterminer la constante de normalisation N.

B-2) Quelle est la probabilité pour que l'atome soit dans l'état ψ_{100} ? Dans l'état ψ_{210} ?

B-3) Exprimer la valeur moyenne de l'énergie du système dans cet état hybride ψ en fonction des énergies des états ψ_{100} et ψ_{210}.

B-4) Calculer la valeur moyenne de l'énergie (en eV) si ce système hydrogénoïde a comme numéro atomique $Z = 4$.

C. Energies d'ionisation de l'ion $B^{3+}(Z = 5)$ (3 points)

C-1) Quelles seraient les énergies (en eV) de première et seconde ionisation de cet ion, respectivement I_{1a} et I_{2a}, dans l'hypothèse où les électrons n'interagissent pas entre eux.

C-2) Une expérience donnerait une énergie électronique fondamentale de l'ion B^{3+} de -500.0 eV. Calculer les énergies (en eV) de première I_{1b} et seconde ionisation I_{2b} en accord avec cette énergie expérimentale.

C-3) Déduire également de cette expérience une valeur de constante d'écran entre les deux électrons de l'ion B^{3+}.

D. Fonction d'onde hydrogénoïde (3 points)

Soit la fonction d'onde hydrogénoïde 2pz : $\psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\ cos(\theta)\ e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

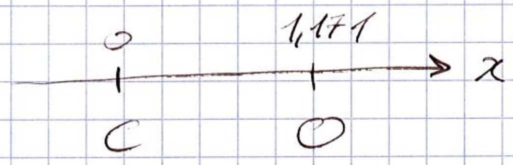
D-1) Donner l'expression de la densité volumique de probabilité de présence (dP/dV) de cette fonction d'onde.

D-2) Exprimer cette densité volumique de probabilité de présence le long du coté positif de l'axe Oz et dessiner qualitativement l'allure de cette fonction.

D-3) En quels points de l'axe Oz la densité de probabilité de présence est elle maximale ?

(1)

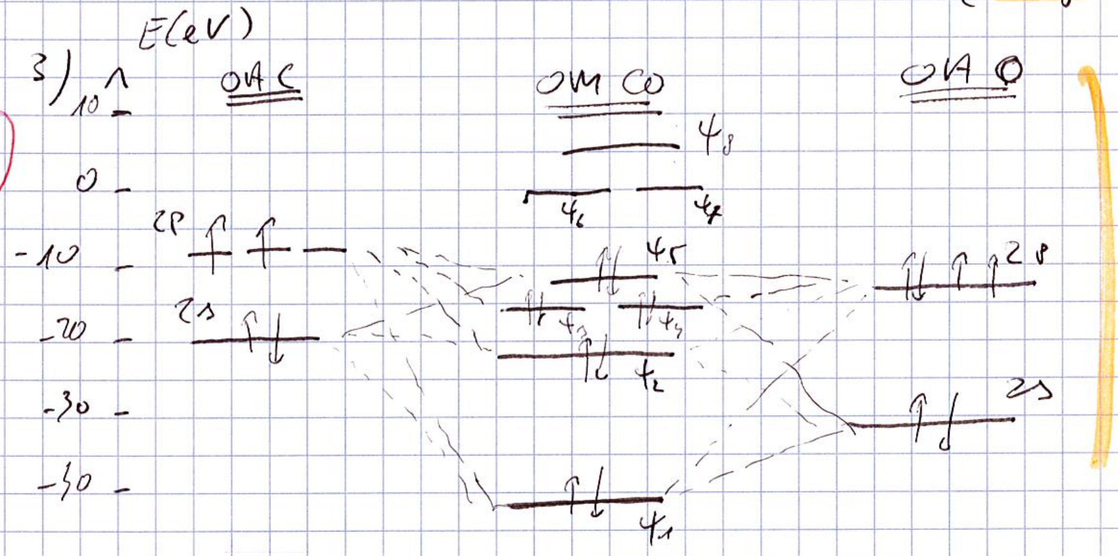
A)



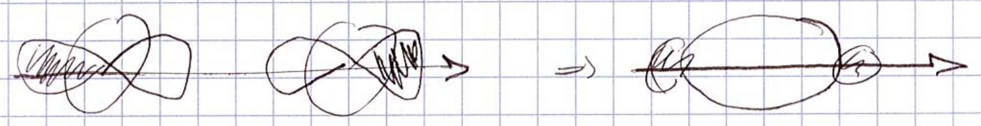
1) C $1s^2 2s^2 2p^2$ NEV = 10
O $1s^2 2s^2 2p^4$ NOA = 8 $\Rightarrow \begin{cases} NOM_{occ} = 5 \\ NOM_{vir} = 3 \end{cases}$

2) OM de type σ par recouvrement axial
molécule orientée selon x donc $\begin{cases} 2s \text{ et } 2p_x \Rightarrow \sigma \\ 2p_y \text{ et } 2p_z \Rightarrow \pi \end{cases}$

3)



4) ψ_1 //



$\Rightarrow \sigma^l$

σ^{nl}

ψ_2 //
ψ_3 //

$\Rightarrow \pi^l$

ψ_4 // π^l

ψ_5 // σ^{nl}

5) $(\sigma^l)^2 (\sigma^{nl})^2 (\pi^l)^2 (\pi^l)^2 (\sigma^{nl})^2$

6) indice = $(ne(l) - ne(al))/2 = 6/2 = 3$

7) indice de liaison élevé ⇒ liaison courte : 1,171 Å OK

②

8) Formule de Lewis $|C \equiv O|$

(1)

10 e⁻ de valence
règle de l'octet respectée
2 e⁻ libres sur C
2 e⁻ libres sur O
liaison triple

bon accord avec le calcul CLOA

9) pop(C) = 3,8007 e⁻

(1) pop(O) = 6,1993 e⁻

10 e⁻

10) $\delta C = +0{,}1993\ e^-$

(1) $\delta O = -0{,}1993\ e^-$

B) 1) $\int \psi^* \psi \, dV = 1 \Rightarrow N^2 \int (2\psi_1 - 3\psi_2)^2 dV = 1$

(1) $\Leftrightarrow N^2 (4+9) = 1 \Rightarrow N = 1/\sqrt{13}$

2) $P(\psi_1) = (2/\sqrt{13})^2 = 4/13$

(1) $P(\psi_2) = (3/\sqrt{13})^2 = 9/13$

3) $\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \, dV$

$= \int \frac{1}{13} (2\psi_1 - 3\psi_2) \hat{H} (2\psi_1 - 3\psi_2) dV$

$= \int \frac{1}{13} (2\psi_1 - 3\psi_2)(2E_1\psi_1 - 3E_2\psi_2) dV$

$= \frac{1}{13} (4E_1 + 9E_2)$

(1) $\langle E \rangle = \frac{4}{13} E_1 + \frac{9}{13} E_2$

4) $Z = 4 \Rightarrow \begin{cases} E_1 = -13{,}6 \times 4^2 = -217{,}6\ eV \\ E_2 = -13{,}6 \times \frac{4^2}{2^2} = -54{,}4\ eV \end{cases} \Rightarrow \langle E \rangle = -104{,}6\ eV$

(1)

C) B^{3+} $1s^2$ 3

1) $B^{3+} \xrightarrow{I_{1a}} B^{4+} + 1e^-$ $\quad I_{1a} = E_{B^{4+}} - E_{B^{3+}}$

$$= (-13,6\times 5^2) - (-2\times 13,6 \times 5^2)$$

$$I_{1a} = 340\,eV$$

1 $\quad B^{4+} \xrightarrow{I_{2a}} B^{5+} + 1e^-$ $\quad I_{2a} = -E_{B^{4+}} = 340\,eV = I_{1a}$.

2) $E_{B^{3+}} = -500\,eV$

1 $\quad \Rightarrow I_{1b} = (-13,6\times 25) - (-500) = 160\,eV$

$I_{2b} = 340\,eV$ $\quad (I_{1b} + I_{2b} = 500\,eV)$

3) $E_{B^{3+}} = -500\,eV = -2\times 13,6 \times \frac{Z^{*2}}{1^2} \Rightarrow Z^* = 4,29\,e^-$

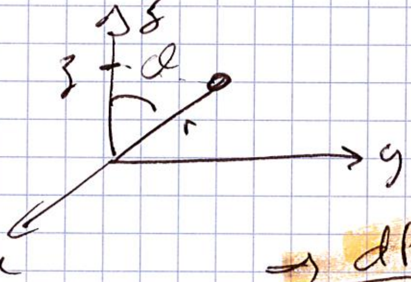
$= Z - \sigma$

1 $\quad \Rightarrow \sigma = 0,71\,e^-$

D) 1) $P = \int_{esp} \psi^*\psi \, dV \Rightarrow \frac{dP}{dV} = \psi^2 = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 r^2 \cos^2\theta \, e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

1

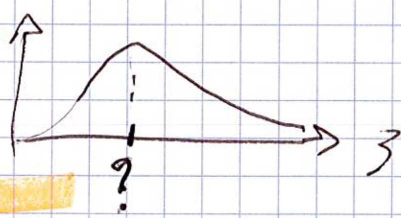
2)



$\uparrow z \Leftrightarrow \theta = 0$

1

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} \propto z^2 e^{-\frac{Zz}{a_0}}$$



3) $\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{dP}{dV}\right) = 0 \Leftrightarrow \underbrace{\left(2z - z^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)\right)}_{=0} e^{-\frac{Zz}{a_0}} = 0$

1

$$= 0 \Rightarrow \begin{cases} z = 0 \\ \boxed{z = \frac{2a_0}{Z}} \end{cases}$$