Année Universitaire	*2024-2025*	**Période**	*Automne 2024*		
Code UE	*4TBX310* *4TBX312*	**Nom de l'épreuve**	*DST ATOMISTIQUE*		
Date	*14 / 01 / 202~~4~~5*	**Enseignants**	*JC SOETENS, L. TRUFLANDIER*		
Documents non autorisés	**Calculatrice autorisée**		**Sujet sur 25 points**	**Durée de l'épreuve**	*1h30*

I. Propriétés d'une orbitale hydrogénoïde 2s (4 points)

Soient les expressions des parties radiale (R_{2s}) et angulaire (Y_{2s}) de l'orbitale hydrogénoïde 2s :

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad et \quad Y_{2s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

I - 1) Déterminer l'expression de la densité de probabilité de présence radiale d'un électron dans une orbitale 2s (l'élément de volume en coordonnées sphériques est $dv=r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$).

I - 2) Dessiner approximativement l'allure de cette densité de probabilité de présence radiale.

I - 3) L'orbitale 2s possède-t-elle une surface nodale ? Si oui calculer à quelle distance du noyau ?

II. Système atomique à deux électrons (5 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 A).

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

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

II - 3) Soient les intégrales mono-électroniques (I) et coulombienne (J) pour ce système (en ua) :

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

$$\mathrm{J} = \tfrac{5}{8}\alpha$$

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

II - 4) Expliquer comment déterminer la constante α puis calculer cette constante.

II - 5) Enfin, calculer l'énergie du cation Li^+ dans sa configuration électronique fondamentale à l'aide des résultats précédents.

III. Modèle empirique de Slater appliqué au Sodium (Z=11) (5 points)

III - 1) Ecrire la réaction de première ionisation du sodium et donner le bilan énergétique.

III - 2) Quelles sont les configurations électroniques de Na et Na^+ dans leur état énergétique fondamental ?

III - 3) Déterminer (en eV) les énergies totales de ces deux espèces dans l'approximation de Slater.

III - 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 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), les valeurs de n restent inchangées.

IV. Liaison chimique : la molécule C_2H_4 (11 points)

On donne en annexe quelques informations et résultats d'un calcul basé sur la méthode CLOA limitée aux électrons de valence de la molécule C_2H_4. Les orbitales moléculaires (OM) dites canoniques (brutes issues du calcul CLOA) ont été transformées pour donner plus de sens chimique au calcul et c'est ce que nous allons analyser dans cet exercice.

IV - 1) Expliciter l'acronyme 'CLOA'. Expliquer brièvement le fonctionnement de cette méthode.

IV - 2) Utiliser les coordonnées cartésiennes pour dessiner la molécule et son référentiel en indiquant clairement les numéros des atomes. Quelle est la longueur de la liaison C-C ?

IV - 3) Déterminez la valeur des quantités suivantes : NEv : nombre total d'électrons de valence, NOA et NOM : nombre d'OA et d'OM dans le calcul, NOMocc et NOMvir : nombres d'OM occupées et virtuelles.

IV - 4) Ecrire l'expression mathématique de l'OM 1 et dessiner qualitativement cette OM à partir des coefficients. Comment nommeriez-vous cette OM ?

IV - 5) Ecrire l'expression mathématique de l'OM 2 et dessiner qualitativement cette OM à partir des coefficients. Comment nommeriez-vous cette OM ? Que diriez-vous des OM 3, 4 et 5 ?

IV - 6) Ecrire l'expression mathématique de l'OM 6 et dessiner qualitativement cette OM à partir des coefficients. Comment nommeriez-vous cette OM ?

IV - 7) Résumer tous les résultats précédents sur un diagramme des niveaux d'énergies occupés.

IV - 8) Calculer la population électronique des atomes de type C et H. Quelle population totale de la molécule doit-on trouver ?

IV - 9) Calculer la charge partielle des atomes de type C et H. Quelle charge totale de la molécule doit-on trouver ?

ANNEXE

Pour faciliter les analyses qualitatives, les coefficients CLOA significatifs (poids > 15 %) sont accentués.
Tous sont néanmoins à prendre en compte dans les calculs de populations électroniques et de charges partielles.

CARTESIAN COORDINATES (ANGSTROM)

ATOM		X	Y	Z
1	C	0,000	0,000	0,000
2	C	1,355	0,000	0,000
3	H	-0,535	0,927	0,000
4	H	-0,535	-0,927	0,000
5	H	1,890	0,927	0,000
6	H	1,890	-0,927	0,000

LOCALIZED OM ORBITALS 1 TO 6

	OM	NO,	1	2	3	4	5	6
ATOM		Energy (au)	-24,1650	-18,2030	-18,2030	-18,2030	-18,2030	-10,5520
1	C	2S	**0,4486**	**-0,4581**	**0,4581**	-0,0259	0,0259	0,0000
1	C	2Px	**0,5441**	0,3013	-0,3013	-0,0102	0,0102	0,0000
1	C	2Py	0,0000	**-0,5029**	**-0,5029**	0,0399	0,0399	0,0000
1	C	2Pz	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	**-0,7071**
2	C	2S	**0,4486**	0,0259	-0,0259	**0,4581**	**-0,4581**	0,0000
2	C	2Px	**-0,5441**	-0,0102	0,0102	0,3013	-0,3013	0,0000
2	C	2Py	0,0000	-0,0399	-0,0399	**0,5029**	**0,5029**	0,0000
2	C	2Pz	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	**-0,7071**
3	H	1S	-0,0371	**-0,6640**	-0,0344	-0,0148	-0,0427	0,0000
4	H	1S	-0,0371	0,0344	**0,6640**	0,0427	0,0148	0,0000
5	H	1S	-0,0371	0,0148	0,0427	**0,6640**	0,0344	0,0000
6	H	1S	-0,0371	-0,0427	-0,0148	-0,0344	**-0,6640**	0,0000

LOCALIZED OM ORBITALS 7 TO 12

	OM	NO,	7	8	9	10	11	12
ATOM		Energy (au)	1,4380	4,7740	4,7740	4,7740	4,7740	5,7450
1	C	2S	0,0000	0,3389	-0,3389	-0,0043	-0,0043	-0,3847
1	C	2Px	0,0000	-0,2903	0,2903	-0,0368	-0,0368	**-0,5924**
1	C	2Py	0,0000	**0,4939**	**0,4939**	-0,0406	0,0406	0,0000
1	C	2Pz	**0,7071**	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	C	2S	0,0000	-0,0043	0,0043	0,3389	0,3389	0,3847
2	C	2Px	0,0000	0,0368	-0,0368	0,2903	0,2903	**-0,5924**
2	C	2Py	0,0000	-0,0406	-0,0406	**0,4939**	**-0,4939**	0,0000
2	C	2Pz	**-0,7071**	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	H	1S	0,0000	**-0,7424**	0,0312	-0,0163	0,0401	0,0227
4	H	1S	0,0000	-0,0312	**0,7424**	0,0401	-0,0163	0,0227
5	H	1S	0,0000	-0,0163	-0,0401	**-0,7424**	-0,0312	-0,0227
6	H	1S	0,0000	0,0401	0,0163	-0,0312	**-0,7424**	-0,0227

DS CPBx / S3 2024 - 2025

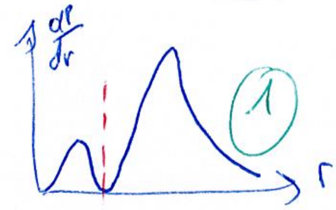
1

I $Y_{2s} \neq f(r) \Rightarrow$ symétrie sphérique (2s)

1) $\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

$P = \int_{esp} \Psi^*_{2s} \Psi_{2s} \, dv = \int_0^\infty \Psi_{2s}^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}_{4\pi}$

$\Rightarrow \frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \Psi_{2s}^2 \, dr = \boxed{\frac{1}{8}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}}$ 1

2) 

1

surface nodale 1

3) $\frac{dP}{dr} = 0 \Rightarrow \boxed{r = \frac{2a_0}{Z}}$ 1

II 1) $\alpha = Z^*$

1 charge nucléaire effective

1 2) Li^+ $1s^2$ $\rightarrow \Psi_{essai} = \varphi_{1s}(1)\,\varphi_{1s}(2)$

Encore mieux : det de Slater ...

1 3) $E = 2I + J$

$= \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\,\alpha$

1 4) Méthode des variations $\rightarrow$ rechercher le minimum de E qui se rapprochera de E exacte inconnue

$\partial E / \partial \alpha = 0 \Leftrightarrow 2\alpha - 2Z + 5/8 = 0 \Rightarrow \boxed{\alpha = Z - 5/16 = 2{,}6875 \; e}$

1 5) $E = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5/8\,\alpha = -7{,}22$ ua

2

III 1) $Na \xrightarrow{\Delta E} Na^+ + 1e^-$

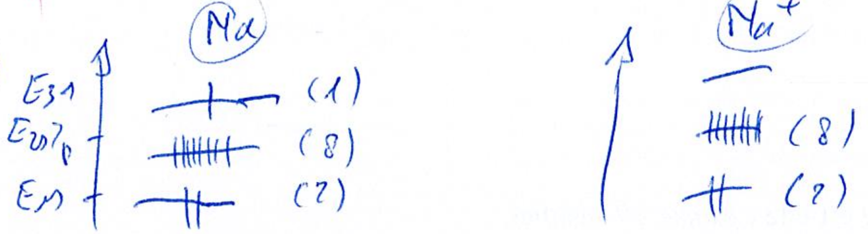
1

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

1 2) $Na : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$Na^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$

3)



Rq $E_{1s}^{Na} = E_{1s}^{Na^+}$

$E_{2s2p}^{Na} = E_{2s2p}^{Na^+}$

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

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

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

1 $E_{Na} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + E_{3s} = \boxed{-4397{,}73\,eV}$

1 $E_{Na^+} =$ " " $\emptyset$ $= \boxed{-4390{,}42\,eV}$

1 4) $I_1 = E_{Na^+} - E_{Na} = -E_{3s} = \underline{+7{,}31\,eV}$

IV 1) CLOA ... CL..OA φ_i centrées sur les atomes

Principe : - on propose une fonction d'essai $\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i$

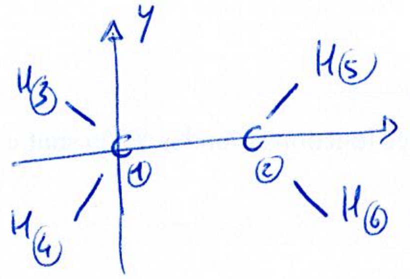
- on minimise $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$

$$\Rightarrow \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} = 0$$

(2)

- on obtient un système d'équations (n) à (n) inconnue c_i
- solution non triviale si det = 0 $\Rightarrow$ n energie λ_i
- pour chaque $\lambda_i \Rightarrow |c_i\rangle$ soit une OM.
- Au final $\rightarrow$ n OA $\Rightarrow$ n OM.

2)



$r_{CC} = 1{,}355$ Å

(1)

3) C_1 $1s^2 2s^2 2p^2$ 4OA / 4e⁻ V $\Rightarrow$ $N_{ev} = 12$

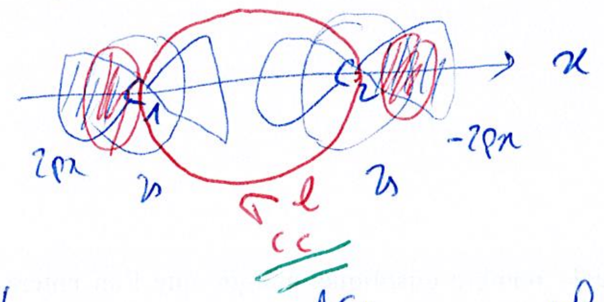
C_2 $1s^2 2s^2 2p^2$ 4OA / 4e⁻ V $N_{OA} = 12$

(1) (H $1s^1$) ×4 4OA / 4e⁻ V $N_{OM} = 12$

$\rightarrow N_{OM\,occ} = 6$

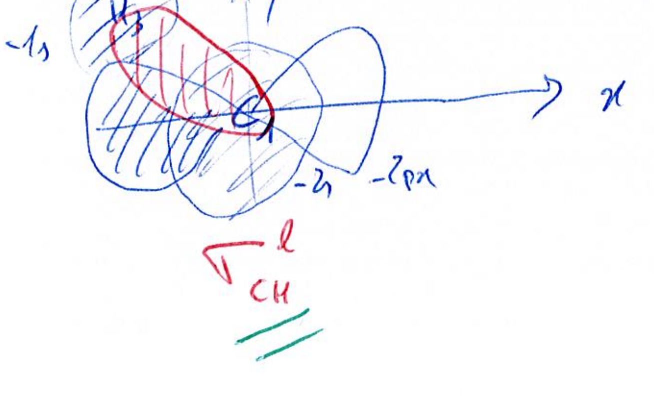
$\rightarrow N_{OM\,vir} = 6$

4) $\psi_1 \simeq 0{,}45\,\varphi_{2s}^{C1} + 0{,}54\,\varphi_{2p_x}^{C1} + 0{,}45\,\varphi_{2s}^{C2} - 0{,}54\,\varphi_{2s}^{C2}$



(1)

5) $\psi_2 \simeq -0{,}46\,\varphi_{1s}^{C1} - 0{,}50\,\varphi_{2p_x}^{C1} - 0{,}66\,\varphi_{1s}^{H_3}$



de même pour ψ_3 à ψ_5

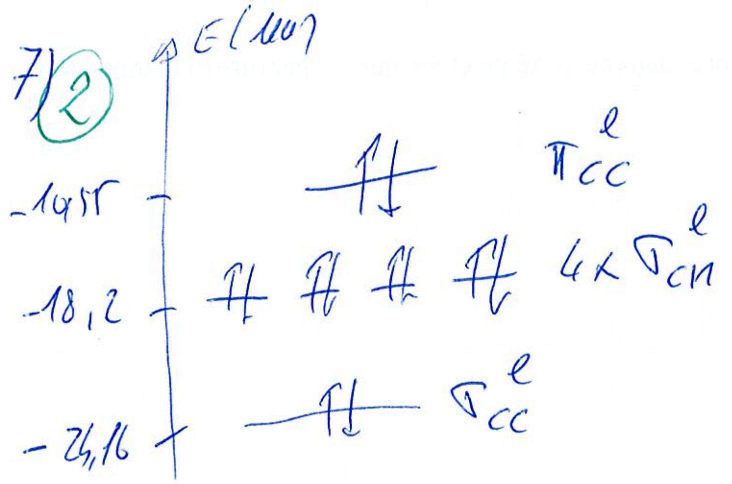
(1)

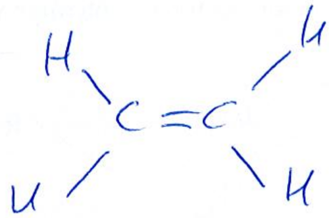
6) $\Psi_6 = -\varphi^{C_1}_{2p_z} - \varphi^{C_2}_{2p_z}$

1

π^{l}_{CC}

7) 2





8) $C_{(1)}$ pop(2s) = 1,244 e
pop(2px) = 0,955 e
pop(2py) = 1,018 e
pop(2pz) = 1

1

$\text{pop}(C) = \boxed{4{,}218\,e}$

$H_{(3)}$ pop(1s) = $\boxed{0{,}891\,e}$

population totale = 2 × pop(C) + 4 pop(H)
= 12 e = Nev

9) charge partielle du C = − pop(C) + 4 = − 0,218 e
" " H = − pop(H) + 1 = + 0,109 e

1

charge partielle totale = 2 × (−0,218) + 4 (0,109) = 0 e