

KHI401 – Corrigé de l'examen du 10 mai 2010

1) Atome d'hélium

1) Ecrire la fonction d'onde correspondant à la configuration fondamentale $1s^2$ de l'atome d'hélium comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin.

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

2) On considère la configuration excitée $1s 2s$ de l'atome d'hélium, dans laquelle les 2 électrons portent des spins différents. Ecrire les 2 déterminants de Slater Ψ_1 et Ψ_2 possibles.

$$\Psi_1(1,2) = |1s(1)\alpha(1) \quad 2s(2)\beta(2)| \quad \text{et} \quad \Psi_2(1,2) = |1s(1)\beta(1) \quad 2s(2)\alpha(2)|$$

3) Pour obtenir un état convenable au sens de l'équivalence en spin, on peut combiner les deux déterminants de 2 manières :

$$\Phi^-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1,2) - \Psi_2(1,2)]$$

$$\Phi^+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1,2) + \Psi_2(1,2)]$$

Développer la fonction $\Phi^+(1,2)$, et déterminer l'état de spin associé.

$$\Phi^+(1,2) = \frac{1}{2} [(1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))]$$

La fonction de spin est caractéristique d'un état triplet.

4) Deux autres états excités de l'hélium possèdent la même énergie ; écrire les fonctions d'onde décrivant ces deux états.

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

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

2) Molécule diatomique A-B

On considère le mélange de 2 OA χ_A et χ_B d'énergies respectives $H_{AA} = -10$ eV et $H_{BB} = -15$ eV. L'énergie d'interaction est $H_{AB} = -5$ eV. On néglige le recouvrement entre les OA.

1) Ecrire l'équation matricielle et l'exprimer sous la forme de 2 équations linéaires.

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - \epsilon & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} (H_{AA} - \epsilon)C_A + H_{AB}C_B = 0 \\ H_{AB}C_A + (H_{BB} - \epsilon)C_B = 0 \end{cases}$$

2) Résoudre l'équation séculaire pour trouver les 2 niveaux d'énergie E_1 et E_2 .

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \epsilon & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad \epsilon^2 - (H_{AA} + H_{BB})\epsilon + H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2 = 0$$

$$\text{On a donc : } \epsilon_{1/2} = \frac{H_{AA} + H_{BB} \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2}}{2}$$

Application numérique : $\epsilon_1 = -18,090 \text{ eV}$ et $\epsilon_2 = -6,910 \text{ eV}$

3) Pour chaque niveau, déterminer la relation entre les 2 coefficients C_A et C_B .

niveau 1 : on remplace ϵ par ϵ_1 dans les équations linéaires déterminées question 1) :

on obtient : $C_B = 1,618C_A$

niveau 2 : on remplace ϵ par ϵ_2 dans les équations linéaires déterminées question 1) :

on obtient : $C_B = -0,618C_A$

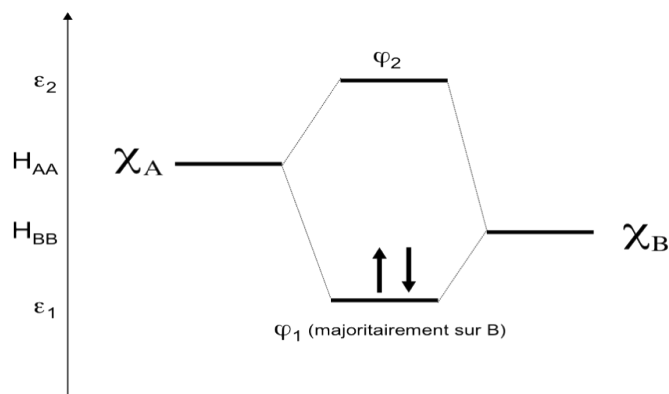
4) Utiliser la normalisation des orbitales pour déduire les coefficients CLOA pour les 2 états.

Condition de normalisation : $C_A^2 + C_B^2 = 1$

niveau 1 : $C_B = 1,618C_A$ soit $C_A = 0,525$ et $C_B = 0,850$

niveau 2 : $C_B = -0,618C_A$ soit $C_A = 0,850$ et $C_B = -0,525$

5) On affecte deux électrons au système. Tracer le diagramme de corrélation et affecter les électrons pour l'état fondamental.



6) Calculer la population de χ_A et de χ_B dans l'état fondamental. Comment est polarisée cette liaison ?

population de χ_A : $(0,255)^2 \times 2 = 0,55$

population de χ_B : $(0,850)^2 \times 2 = 1,45$

7) Calculer la charge partielle des atomes A et B dans les cas suivants :

- les atomes A et B apportent chacun un électron
- les 2 électrons sont apportés par A
- les 2 électrons sont apportés par B

- les atomes A et B apportent chacun un électron :

$$\delta_A = 1 - 0,55 = +0,45$$

$$\delta_B = 1 - 1,45 = -0,45$$

- les 2 électrons sont apportés par A

$$\delta_A = 2 - 0,55 = +1,45$$

$$\delta_B = 0 - 1,45 = -1,45$$

- les 2 électrons sont apportés par B

$$\delta_A = 0 - 0,55 = -0,55$$

$$\delta_B = 2 - 1,45 = +0,55$$

3) Chlorure d'hydrogène

Les OM de la molécule de HCl ont été calculées en ne tenant compte que des électrons de valence de Cl et de H. On donne ci-dessous les coefficients des OA dans chacune des OM ainsi que les énergies de ces OM (en eV).

OM NO.		1	2	3	4	5
Energie		-37.036	-16.760	-12.333	-12.333	1.867
S Cl	1	0.9839	0.1488	0.0000	0.0000	-0.0993
Px Cl	1	0.0520	-0.7689	0.0000	0.0000	-0.6373
Py Cl	1	0.0000	0.0000	-1.0000	0.0000	0.0000
Pz Cl	1	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0000	0.0000
S H	2	0.1712	-0.6218	0.0000	0.0000	0.7642

1) Sur quel axe est placée la molécule ? Quelle est son orientation ?

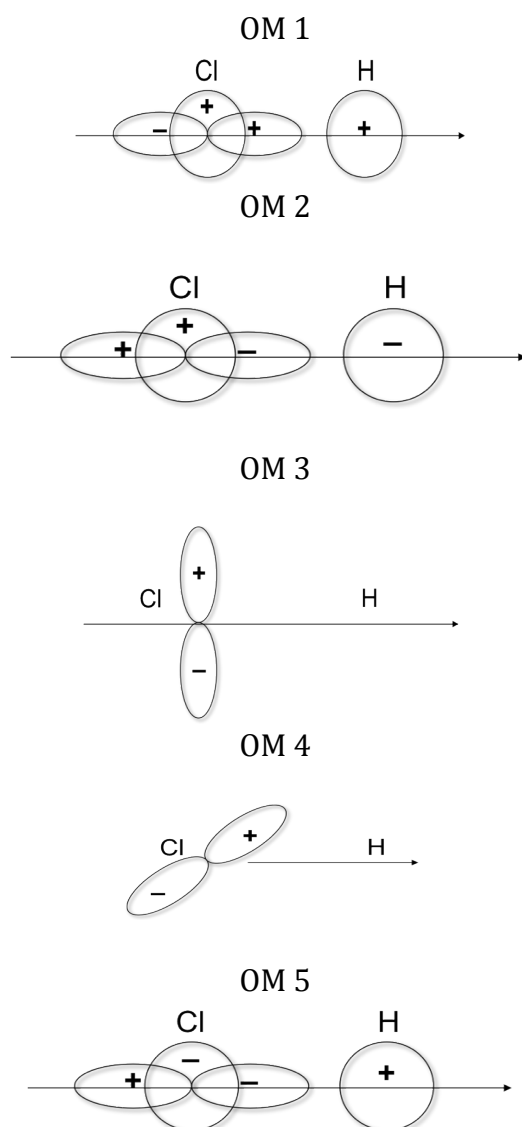
La molécule est sur l'axe Ox, Cl est à gauche de H.

2) Quelles sont les OM de symétrie σ et π ?

symétrie σ : OM 1, 2, 5

symétrie π : OM 3, 4

3) Schématiser qualitativement la forme des OM, en indiquant la nature (liante, non liante, anti-liante) du couplage entre les différentes OA.



4) Calculer la charge partielle de l'atome d'hydrogène. En déduire la charge du chlore.

$$Q_H = 2 \times (0,1712)^2 + 2 \times (0,6218)^2 = 0,832$$

$$\delta_H = 1 - 0,832 = 0,168 \text{ d'où } \delta_{Cl} = -0,168$$

