

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.
- 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.
- 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.

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

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.
- 2) Résoudre l'équation séculaire pour trouver les 2 niveaux d'énergie E_1 et E_2 .
- 3) Pour chaque niveau, déterminer la relation entre les 2 coefficients C_A et C_B .
- 4) Utiliser la normalisation des orbitales pour déduire les coefficients CLOA pour les 2 états.
- 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 ?

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

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 ?

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

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.

Rappel :

Population électronique d'une OA : $Q_p = \sum_i n_i (C_{pi})^2$

n_i est le nombre d'occupation de l'OM i et C_{pi} le coefficient LCAO correspondant au poids de l'OA p dans l'OM i .