Aux étudiants 1re année Master CM

LE CORRIGE DE L'EXAMEN

MODULE : CHIMIE PHY/MOL ET QUANTIQUE

Exercice 1

1- Fluor : $1s^2 2s^2 2p^5$

$$E_{1s} = -13{,}6\times(9-0{,}31)^2 = -1027\ eV$$

$$E_{2s2p} = -13{,}64\times(9-2\times0{,}85-6\times0{,}35)^2 = -91{,}9\ eV$$

$$E_{Fluor} = 2\times E_{1s} + 7\times_{(2s2p)} = -2697{,}3\ eV$$

2- $F \rightarrow F^+ + 1e\ (EI1)$: $EI1 = E\ F^+ - (F)$

$IonF^+$: $E_{1s} = -13{,}6\times(9-0{,}31)^2 = -1027\ eV$

$$E^*_{2s2p} = -13{,}64(9-2\times0{,}85-5\times0{,}35)^2 = -104{,}7\ eV$$

$$E_{F^+} = 2\times E_{1s} + 6\times E^*_{2s2p} = -2682{,}4\ eV$$

Et $EI = 14{,}9\ eV$

3- Les Rayons : Modèle de Slater $R* = 4a_0/(9-2\times0{,}85-6\times0{,}35) = 0{,}41Å$

Modèle des électrons indépendants $R = 4a_0/9 = 0{,}23Å$

Exercice 3

1. On commence par déterminer les orbitales pz à incluse dans les combinaisons linéaires donnant les OM.

$$\psi_i = C_{1i}\varphi_{2Pz1} + C_{2i}\varphi_{2P32} + C_{3i}\varphi_{2Pz3} + C_{4i}\varphi_{2Pz4}$$

2. Chaque orbitale ψ_i est déterminée par un jeu de 4 coefficients C_{1i}, C_{2i} , C_{3i} et C_{4i} et correspond à une énergie Ei.

La méthode du Huckel $= \left|H_{1j} - ES_{1j}\right| = 0$

L'équation séculaire devient : $\begin{vmatrix} \alpha-E & B & 0 & 0 \\ B & \alpha-E & B & 0 \\ 0 & B & \alpha-E & B \\ 0 & 0 & B & \alpha-E \end{vmatrix} = 0..........(1)$

Les zéros correspondent aux atomes voisins.

$$(1) \Rightarrow \alpha-E\begin{vmatrix} \alpha-E & B & 0 \\ B & \alpha-E & B \\ 0 & B & \alpha-E \end{vmatrix} - B\begin{vmatrix} B & B & 0 \\ 0 & \alpha-E & B \\ 0 & B & \alpha-E \end{vmatrix} + 0\begin{vmatrix} B & \alpha-E & 0 \\ 0 & B & B \\ 0 & 0 & \alpha-E \end{vmatrix} - B\begin{vmatrix} B & \alpha-E & B \\ 0 & B & \alpha-E \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = 0$$

et finalement, on obtient :

4. Diagramme énergétique :

$E_1 = \alpha + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta$

$E_2 = \alpha - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta$

$E_3 = \alpha + \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta$ $\uparrow\uparrow$

$E_4 = \alpha - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta$ $\downarrow\uparrow$

5. Populattionet les charges

◆ Calcul de la densité de charge :

$q_1 = (0{,}37)^2\times2 + (0{,}6)^2\times2 = 1 = q_2 = q_3 = q_4$

◆ Calcul de l'indice de liaison :

$p_{12} = p_{34} = 0{,}37\times0{,}6\times2 + 0{,}6\times0{,}37\times2 = 0{,}894$

$p_{23} = 0{,}6\times0{,}6\times2 - 0{,}37\times0{,}37\times2 = 0{,}447$

1°/ La probabilité de présence de l'électron dans un volume $d\tau$ situé à une distance r du noyau et d'épaisseur dr est donnée par :

$$dP = \psi_{1s}^2 \, d\tau$$

avec $d\tau = 4\pi r^2 \, dr$

$$dP = 4\pi C^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

2°/ La condition de normalisation s'écrit :

$$\int_0^\infty \psi_{1s}^2 \, d\tau = 1$$

il vient :

$$4\pi C^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

Posons $x = \dfrac{2r}{a_0}$; on a : $r = \dfrac{a_0}{2} x$ et $dr = \dfrac{a_0}{2} dx$

On obtient après simplification :

$$\pi C^2 \frac{a_0^3}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = 1$$

$$\frac{a_0^3 \pi C^2}{2} I_2 = 1$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

elle s'écrit alors :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

le rayon le plus probable est celui pour lequel $\dfrac{dP}{dr}$ est maximal

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

$$\left(\frac{dP}{dr}\right)' = \frac{8r}{a_0^3}\left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$\left(\dfrac{dP}{dr}\right)' = 0$ lorsque $r = 0$, $r = a_0$ et $r \to \infty$

$r = 0$, $\left(\dfrac{dP}{dr}\right) = 0$, donc $\dfrac{dP}{dr}$ est donc maximale pour $r = a_0$ et $\left(\dfrac{dP}{dr}\right)_{max} = \dfrac{0{,}541}{a_0}$

tion graphique

tion graphique

$\frac{r}{a_0}$	0		1		$+\infty$
$\left(\frac{dP}{dr}\right)'$	0	+	0	−	
$a_0 \frac{dP}{dr}$	0	↗	0,541	↘	0