

DATE
05 septembre 2006

SESSION D'EXAMENS :
Examen
MODULE
TCTL01U
Durée de l'épreuve : 2H00

DIPLÔME ET FILIERE	
Licence	LSPC2
COMPOSITION DE	
Atomistique et liaisons chimiques	
Nom de l'enseignant :	
Mme Baraille	

Documents autorisés

Calculatrice (portant le logo UPPA)

OUI

NON

Autres documents

OUI

NON

*Si oui,
documents
autorisés :*

SUJET :

Exercice 1 : Equations du mouvement en mécanique quantique

Donner les équations de Schrödinger des systèmes suivants en précisant, au besoin par un schéma, la nature et la signification des différentes variables mises en jeu.

- 1) Une particule de masse m , se déplaçant le long de l'axe $x'Ox$, avec une énergie potentielle $V = \frac{1}{2}kx^2$
- 2) L'atome d'hélium ($Z = 2$)
- 3) La molécule H_2

Exercice 2 : L'atome d'hydrogène en mécanique quantique

- 1) Rappeler l'expression de l'équation de Schrödinger relative à l'atome d'hydrogène, dans le système des coordonnées cartésiennes (x, y, z) .
- 2) La résolution de l'équation de Schrödinger relative à l'atome d'hydrogène, dans le système des coordonnées sphériques (r, θ, φ) conduit à l'obtention de solutions définissant les différents états possibles de l'électron de cet atome. Ces solutions communément nommées fonctions d'onde ou orbitales atomiques font intervenir trois nombres quantiques n, ℓ et m_ℓ et sont notées $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$.
 - 2.1) Rappeler le nom, la signification physique et le domaine de variation de chacun des trois nombres quantiques n, ℓ et m_ℓ .
 - 2.2) Rappeler l'expression de l'énergie associée à chaque fonction $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$.

- 2.3) Chaque orbitale atomique $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ peut être écrite sous la forme d'un produit de deux fonctions. Comment nomme-t-on ces deux fonctions ? De quelle(s) variable(s) et de quel(s) nombre(s) quantique(s) dépendent-elles ?
- 2.4) A partir des tableaux fournis en annexe, écrire l'expression analytique de l'orbitale atomique $\Psi_{3,0,0}$ dans le système des coordonnées sphériques.
- 2.5) Déterminer le lieu des points où la probabilité de présence de l'électron, dans l'état défini par la fonction d'onde $\Psi_{3,0,0}$ est nulle.
- 2.6) Comment nomme-t-on, de façon tout à fait générale, ces surfaces qui regroupent les points où la probabilité de présence de l'électron est nulle ?

Exercice 3 : Etude de la molécule BH

Dans la suite, on considèrera que l'atome H a été positionné à l'origine du repère et que l'atome B est sur l'axe Oz.

1) Etude a priori des orbitales moléculaires de BH :

- 1.1) Rappeler brièvement le principe de la méthode L.C.A.O.
- 1.2) Donner l'expression générale des orbitales moléculaires (OM) de la molécule BH. Préciser leur nombre.
- 1.3) Quelles sont les simplifications qui interviennent dans l'expression de ces OM quand on tient compte du critère de recouvrement ?
- 1.4) Préciser le type (σ ou π) et la nature (liante, antiliante et non liante) des OM ainsi formées. On donne les valeurs des énergies associées aux orbitales atomiques de valence de l'atome de Bore ($Z=5$) :

$$\varepsilon_{2s}(B) = -15,2 \text{ eV} \text{ et } \varepsilon_{2p}(B) = -8,5 \text{ eV}$$

- 2) On a reporté dans le tableau ci-dessous les résultats d'un calcul de type L.C.A.O. réalisé sur la molécule BH :

O.M.	1	2	3	4	5
$\varepsilon(\text{eV})$	-17.95	-10.91	-8.5	-8.5	10.35
2s(B)	0.780	0.605	0	0	-0.454
2p _x (B)	0	0	1	0	0
2p _y (B)	0	0	0	1	0
2p _z (B)	0.048	-0.698	0	0	-0.566
1s(H)	0.624	-0.382	0	0	0.688

- 2.1) Donner la représentation **complète** du diagramme moléculaire correspondant à ce tableau, sur la feuille de papier millimétré ci-joint.
- 2.2) Préciser la nature et la signification des O.M. ainsi calculées ? Ce résultat est-il conforme à celui que vous attendiez ?
- 2.3) En déduire la configuration électronique à l'état fondamental de la molécule BH.
- 2.4) A partir des données reportées dans le tableau ci-dessus, calculer les populations atomiques des deux atomes dans la molécule.
- 2.5) Que peut-on en déduire sur les électronégativités respectives de H et B ?
- 3) Donner la (ou les) configuration(s) électronique(s) de BH^- . Comparer les longueurs de liaison B-H dans les molécules BH et BH^- .

Annexe

$$\begin{aligned}
 R_{10}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-(Zr/a_0)} \\
 R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-(Zr/2a_0)} \\
 R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-(Zr/2a_0)} \\
 R_{30}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\
 R_{31}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{8Zr}{3a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\
 R_{32}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-(Zr/3a_0)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_0^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_1^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\
 Y_1^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\
 Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_2^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
 Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\
 Y_2^2(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
 Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}
 \end{aligned}$$