



FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT JÉRÔME

SUJETS D'EXAMEN LMD

<i>Cycle</i>	LICENCE
<i>Série</i>	C1 – Atome et molécule
<i>Années</i>	2005-

Attention : un sujet peut comporter plusieurs pages

© 2005 - Université Paul Cézanne Aix-Marseille 3 - FST - BU

Toute reproduction, totale ou partielle, de ce document, est interdite sans le consentement express de son auteur

UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE

Examen module C1

aucun document autorisé

calculatrice collègue autorisée

Janvier 2007, durée 1h30

A) Les Atomes

- 1) On rappelle la formule obtenue dans la cadre du modèle de Bohr qui donne l'énergie d'un état en fonction du nombre quantique principal n , de Z , de la charge élémentaire e et de la permittivité du vide ϵ_0 est $E_n = -(Z^2 m e^4) / (8 h^2 \epsilon_0^2 n^2)$. En faisant l'équation aux dimensions, montrez que l'on obtient l'énergie en Joule.
- 2) Le modèle de Slater
 - a) Dans le cadre du modèle de Slater calculez l'énergie de l'état fondamental du phosphore ($Z=15$).
 - b) Que pouvez-vous dire sur l'énergie des orbitales 2s et 2p? Pourquoi?

B) Les Molécules

1) Structures de Lewis et VSEPR

Pour les 5 molécules suivantes (si nécessaire, l'atome central est souligné)

- a) NH₃ ($Z_N=7$)
- b) H₂O ($Z_O=8$)
- c) H₂C=CH₂ ($Z_C=6$)
- d) AlCl₃ ($Z_{Al}=13, Z_{Cl}=17$)
- e) NO₂[⊕]

- 1. dessinez la ou les structures de Lewis (dans le cas de plusieurs structures, vous préciserez si nécessaire la structure majoritaire et dessinerez la structure moyenne);
- 2. puis donnez leur notation VSEPR (Ax_mE_n) avant d'en déduire leurs géométries.

C) L.C.A.O.

- 1) Dessinez le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 .
 $E_{1s} = -538 \text{ eV}$
 $E_{2s} = -28,5 \text{ eV}$
 $E_{2p} = -13,6 \text{ eV}$
- 2) Dessinez les orbitales, nommez-les selon le type de recouvrement σ ou π et selon leur type liant, anti liant ou non liant.
- 3) Donnez l'ordre de liaison et le spin total de la molécule.

Données

<u>Grandeur</u>	<u>Symbole</u>	<u>Valeur et unité</u>
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Charge élémentaire	e	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Pi	π	3,14159
Constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Conversion des unités

Conversion Faraday unités système international	$1 \text{ F} = 1 \text{ m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
Conversion Coulomb unités système international	$1 \text{ C} = 1 \text{ A.s}$
Conversion Joule unités système international	$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

Paramètres de Slater

Contribution à la constante d'écran des électrons (des groupe d'orbitales = colonne du tableau) sur l'électron considéré (se trouvant dans un groupe d'orbitales = ligne du tableau)

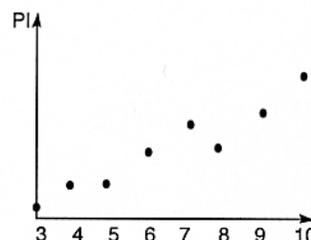
	$1s$	$2s2p$	$3s3p$
$1s$	0,31	0	0
$2s2p$	0,85	0,35	0
$3s3p$	1,00	0,85	0,35

Exercice 1 : Tableau périodique et orbitales (durée ~15')

- a/ Rappeler la signification des noms des orbitales 3s, 3p, 3d en termes de nombres quantiques.
- b/ Dessinez l'allure des orbitales s et p
- c/ Rappeler les règles de remplissage électronique qui permettent de définir l'état fondamental.

Exercice 2 : Potentiel d'Ionisation – Modèle de Slater (durée ~30')

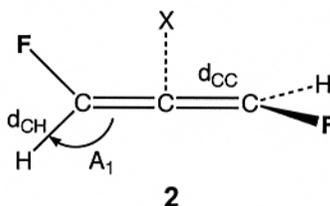
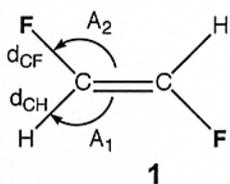
L'allure de l'évolution du potentiel de première ionisation (PI) dans la seconde ligne du tableau périodique est donnée dans la figure ci-contre, où l'abscisse est le numéro atomique.



- 1/ Définir ce qu'est qu'un potentiel d'ionisation.
- 2/ Les atomes ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$ ont un potentiel d'ionisation croissant. Auquel de ces 3 atomes arrache-t-on le plus difficilement un électron.
- 3/ Les atomes ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$ ont un potentiel d'ionisation en dent de scie. Quelle règle de remplissage explique cette évolution ?
- 4/ Calculez par le modèle de Slater l'énergie des orbitales 2s et 2p de l'azote et de l'oxygène. Commentez.

Exercice 3 : Z-matrices (durée ~20')

- 1/ Ecrire la Z-matrice des molécules ci-dessous. Vous utiliserez les distances et angles indiqués sur les schémas : tous les angles CCF sont identiques à A_2 , CCH à A_1 de même pour les distances. Pour 2 on se sert de X en second atome, il est fictif et permet d'éviter d'écrire un angle CCC de 180° . Les plans CHH sont orthogonaux entre eux.



- 2/ En vous servant du type au sens de Gillespie de l'atome de carbone central de la molécule 2, dire pourquoi l'angle CCC doit valoir 180° ?

Exercice 4 : Formules de Lewis - Géométrie des molécules (durée ~20')

Considérons l'ion carbonate : CO_3^{2-} l'atome de carbone est central.

- 1 – Ecrire les différentes structures de Lewis de cet ion.
- 2 – Pour chaque structure donnez le type de l'atome central au sens de Gillespie et son hybridation.
- 2 – L'une de ces formes est-elle majoritaire ? Pourquoi?
- 3 – L'ion carbonate est en fait décrit par la superposition (ou mélange) de ces formes. On dit qu'il y a résonance. Dessinez la structure moyenne, ainsi que les charges moyennes ($\delta+$, $\delta-$) portées par les atomes.

Données:

N° des atomes : ${}_1\text{H}$ ${}_6\text{C}$ ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_9\text{F}$ ${}_{14}\text{Si}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{16}\text{S}$ ${}_{17}\text{Cl}$

Energie d'OA (eV) : H 1s: -13.6 eV

Constantes de Slater:

	1s	2s 2p	3s 3p
1s	0,31	0	0
2s 2p	0,85	0,35	0
3s 3p	1	0,85	0,35

Calculatrice type collège autorisée – Pas de documents

la durée proposée est indicative ; vous justifierez brièvement toute réponse

Exercice 1 : Modèle de Slater (durée ~30')

On considère l'atome d'Oxygène de numéro atomique $Z=8$.

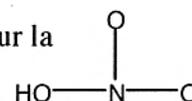
- 1/ Donner la configuration fondamentale de cet atome et de son cation monochargé O^+ pris dans l'état fondamental. Représentez ces configurations par des cases quantiques.
- 2/ Pour chacun des deux, donner les énergies de toutes les orbitales occupées en fonction de E_0
- 3/ Il existe différentes stratégies pour calculer le potentiel d'ionisation d'un atome.
 - a/ définir le potentiel d'ionisation
 - b/ expliquer brièvement mais précisément deux stratégies pour calculer le potentiel d'ionisation d'un atome
 - c/ illustrer ces stratégies en calculant de ces deux façons le potentiel d'ionisation de l'Oxygène.

Constantes de Slater:

	1s	2s 2p	3s 3p
1s	0,31	0	0
2s 2p	0,85	0,35	0
3s 3p	1	0,85	0,35

Exercice 2 : Formules de Lewis - Géométrie des molécules (durée ~30')

1/ Rappeler les étapes pour obtenir une structure de Lewis en les illustrant sur la molécule $(HO)N(O_2)$, neutre, dont le squelette est indiqué ci-contre :



2/ Donnez la formule de Lewis du Cl_2PH_3 (le phosphore est l'atome central).

3/ Sur des schémas clairs (grands), dessinez tous les arrangements possibles des atomes autour de Cl et qui respectent la bipyramide trigonale de cette espèce. Vous préciserez notamment les positions apicales (ou axiales) et les positions équatoriales.

4/ En considérant que les Cl sont plus encombrants que les atomes de H, vous préciserez si les angles sont $<$ ou $>$ à la valeur standard, valeur que vous préciserez.

5/ En considérant toujours que les atomes de Cl sont plus encombrants que les atomes de H, et que la molécule préfère un arrangement qui amoindrisse les gênes entre ces atomes de Cl, donnez l'arrangement le plus stable.

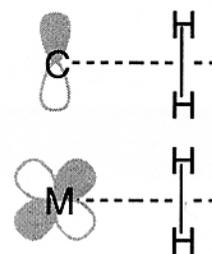
6/ En considérant que les atomes sont numérotés P^1 , Cl^2 , H^3 , Cl^4 , H^5 , H^6 , et sans atomes fictifs, donnez une Z-matrice de cette molécule dans son arrangement le plus stable.

Données, N° des atomes : ${}_1H$ ${}_6C$ ${}_7N$ ${}_8O$ ${}_9F$ ${}_{14}Si$ ${}_{15}P$ ${}_{16}S$ ${}_{17}Cl$

Exercice 3 : Orbitales Moléculaires, recouvrement, fragmentation (durée ~30')

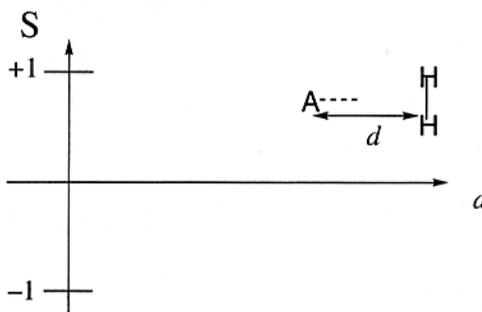
2/2

On s'intéresse à l'interaction d'une molécule de H_2 lorsqu'elle approche de façon perpendiculaire d'un atome. Nous verrons l'approche vers un Carbone et l'approche vers un atome de métal (M). Dans les deux cas vous vous limiterez à l'orbitale représentée ci-contre, en cherchant toujours à avoir le *recouvrement le plus positif possible*, si possible.



1/ Donner le diagramme d'interaction donnant les orbitales du fragment H_2 , et dessinez les 2 orbitales obtenues.

2/ Dans chaque cas, c'est-à-dire sur 4 petits schémas analogues à celui ci-dessous, présentez l'allure du recouvrement entre les orbitales de H_2 et celle de l'atome approché (A) de l'infini à droite jusqu'au croisement, situation où le milieu du fragment H_2 coïncide avec A, et même passe un peu à gauche de l'atome approché, et commence à s'en éloigner.



3/ Proposez une Z-matrice permettant de faire facilement cette approche orthogonale du fragment H_2 .

4/ Dans le cas d'un métal riche en électrons, l'orbitale du métal peut contenir 2 électrons. On assiste au cours de l'approche, à une distance moyenne, à un allongement de la liaison H-H. Ce phénomène ne se produirait pas avec un métal pauvre en électron, puisque cette orbitale serait vide.

Commentez ce phénomène en vous appuyant sur un diagramme d'interaction entre les deux orbitales du fragment H_2 et cette orbitale du métal. On considèrera que l'énergie de cette orbitale du métal est située à -5 eV, un peu au dessus de la σ^* de H_2 .

Pour bien commenter ce phénomène, vous pourrez considérer les deux cas, celui où l'orbitale du métal est bi-occupée, et celui où cette orbitale est vide.



 Ni Calculatrice Ni Documents

Exercice 1 : Formules de Lewis - Géométrie des molécules (durée ~45', 10 pts)

On rappelle qu'une structure de Lewis doit comporter les charges portées par les atomes

1/ Rappeler les étapes pour obtenir une structure de Lewis. (2pts)

2/ On rappelle que S, et P peuvent être "hypervalents". Pour chaque molécule ou ion suivant : $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{P}}\text{H}_3$, $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$, NCO^- et CNO^-

a/ Donner les formules de Lewis possibles de ces composés (l'atome central est souligné). On n'oubliera les charges portées par les atomes ainsi que d'éventuelles formes mésomères. On encadrera la (les) forme(s) mésomère(s) la (les) plus importante(s) s'il y a lieu. (0.5pt par molécule)

b/ Dessiner les structures en précisant le type des atomes au sens de Gillespie (AX_nE_m) et le type de la forme géométrique (linéaire, trigonale, tétraédrique ...). Pour chaque atome central préciser, s'il y a lieu, le type d'hybridation de l'atome central.

(0.5pt par molécule)

d/ Pour NCO^- et CNO^- quel arrangement est préférable? Justifier. (1pt)

3/ En considérant que le Carbone est le premier atome, puis l'Oxygene le second, donner une z-matrice pour $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{O}}$. (2pts)

Données:

N° des atomes : ${}_1\text{H}$ ${}_6\text{C}$ ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_9\text{F}$ ${}_{14}\text{Si}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{16}\text{S}$ ${}_{17}\text{Cl}$

Exercice 2 : Recouvrements analytiques (durée ~45', 10 pts)

Le recouvrement de deux orbitales est l'intégrale sur tout l'espace du produit de ces deux

orbitales: $S_{ij} = \int_{\infty} \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx$. Négligeant l'intégration, on s'intéresse dans la suite à

l'allure du produit de deux orbitales dans deux cas : celui où on utilise les orbitales de Slater, solution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène, et celui où on utilise des orbitales "gaussiennes", modèle du premier cas.

1/ Recouvrement d'orbitales de Slater

L'expression d'une orbitale 1s de l'hydrogène dans un système unidimensionnel (suivant l'axe x) est une fonction dite "de Slater" : $\Psi_{1s}(x) = C \cdot e^{-|x|}$, où C est une constante réelle positive permettant de normer l'orbitale, et x la position de l'électron par rapport au noyau, lui-même situé à l'origine du repère si on a un seul atome. Dans la suite, on ne s'intéresse pas à la valeur de C .

a/ On considère dans un premier temps que x est >0 . Donnez l'expression de $\Psi_{1s}(x)$. Après avoir donné la valeur de la dérivée de cette fonction en $x=0$ et quand x tend vers \pm l'infini, dessiner l'allure de cette fonction d'onde 1s en fonction de x pour x positif (à droite du noyau). Compléter cette courbe pour x négatif. (2,5pts)

b/ On considère maintenant deux atomes d'hydrogène A et B séparés par une distance de d_0 . L'origine du repère étant placée au milieu des deux noyaux., l'atome A se trouve à gauche (en $-d_0$) et l'atome B se trouve à droite en $+d_0$. Il est donc nécessaire de décaler chaque orbitale pour les centrer sur les atomes, une à gauche, une à droite. (2,5pts)

- Donnez les expressions des fonctions des orbitales 1s de chaque atome $1s_A$ et $1s_B$ selon le domaine où l'on se trouve : à gauche de A, entre A et B et à droite de B.

- Donnez l'expression du produit des 2 fonctions selon le domaine, et tracez sur les 3 domaines l'allure de la courbe représentant ce produit. Décrivez brièvement la courbe obtenue.

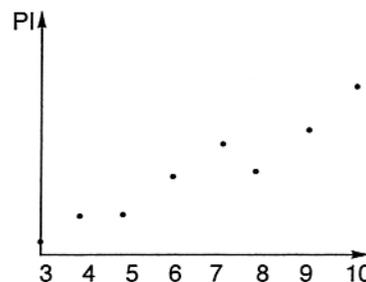
2/ Recouvrement d'orbitales gaussiennes

Au lieu des orbitales "de Slater" on préfère systématiquement utiliser des orbitales de type "gaussienne" dont l'expression générale fait apparaître x^2 et non $|x|$: $g(x) = C \cdot e^{-x^2}$; C est un réel (constant).

Reprendre les questions a/ et b/ du 1/ en utilisant cette fonction gaussienne en lieu et place des orbitales de Slater ($1s_A$ devient g_A et $1s_B$ devient g_B). (5 pts)

Exercice 1 : Potentiel d'Ionisation – Modèle de Slater (durée ~30')

L'allure de l'évolution du potentiel de première ionisation (PI) dans la seconde ligne du tableau périodique est donnée dans la figure ci-contre, où l'abscisse est le numéro atomique.



1/ Définir ce qu'est qu'un potentiel d'ionisation.

2/ Une façon simple de calculer le potentiel d'ionisation consiste à se baser sur l'énergie de la dernière orbitale occupée.

a/ Décrire comment on procède dans cette méthode pour obtenir effectivement le potentiel d'ionisation d'un atome.

b/ Donner une autre méthode, plus précise, pour obtenir un Potentiel d'Ionisation.

c/ Calculer les potentiels de première ionisation des atomes ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$ en vous servant de la méthode simple décrite dans cet énoncé (avec le modèle de Slater). Tracez les trois valeurs que vous obtenez sur un petit graphe.

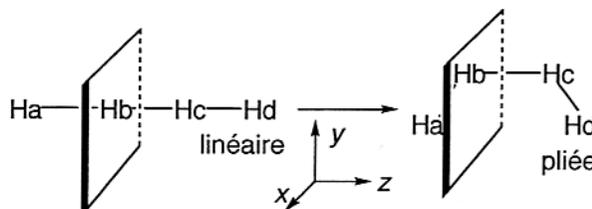
d/ Retrouve-t-on l'allure de la figure ci-dessus? Dans chaque cas (courbe ci-dessus et vos calculs) dire auquel des 3 atomes (C, N ou O) arrache-t-on le plus difficilement un électron. Quelle règle simple de remplissage permet de comprendre la différence?

Exercice 2 : H₄ linéaire ou coudé (durée ~30')

On s'intéresse à H₄. On souhaite savoir si cette molécule peut plier de la façon suivante:

On ne s'aidera dans la suite que du plan de

symétrie xOy comme indiqué sur la figure ci-contre, l'origine du repère étant O, situé entre Hb et Hc.



a/ Construire et dessiner les Orbitales Moléculaires de H₄ linéaire, en procédant par une fragmentation judicieuse, c'est-à-dire dans laquelle chaque fragment possède le plan xOy comme plan de symétrie.

b/ En vous basant uniquement sur l'allure de la plus haute orbitale occupée dans H₄ linéaire, prévoir si la molécule plie spontanément.

Exercice 3 : Formules de Lewis - Géométrie des molécules (durée ~30')

1/ Rappeler les étapes pour obtenir une structure de Lewis.

2/ Définir ce qu'est deux structures mésomères?

2/ On considèrera dans la suite que Cl, comme S, et P peut être "hypervalent". Pour chaque molécule ou ion suivant $\underline{\text{ClF}_3}$, $(\underline{\text{ClO}_3})^-$, $(\underline{\text{NO}_3})^-$

a/ Donner les formules de Lewis possibles des composés suivants (l'atome central est souligné). On n'oubliera pas de donner les charges portées par les atomes ainsi que d'éventuelles formes mésomère. On encadrera la (les) forme(s) mésomère(s) la (les) plus importante(s) s'il y a lieu.

b/ Dessiner les structures en précisant le type des atomes au sens de Gillespie (AX_nE_m) et le type de la forme géométrique (linéaire, trigonale, tétraédrique ...).

c/ Pour chaque atome central préciser, s'il y a lieu, le type d'hybridation de l'atome central.

3/ En considérant que le Chlore est le premier atome, donner une z-matrice pour $\underline{\text{ClF}_3}$

Données:

N° des atomes : ${}_1\text{H}$ ${}_6\text{C}$ ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_9\text{F}$ ${}_{14}\text{Si}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{16}\text{S}$ ${}_{17}\text{Cl}$

Energie d'OA (eV) : H 1s: -13.6 eV

Constantes de Slater:

	1s	2s 2p	3s 3p
1s	0,31	0	0
2s 2p	0,85	0,35	0
3s 3p	1	0,85	0,35