

UE CHIM101d
Partiel (épreuve de type I) - Lundi 18 novembre 2019
Durée : 1h30

Calculatrices autorisées uniquement pour effectuer des calculs. Documents interdits.

Les différentes parties du sujet sont indépendantes et il est conseillé de prendre connaissance de l'ensemble du sujet au début de l'épreuve.

Données pour tout le sujet¹ :

Rydberg $R_y = 13,6 \text{ eV}$; Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Rayon de Bohr : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$; Célérité de la lumière dans le vide : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$; Masse de l'électron : $m_e = 9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Electron-Volt : $1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$; Constante de Boltzman : $k = 1,380 65 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante de la loi de Wien : $C = 2898 \mu\text{m K}$.

		électron écranant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écranant i	1s	0,30	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35

FIGURE 1 – Table des constantes d'écran de Slater

nombre quantique principal n	1	2	3	4	5	6
nombre quantique effectif n*	1	2	3	3,7	4	4,2

FIGURE 2 – Nombre quantique effectif n* du modèle de Slater

1. Questions de compréhension du cours (*temps indicatif : 5 mn*) _____

1– Expliquez en quelques lignes deux différences essentielles entre les conceptions de la physique classique et de la physique quantique.

2– Ecrire l'équation de Schrödinger permettant de chercher les solutions stationnaires d'un hydrogénoïde. Explicitez les différentes notations qui y figurent (nommer les

1. Toutes les données fournies ne sont pas nécessairement utiles.

grandeurs *précisément* : par exemple, « énergie » ne suffit pas, préciser à quoi se rapporte cette énergie), détaillez l'expression mathématique de l'opérateur et les unités des grandeurs.

2. Spectroscopie (*temps indicatif : 20 mn*) _____

Soient 5 situations, décrivant un hydrogénoïde dans une configuration électronique donnée :

Cas A = ion hydrogénoïde issu de l'atome de Be ($Z=4$) dans la configuration $2s^1$

Cas B = ion hydrogénoïde issu de l'atome de Be ($Z=4$) avec l'électron dans l'orbitale $2p_0$

Cas C = ion hydrogénoïde issu de l'atome de Be ($Z=4$), dans l'état obtenu, à partir de l'état A, après émission d'un photon

Cas D = H dans l'état fondamental

Cas E = H dans son premier état excité

- 1- Donner la formule exacte de l'ion désigné dans les cas A, B, C.
- 2- Sans calculer explicitement les valeurs numériques des énergies, classer les différents cas par énergie électronique croissante. Expliquer votre classement.
- 3- Les hydrogénoïdes des divers cas précédents sont placés dans un rayonnement variable. A partir d'une grande valeur de la longueur d'onde, on diminue cette longueur d'onde jusqu'à obtenir l'absorption d'un photon. Quel est l'hydrogénoïde des cas A à E qui absorbera en premier un photon ?
- 4- Quelle est l'énergie du photon émis pour l'obtention du cas C ?

3. Orbitales atomiques (*temps indicatif : 25 mn*) _____

On considère un atome d'hydrogène ($Z=1$).

- 1- L'atome d'hydrogène est initialement dans son état fondamental, dans lequel l'électron occupe l'orbitale atomique $1s$:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

- a. Les figures 3 et 4 représentent deux sphères d'isodensité électronique pour l'orbitale $1s$.

Donner l'équation d'une telle sphère. Laquelle de ces deux surfaces correspond à l'isodensité la plus élevée ? Justifier.

- b. On donne la relation permettant de calculer la probabilité $P_{1s}(R)$ pour l'électron $1s$ de se trouver à l'intérieur d'une sphère de rayon R :

$$P_{1s}(R) = 1 - 2e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(\left(\frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{2} \right)$$



FIGURE 3 – orbitale 1s(H) : sphère d'iso-densité 1

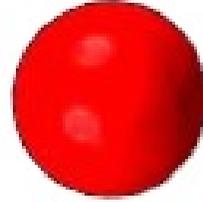


FIGURE 4 – orbitale 1s(H) : sphère d'iso-densité 2

Calculer cette probabilité pour $R = a_0$. Exprimer la réponse en %.
Tracer *l'allure* de $P_{1s}(R)$.

c. Donner l'expression *littérale* de $P_{1s}(R)$ permettant, par intégration, de trouver l'expression précédente à partir de la densité radiale.

2– Cet atome est porté dans un état excité où l'électron possède le nombre quantique $n=3$.

a. Combien y-a-t-il d'orbitales associées au niveau d'énergie correspondant ?
Dans la suite, l'électron est décrit par l'orbitale 3s :

$$\psi_{3s}(r) = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

b. Combien cette orbitale admet-elle d'extrema ? Tracer son *allure* en fonction de $\frac{r}{a_0}$.

c. Où a-t-on le plus de chances de trouver l'électron, par unité de volume ? (*Ici aucun calcul n'est demandé*).

d. Où n'a-t-on aucune chance de trouver l'électron ? (*Ici on attend un calcul et un nom précis*).

3– On considère dans cette partie une orbitale atomique d'un atome d'hydrogène, donnée par la formule suivante :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$$

a. Quels sont les nombres quantiques n, l, m associés à cette orbitale ? Justifier la réponse.

- b. En déduire de quelle orbitale il s'agit.
- c. Tracer sur le même graphe *l'allure* de la fonction ψ en fonction de $\frac{r}{a_0}$, pour les valeurs de θ_0 suivantes :
- (a) $\theta_0 = 0$
- (b) $\theta_0 = \frac{\pi}{4}$
- (c) $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$.
- d. Préciser le nombre et la nature des surfaces nodales de ψ .

4. Atomes polyélectroniques - classification périodique (*temps indicatif : 20 mn*) _____

- 1- Donner la configuration électronique fondamentale de ${}_{15}P$, ${}_{26}Fe$ et ${}_{35}Br^-$. Indiquer s'ils sont paramagnétiques ou diamagnétiques.
- 2- Un élément a moins de 18 électrons et a 2 électrons célibataires.
- a. Quelles sont les configurations électroniques possibles pour cet élément ?
- b. Cet élément appartient à la période du sodium et à la famille de l'oxygène. Combien d'électrons a-t-il ? Donner sa configuration électronique et son nom.
- 3- On considère l'atome d'azote ${}_{7}N$.
- a. Calculer l'énergie de première ionisation de l'azote.
- b. Prévoir, en justifiant, si elle sera supérieure ou inférieure à celle de ses voisins : carbone ${}_{6}C$ et oxygène ${}_{8}O$.
- 4- Expliquer l'évolution des rayons des ions suivants :

ion	N^{3-}	O^{2-}	F
r (nm)	1,71	1,40	1,36

5. Structure des molécules (*temps indicatif : 20 mn*) _____

- a. Donner la structure de Lewis (formes mésomères éventuelles) et la géométrie (nom et représentation) des molécules et ions suivants :



- b. Donner la structure de Lewis et la géométrie de POF_3 . Expliquer la différence observée entre la valeur théorique de l'angle F-P-F dans POF_3 , que vous aurez déterminée, à la valeur expérimentale de 102 degrés.

On donne : $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$; $Z(F) = 9$; $Z(P) = 15$.

FIN DE L'EPREUVE