

**BAREME / 23**

**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 sujet<sup>1</sup> :

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

**/2,5 pts** 1. Questions de compréhension du cours (*temps indicatif : 5 mn*) \_\_\_\_\_

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

**1,5** 2– Ecrire l'équation de Schrödinger permettant de chercher les solutions stationnaires d'un hydrogénoïde. Expliquez 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.

### Solution :

- 1- En physique quantique, les "particules" ne possèdent pas de trajectoire précise car elles ne peuvent pas posséder à la fois une position et une vitesse (ou impulsion) simultanément bien définies (ceci en raison de l'inégalité d'Heisenberg).  
Par ailleurs, les niveaux d'énergie des atomes sont quantifiés ainsi que le rayonnement. Enfin, les résultats d'une mesure sont obligatoirement une des valeurs propres de l'opérateur correspondant à la grandeur mesurée.
- 2- Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi}$$

où  $\hat{H}$  opérateur hamiltonien de l'ion hydrogénoïde ;  $\Psi$  une fonction d'onde solution (fonction propre de l'opérateur hamiltonien),  $E$  énergie associée à la fonction d'onde (valeur propre de l'opérateur hamiltonien).

avec  $\Psi = \Psi(\vec{r})$  où  $\vec{r}$  désigne le vecteur position de la particule.

Unité de  $\Psi$  :  $[L]^{-3/2}$  donc  $m^{-3/2}$  dans le SI ; unité de  $E$  : J dans le SI.

$$\boxed{\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi}$$

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

(on utilise en fait le laplacien exprimé en coordonnées sphériques, mais non exigible)

### /4,5 pts 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

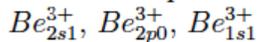
Cas E = H dans son premier état excité

- 0,5 1- Donner la formule exacte de l'ion désigné dans les cas A, B, C.

- 1,5 2- Sans calculer explicitement les valeurs numériques des énergies, classer les différents cas par énergie électronique croissante. Expliquer votre classement.
- 1 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 ?
- 1 4- Quelle est l'énergie du photon émis pour l'obtention du cas C ?

**Solution :**

1-  $Be^{3+}$ . Plus précisément en spécifiant dans quelle OA se trouve l'unique électron :



2- Pour  $Be^{3+}$  :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

donc  $E(Be_{1s}^{3+}) < E(Be_{2s,2p}^{3+})$

Pour H :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2}$$

donc  $E(H_{1s}) < E(H_{2s})$

Et les premiers niveaux de l'ion béryllium sont décalés vers les basses énergies comparées à ceux de H d'où le classement :

$$E(Be_{1s}^{3+}) < E(Be_{2s,2p}^{3+}) < E(H_{1s}) < E(H_{2s}) \quad C < A = B < D < E$$

- 3- Le premier photon absorbé aura une grande longueur d'onde donc une faible énergie. Or l'écart énergétique entre les premiers niveaux de H est inférieur à l'écart énergétique entre les premiers niveaux de  $Be^{3+}$  donc le premier hydrogénoïde à absorber un photon sera  $H_{2s}^*$  (n=2 dégénéré) qui passera dans l'état  $H_{3s,3p,3d}^*$  (n=3 dégénéré).

Cas E

4- L'ion du cas C  $Be_{1s}^{3+}$  est obtenu par désexcitation de l'ion du cas A  $Be_{2s_1}^{3+}$ .

Calcul des énergies de ces ions :

$$E(Be_{1s}^{3+}) = -13,6 \frac{Z^2}{1} = -217,6 eV$$

$$E(Be_{2s_1}^{3+}) = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} = -54,4 eV$$

Par conservation de l'énergie, le photon émis a une énergie :

$$E(\text{photon}) = E(Be_{2s_1}^{3+}) - E(Be_{1s}^{3+}) = -54,4 + 217,6 = 163,2 eV$$

**/ 7,5 pts** 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.



FIGURE 3 – orbitale 1s(H) : sphère d'isodensité 1

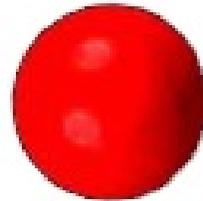


FIGURE 4 – orbitale 1s(H) : sphère d'isodensité 2

**1** 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  $R$  :

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

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

0,5 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  $n=3$ .

0,5 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 :

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

0,5 b. Combien cette orbitale admet-elle d'extrema ? Tracer son *allure* en fonction de  $\frac{r}{a_0}$ .

0,5 c. Où a-t-on le plus de chances de trouver l'électron, par unité de volume ? (*Ici aucun calcul n'est demandé*).

1 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 :

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

0,5 a. Quels sont les nombres quantiques  $n, l, m$  associés à cette orbitale ? Justifier la réponse.

0,5 b. En déduire de quelle orbitale il s'agit.

1,5 c. Tracer sur le même graphe *l'allure* de la fonction  $\psi$  en fonction de  $\frac{r}{a_0}$ , pour les valeurs de  $\theta_0$  suivantes :

(a)  $\theta_0 = 0$

(b)  $\theta_0 = \frac{\pi}{4}$

(c)  $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ .

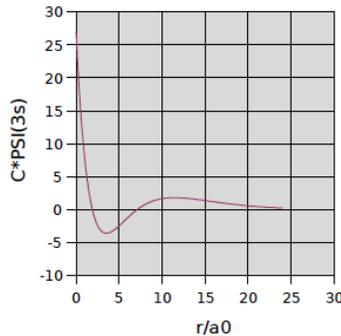
0,5 d. Préciser le nombre et la nature des surfaces nodales de  $\psi$ .

**Solution :**

1. a) C'est la sphère d'isodensité ayant le rayon le plus petit : celle de la figure a1. En effet, d'après l'expression de  $\Psi_{1s}$ ,  $|\Psi_{1s}(r)|^2$  est une fonction décroissante de la distance  $r$  : plus  $r$  est petit, plus la valeur de la fonction est grande.
- b) ou avec l'intégrale de  $r^2 R^2 dr$
- $$P_{1s}(R) = \int_{r=0}^R \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\psi_{1s}(r)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_0^R 4\pi r^2 |\psi_{1s}(r)|^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^R r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$
- On utilise l'intégrale des données avec  $b=2/a_0$ . je n'ai pas au partiel demandé cette intégration par parties...
- $$P_{1s}(R) = \frac{4}{a_0^3} \frac{2a_0^3}{2^3} \left(1 - \left(\frac{2^2 R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1\right) e^{-\frac{2R}{a_0}}\right) = 1 - 2e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(\frac{R}{a_0} + \frac{1}{2}\right)$$
- 0,5  $P_{1s}(R=a_0) = 1 - 5e^{-2} = 0,323 = 32,3\%$
- 0,5 2. a) Le niveau d'énergie associé à  $n=3$  a une dégénérescence orbitale de  $n^2 = 9$ . Il y a donc 9 OAs associées à cette énergie.

- 0,5 b) Une fonction  $n_s$  admet  $n$  extrema : ici 3, un maximum absolu au noyau, un minimum, un maximum secondaire. On peut dériver mais ce n'est pas exigé.

Allure de l'OA 3s



- 0,5 c) Pour un électron décrit par une OA de type  $n_s$ , la probabilité volumique la plus élevée est au voisinage du noyau. ( $|\Psi_{ns}|^2 = dP/dV$  est maximale au noyau).
- 1 d) On n'a aucune chance de trouver l'électron sur les surfaces nodales de  $|\Psi_{3s}|^2$  (qui sont aussi des surfaces nodales pour  $\Psi_{3s}$ ). Ce sont des sphères dont les rayons sont les racines du polynôme  $27 - \frac{18r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2$ .
- On trouve  $r_1 = 1,9 a_0 = 0,100 \text{ nm}$  et  $r_2 = 7,1 a_0 = 0,376 \text{ nm}$ .

B)

0,5

1.  $n = 2$  car  $e^{-\frac{r}{na_0}} = e^{-\frac{r}{2a_0}}$

$l = 1$  car polynôme de degré  $l=1$  en  $\cos \theta$ .

0,5

$m = 0$  car  $e^{im\varphi} = 1$

2. C'est l'orbitale  $2p_0$ .

0,5

3. L'allure en fonction de  $r$  de  $\Psi_{2p_0}$  est analogue dans toutes les directions  $(\theta, \varphi)$ , les valeurs étant modulées par  $\cos \theta$ .

• Etude en fonction de  $r$  :

$$\frac{d\Psi_{2p_0}}{dr} = C_\theta \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{s'annule} \\ \text{pour } r=2a_0. \end{array}$$

• Calcul de  $\cos \theta$  :

a)  $\theta=0$  :  $\cos 0 = 1$

1,5

b)  $\theta=\pi/4$  :  $\cos(\frac{\pi}{4}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \approx 0,707$

donc les valeurs de la fonction  $\Psi_{2p_0}$  sont ici multipliées par 0,707 par rapport au cas a).

c)  $\theta=\pi/2$ .  $\cos(\pi/2) = 0$  définit un plan nodal,  $\Psi_{2p_0}$  y est identiquement nulle.

Allure de l'OA  $2p_0$  pour  $\theta = 0, \pi/4, \pi/2$

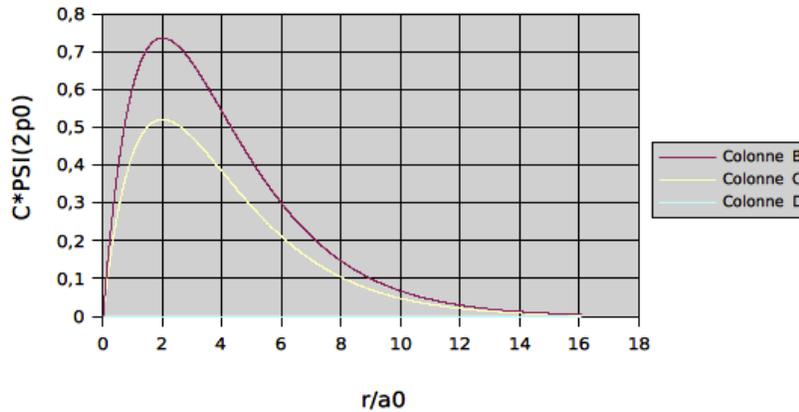


FIGURE 5 – Allure de la  $2p_0$  pour trois valeurs de  $\theta$  fixées

0,5

4.  $\Psi_{2p_0}$  s'annule en  $r=0$  (point origine) et, quel que soit  $r$ , pour les points définis par  $\cos \theta = 0$  c'est-à-dire  $\theta = \pi/2$  : plan  $(xOy)$  (qui inclut le point origine).

L'OA admet donc une unique surface nodale, le plan  $(xOy)$ .

/ 4,5 pts 4. Atomes polyélectroniques - classification périodique (*temps indicatif : 20 mn*) \_\_\_\_\_

1,5 1- Donner la configuration électronique fondamentale de  ${}_{15}P$ ,  ${}_{26}Fe$  et  ${}_{35}Br^-$ . Indiquer s'ils sont paramagnétiques ou diamagnétiques.

1 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.

1,5 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  ${}_{8}O$ .

0,5 4- Expliquer l'évolution des rayons des ions suivants :

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

**Solution :**

1-  ${}_{15}P : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

3 électrons célibataires sur la sous-couche 3p donc  $S=3/2$  donc paramagnétique.

${}_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

4 électrons célibataires sur la sous-couche 3d donc  $S=2$  donc paramagnétique.

${}_{35}Br^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$  (N.B. : isoélectronique de l'argon)

tous les électrons sont appariés,  $S=0$  donc diamagnétique.

2- a. Pour  $Z=18$  on aurait :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Donc, les configurations à 2 électrons célibataires possibles pour  $Z < 18$  sont :

$1s^2 2s^2 2p^4$

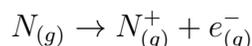
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

b. Il s'agit du soufre  $S$ , qui possède 16 électrons :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

3- On considère l'atome d'azote  ${}_{7}N$ .

a. Énergie de première ionisation de l'azote : énergie à fournir pour arracher un électron externe, au repos, à l'azote.



$$EI = E(N^+) - E(N)$$

configuration de  $N$  :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons sur la couche  $n=2$

Ici pour ioniser  $N$ , on arrache un électron  $2p$ .

configuration de  $N^+$  :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons sur la couche  $n=2$ .

On pourrait calculer l'énergie totale de  $N$ , puis celle de  $N^+$  et effectuer la différence. Mais comme l'énergie de la couche  $n = 1$  est la même pour  $N$  et pour  $N^+$ , elle va s'éliminer par différence. Il suffit donc de calculer par le modèle de Slater :

$$EI = E'(2s^2 2p^2)(N^+) - E(2s^2 2p^3)(N) = 4E'(2s2p) - 5E(2s2p)$$

Pour  $N$  :

$$Z_{eff}(2s2p) = Z - \sigma(2s2p) = 7 - (2.0, 85 - 4.0, 35) = 3, 9$$

$$E(2s2p) = -Ry \frac{Z_{eff}^2(2s2p)}{2^2} = -51, 71 eV$$

Pour  $N^+$  :

$$Z'_{eff}(2s2p) = Z - \sigma(2s2p) = 7 - (2.0, 85 - 3.0, 35) = 4, 25$$

$$E'(2s2p) = -Ry \frac{Z'_{eff}{}^2(2s2p)}{2^2} = -61, 41 eV$$

$$EI = 4E'(2s2p) - 5E(2s2p) = 12, 92 eV$$

b. Du fait de la configuration très stable de l'azote (sous-couche  $2p$  demi-complète), il est difficile de lui arracher un électron de valence. Son énergie sera donc supérieure à celle de ses voisins : carbone  ${}_6C$  et oxygène  ${}_8O$ .

#### 4- Evolution des rayons des ions

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

On remarque qu'il s'agit d'espèces isoélectroniques. Plus le noyau est chargé ( $Z$ ), plus  $Z_{eff}$  sera élevé, plus le nuage électronique est contracté, et donc plus le rayon est petit - à nombre d'électrons égaux.

#### / 4 pts 5. Structure des molécules (temps indicatif : 20 mn) \_\_\_\_\_

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



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

### Solution :

1- Cas des oxydes d'azote :

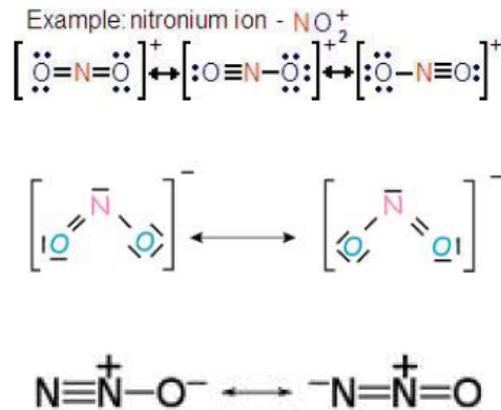


FIGURE 6 – Structures de Lewis et géométrie

2- Cas de  $OPF_3$  :

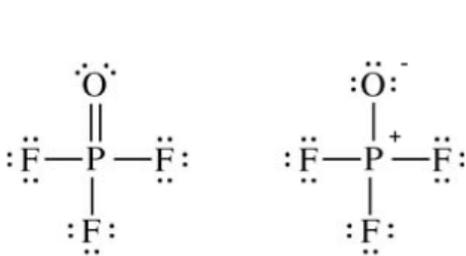


FIGURE 7 – Structures de Lewis avec ou sans dépassement de l'octet

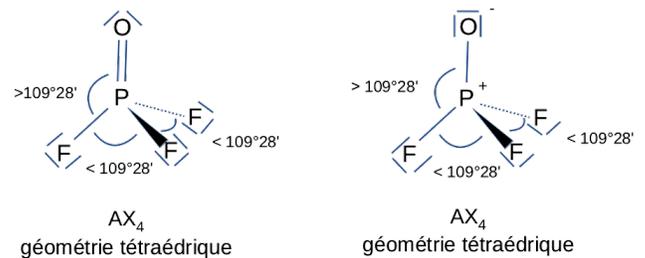


FIGURE 8 – Géométrie VSEPR avec ou sans dépassement de l'octet

Les angles sont modifiés du fait de la double liaison dans un cas, de la différence d'électronégativité P-O moindre que pour P-F dans l'autre cas ce qui déplace le doublet liant vers l'un ou l'autre atome et permet à l'angle de s'ouvrir ou de se refermer.