

TD1 - Atomistique - Orbitales - Méthodes de Slater - Energie d'ionisation

- 1.1. L'Hélium
- En utilisant la méthode de Slater, calculer l'énergie de l'électron 1s de l'atome d'hélium dans son état fondamental.
 - Quelle est l'énergie électronique de l'atome d'hélium dans son état fondamental ?
 - Faire de même pour l'ion hydrogénoïde He^+ et en déduire l'énergie d'ionisation de l'hélium.
 - La valeur expérimentale est 24,6 eV. Commenter vos résultats.
- 1.2. Le Lithium
- L'énergie de première ionisation du lithium est de 5,590 eV. En déduire l'énergie de l'électron 2s de cet atome.
 - Quel devrait être la valeur de Z_{eff} à utiliser dans la formule donnant l'énergie de l'électron 2s pour que le résultat soit en accord avec l'expérience.
 - En déduire le coefficient d'écran exercé par la couche 1s sur l'électron 2s de Li.
- 1.3. Le Cuivre
- Ecrire la configuration électronique du cuivre $Z = 29$, pourquoi appelle-t-on le cuivre un élément pseudo-alcalin ?
 - L'énergie de première ionisation du cuivre est de 7,724 eV. Calculer en utilisant la méthode de Slater, cette même énergie. La méthode donne-t-elle un résultat satisfaisant ?
- 1.4. La méthode de Slater permet aussi d'estimer la taille des orbitales pour une couche donnée. Le rayon où la densité radiale associée aux électrons est maximale s'exprime selon la relation $r = a_0 n^2 / Z_{\text{eff}}$ où $a_0 = 53 \text{ pm}$ est le rayon de l'orbitale 1s de l'hydrogène.
- Déterminer la charge nucléaire effective des électrons des couches $n = 1, 2, 3$ et les rayons des orbitales correspondantes pour les éléments Li et Cl.
 - Les valeurs expérimentales des longueurs de liaison de Li_2 et de Cl_2 sont respectivement 2,67 Å et 1,99 Å. Quel type de méthode expérimentale peut-on utiliser pour déterminer ces longueurs de liaison ? Pourrait-on obtenir ces valeurs à partir des rayons d'orbitales ? Comment définissez-vous théoriquement la longueur de liaison ?
- 1.5. L'énergie de première ionisation de K est plus faible que celle de Ca. Par contre la deuxième ionisation de K demande beaucoup plus d'énergie que celle de Ca. Quelle est la raison de cette inversion ?

TD3 - Diagrammes orbitaux de systèmes diatomiques

3.1. Donner une représentation schématisée des orbitales pouvant interagir afin de former des liaisons dans les molécules suivantes :

a) H_2 , HCl, CO, CuO

3.2. Le tableau ci-dessous donne les énergies (en eV) des orbitales de valence des atomes du début de la classification périodique.

1s	H -13,6							He -24,6
2s	Li -5,4	Be -9,3	B -14,0	C -19,4	N -25,6	O -32,3	F -40,2	Ne -48,5
2p								
3s	Na -5,1	Mg -7,6	Al -11,3	Si -14,9	P -18,8	S -20,7	Cl -25,3	Ar -29,2
3p								
4s	K -4,3	Ca -6,1	Ga -12,6	Ge -15,6	As -17,6	Se -20,8	Br -24,1	Kr -27,5
4p								

Construire à partir des orbitales adéquates le diagramme des orbitales moléculaires des molécules suivantes:

a) H_2 , NaH, HF, HCl ; La liaison dans ces molécules est-elle ionique ou covalente?

3.3. On donne les distances d'équilibre et les énergies de dissociation de molécules diatomiques X_2 . Commenter les chiffres expérimentaux à l'aide des diagrammes orbitaux donnés en cours.

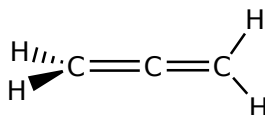
	C_2	N_2	O_2	F_2
Distance d'équilibre (pm)	124	110	121	142
Energies de dissociation (kJ mol^{-1})	585	940	493	155

TD4 - Diagrammes orbitaux de systèmes polyatomiques - Molécules hypervalentes

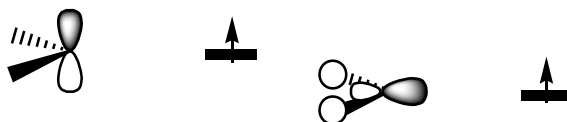
Le tableau ci-dessous donne les énergies (en eV) des orbitales de valence des atomes du début de la classification périodique.

1s	H -13,6							He -24,6
2s	Li -5,4	Be -9,3	B -14,0	C -19,4	N -25,6	O -32,3	F -40,2	Ne -48,5
2p	-3,5		-8,3	-10,6	-13,2	-15,8	-18,6	-21,6
3s	Na -5,1	Mg -7,6	Al -11,3	Si -14,9	P -18,8	S -20,7	Cl -25,3	Ar -29,2
3p			-5,9	-7,7	-10,1	-11,6	-13,7	-15,8
4s	K -4,3	Ca -6,1	Ga -12,6	Ge -15,6	As -17,6	Se -20,8	Br -24,1	Kr -27,5
4p			-6,0	-7,6	-9,1	-10,8	-12,5	-14,3

I] On veut construire le diagramme d'interaction pour la molécule d'allène C_3H_4 dont la structure expérimentale est donnée ci-dessous.



Dans cette molécule la distance entre les atomes de carbone vaut 1.31 Å. On opérera en faisant interagir les orbitales de l'atome central C avec celles d'un fragment $[H_2C \dots \dots CH_2]$ composé de deux carbènes situés à 2.62 Å l'un de l'autre. Les deux orbitales frontières du carbène, simplement occupées, sont données ci-dessous. La plus haute est une orbitale p pure sur le carbone, la plus basse se situe à quelques dixièmes d'eV en dessous.



- 1) Construire le diagramme d'interaction pour $[H_2C \dots \dots CH_2]$
- 2) Construire le diagramme d'interaction entre les orbitales de valence du carbone et les orbitales de $[H_2C \dots \dots CH_2]$ obtenues en 1).
- 3) Refaire la démarche pour une structure hypothétique plane de C_3H_4 . Pourquoi cette structure est-elle moins stable que la structure observée expérimentalement?

II] On se propose de déterminer les orbitales moléculaires de la molécule hypervalente SH_6 , via un diagramme d'interaction orbitalaire entre les orbitales de valence 3s, 3p de S et les six orbitales moléculaires de l'octaèdre formé des 6 atomes d'hydrogène. Ces six orbitales moléculaires seront elles-mêmes obtenues via un diagramme d'interaction entre les orbitales d'un fragment carré plan H_4 et un fragment formé de deux atomes d'hydrogène.

1) Obtention des orbitales de H_4 (Figure 1)

Les orbitales de H_4 peuvent être obtenues en faisant interagir les orbitales de deux fragments H_2 étirés disposés en croix. Dessiner les orbitales (c. a. d. donner les représentations graphiques des lobes) sur les deux cotés de la Figure 1, puis construire le diagramme d'interaction et dessiner les orbitales obtenues pour H_4 .

2) Obtention des orbitales de H_6 (Figure 2)

On fait maintenant interagir les orbitales de H_4 avec les orbitales de H_2 étiré, voir la Figure 2. Sur le coté gauche de la Figure, reporter le dessin des orbitales de H_4 que vous avez obtenues à la question précédente. Sur le coté droit de la Figure 2, dessiner les orbitales de H_2 étiré et placer les correctement par rapport à celles de H_4 . Construire le diagramme d'interaction et dessiner les orbitales obtenues pour H_6 .

3) Obtention des orbitales de SH_6 (Figure 3)

On fait maintenant interagir les orbitales de H_6 avec les orbitales 3s et 3p de S, voir la Figure 3. La Figure 3 donne les niveaux respectifs des orbitales de S et de H_6 . Sur le coté gauche de la Figure, reporter le dessin des orbitales de H_6 que vous avez obtenues à la question précédente. Sur le coté droit de la Figure, dessiner les orbitales 3s et 3p de S. Construire le diagramme d'interaction et dessiner les orbitales obtenues pour SH_6 . Indiquer l'occupation des niveaux. Pourquoi la molécule hypervalente SH_6 est-elle stable?

Figure 1

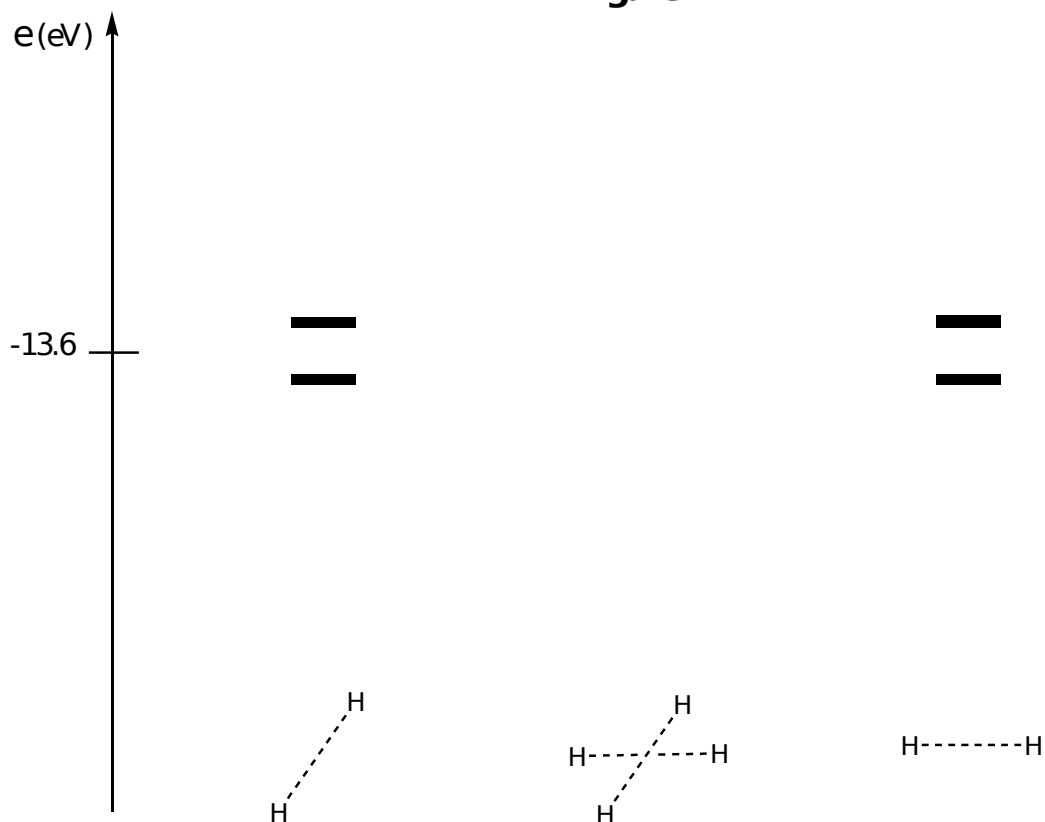


Figure 2

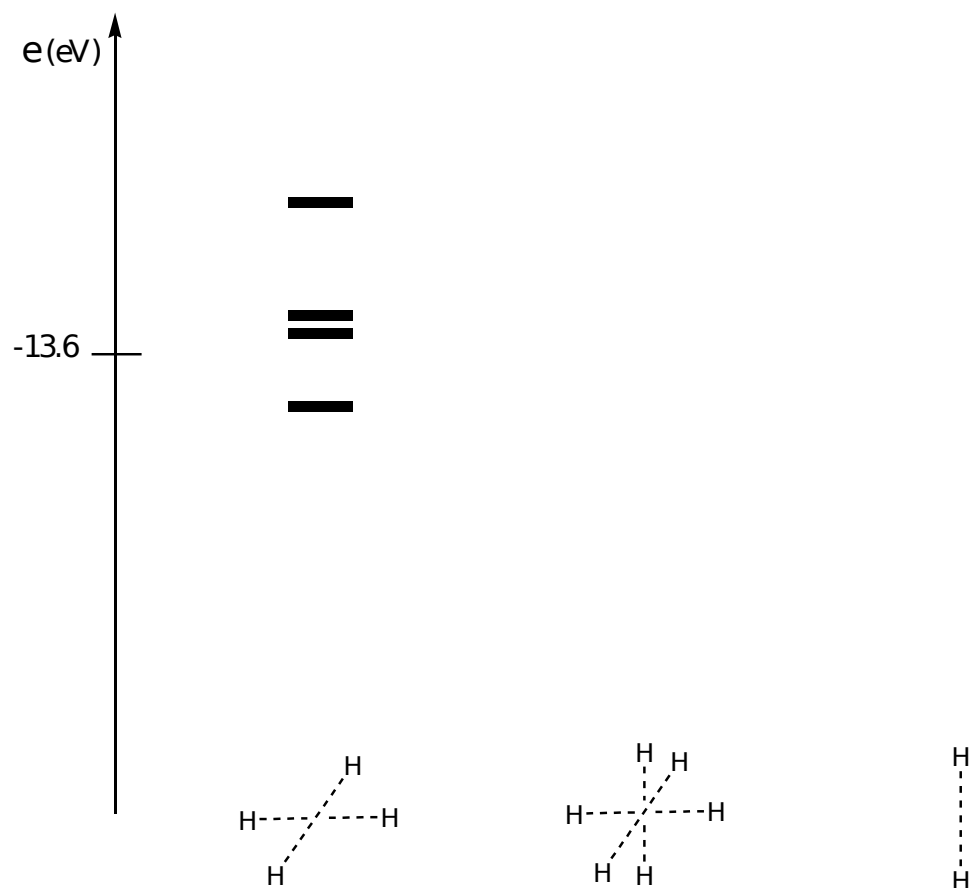
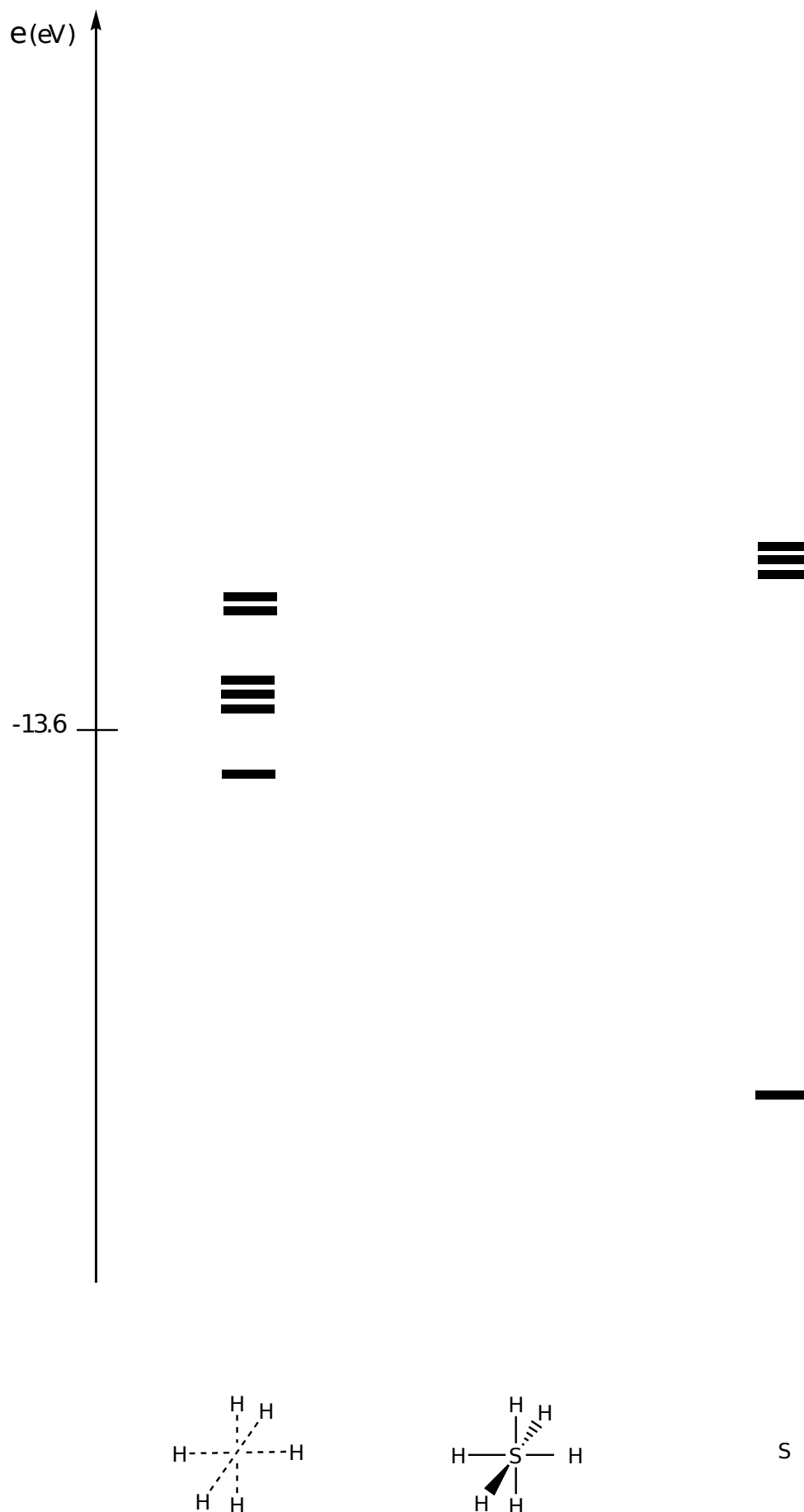


Figure 3



TD5 - Diagrammes orbitaux de systèmes polyatomiques

Le tableau ci-dessous donne les énergies (en eV) des orbitales de valence des atomes du début de la classification périodique.

1s	H -13,6							He -24,6
2s	Li -5,4	Be -9,3	B -14,0	C -19,4	N -25,6	O -32,3	F -40,2	Ne -48,5
2p			-8,3	-10,6	-13,2	-15,8	-18,6	-21,6
3s	Na -5,1	Mg -7,6	Al -11,3	Si -14,9	P -18,8	S -20,7	Cl -25,3	Ar -29,2
3p			-5,9	-7,7	-10,1	-11,6	-13,7	-15,8
4s	K -4,3	Ca -6,1	Ga -12,6	Ge -15,6	As -17,6	Se -20,8	Br -24,1	Kr -27,5
4p			-6,0	-7,6	-9,1	-10,8	-12,5	-14,3

I) Les Figures 4 et 5 donnent les niveaux énergétiques des orbitales de valence du béryllium, et des fragments [H...H] et [Na...Na], à prendre en compte pour tracer un diagramme d'interaction de la molécule BeH₂ (voir le cours) et de la molécule hypothétique BeNa₂.

- 1) Dessiner les orbitales (c. a. d. donner les représentations graphiques des lobes) correspondant à ces niveaux.
- 2) Tracer les diagrammes d'interaction pour BeH₂ et BeNa₂. Indiquer l'occupation des niveaux.
- 3) La molécule BeNa₂ pourrait-elle exister? Quelle serait la polarité des liaisons Be-Na?

II) Donnez le diagramme orbitalaire de la molécule de CO₂. (On considérera le fragment [O...O].)

Dessiner les orbitales correspondant à ces niveaux.

Figure4

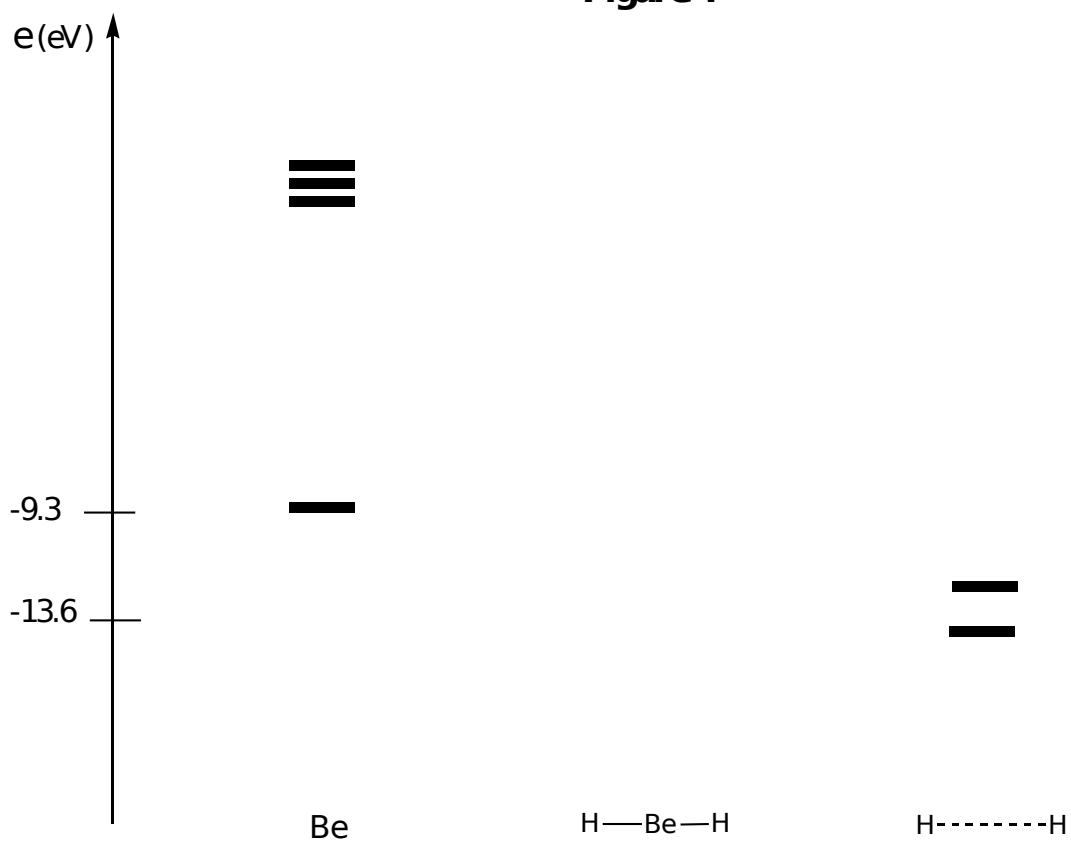
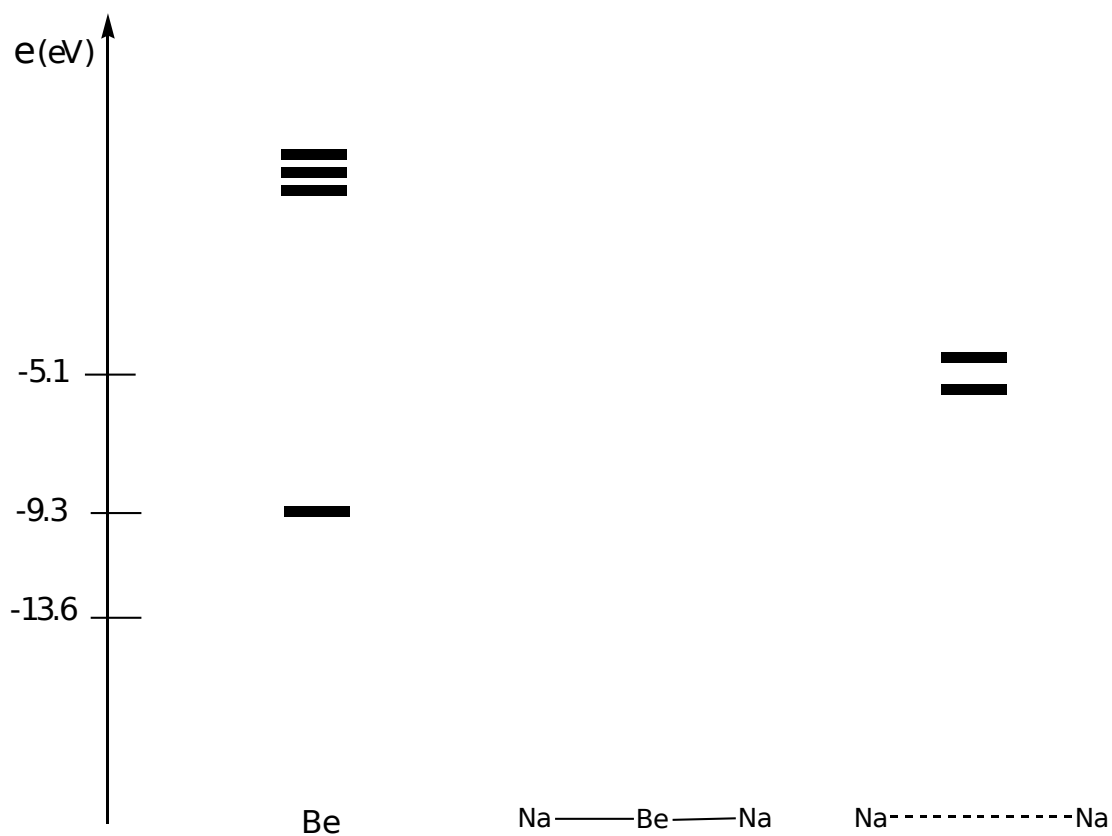


Figure5



6 TD6 - Diagrammes orbitaux de systèmes polyatomiques AH_3 Molécules hypervalentes

6.1 On discutera deux diagrammes orbitaux possibles de la molécule de NH_3 , en édifice pyramidal et édifice plan.

- a) Dessiner qualitativement le diagramme de H_3 .
- b) A partir de ce diagramme dessiner qualitativement la position des orbitales moléculaires pour les deux édifices différents. L'orbitale 2s sur l'azote est considérée trop éloignée, elle n'interagit pas.
- c) Discuter de la stabilité relative des deux édifices.