

# LICENCE DE CHIMIE L3S5 CH+ CP. EPREUVE DE CHIMIE QUANTIQUE

Janvier 2009. Durée 1H30.

Seul Document autorisé: tables de caractères non annotées.

## I - Autour de l'atome d'hydrogène. Questions de cours.

1) Qu'y a-t-il de "spécial" dans le spectre d'émission de cet atome ?

Donner l'ordre de grandeur des énergies de l'atome H: en ua; en eV; en  $\text{cm}^{-1}$ ; en nm.

2) Le modèle de Bohr:

a) Que dit-il de l'énergie de l'atome (ne pas faire de démonstration)

b) Que dit-il du "rayon des orbites" ?

c) En quoi est-il "choquant" du point de vue de la mécanique quantique ?

3) Le modèle quantique. On considère l'orbitale  $3d_0 = N (r^2 \exp - r/3)(3 \cos^2\theta - 1)$

a) De quel(s) opérateur(s) est-elle fonction propre ?

b) Quelles sont les nombres quantiques correspondants et les valeurs propres associées ?

c) Donner une expression de  $3d_0$  en fonction des variables x, y, z.

(on rappelle que  $x = r \sin\theta \cos\phi$ ;  $y = r \sin\theta \sin\phi$ ;  $z = r \cos\theta$ ).

d) Dessiner schématiquement cette orbitale, en montrant où elle s'annule.

Quelle est sa parité par rapport à l'inversion ?

## II - La molécule d'éthylène excitée $\pi - \pi^*$ . Questions de cours.

1) Représenter sous forme de schémas les 4 fonctions d'ondes possibles, avec les énergies  $\pi$  et  $\pi^*$ , et les spins  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  des électrons.

2) Ecrire une fonction d'onde de l'état triplet sous la forme d'un déterminant de Slater (sans le développer).

3) Quel est le groupe de symétrie de la molécule ?

4) Dessiner les OM  $\pi$  et  $\pi^*$  sur la molécule. L'une est de "symétrie"  $b_{2u}$ , et l'autre est "de symétrie"  $b_{3g}$ . Préciser sur le dessin laquelle est  $b_{2u}$ , laquelle est  $b_{3g}$ .

5) Quelle est la configuration électronique du système  $\pi$  excité  $\pi - \pi^*$  ?

6) Quel sont les termes moléculaires correspondants ?

7) Comment ces termes se manifestent - ils expérimentalement ?

8) Comment évolue la longueur de liaison  $d_{CC}$  quand on excite le système  $\pi$  de l'éthylène ? Explication ?

9) Conjugaison  $\pi$ : comment évoluent les distances CC quand on passe de l'éthylène au



butadiène ? Donner des valeurs approximatives.

On dit parfois que cela est dû à la conjugaison. Est-ce la raison principale ?

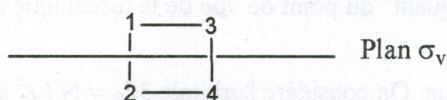
### III - Aromaticité. Antiaromaticité. Le cas du cyclobutadiène $C_4H_4$ .

1) En dessiner une (ou des) formule(s) de Lewis, en indiquant *sous le dessin*  $N_\sigma$  et  $N_\pi$  ( $N_\sigma$  = nombre d'électrons  $\sigma$  de valence;  $N_\pi$  = nombre d'électrons  $\pi$ ).

2)  $C_4H_4$  est-il aromatique ? Anti-aromatique ? Pourquoi ?

× Comment cela se manifeste-il expérimentalement ?

3) On veut expliquer la localisation des électrons  $\pi$  dans  $C_4H_4$  en considérant l'interaction entre deux fragments  $\pi$   $C_1C_2$  et  $C_3C_4$ .



a) Faire un diagramme d'interaction entre les orbitales  $\pi$  de ces fragments (à dessiner vues "de dessus"). Préciser la "symétrie" S (Symétrique) ou A (Antisymétrique) de ces orbitales par rapport au plan de symétrie  $\sigma_v$  (dessin ci-dessus).

b) Placer les électrons  $\pi$  sur ce diagramme, en précisant quelles sont les orbitales HO (plus haute occupée) et BV (plus basses vacante).

c) Indiquer les interactions à 2 et à 4 électrons entre orbitales frontières.

Qu'en déduisez-vous quant au caractère aromatique de  $C_4H_4$  ?