

Correction de l'examen de Chimie Quantique II

3^{ème} année LMD

2022-2023

QUESTIONS DE COURS :

1- L'expression de Hamiltonien total du système polyélectronique ; Expliquer

$$H_{\text{tot}} = T_E + T_N + V_{EE} + V_{NN} + V_{EN}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (1 \text{ pts})$$

Avec:

TE : l'énergie cinétique des n électrons. **(0,5 pts)**

TN : l'énergie cinétique des N noyaux. **(0,5 pts)**

VEE : l'énergie de répulsion électron- électron. **(0,5 pts)**

VNN : l'énergie de répulsion noyau- noyau. **(0,5 pts)**

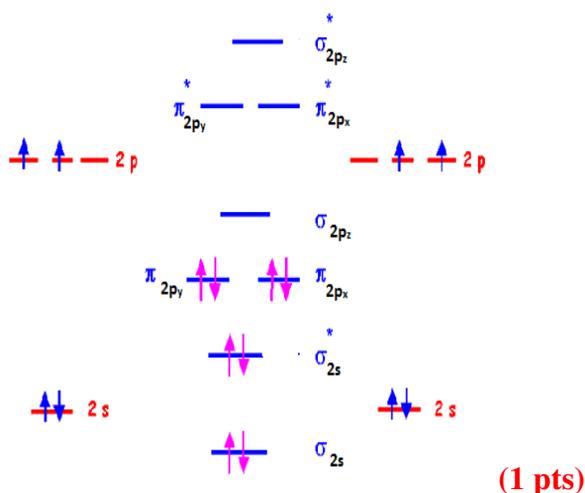
VEN : l'énergie d'attraction électrons- noyaux. **(0,5 pts)**

2- Comparaison entre la méthode de Hückel simple (MHS) et la Méthode de Hückel Etendue (EHT).(Voir le cours). **(2 pts)**

3- La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) permet d'analyser la réactivité des molécules en termes d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème en ne considérant que les interactions les plus importantes. **(1 pts)**

EXERCICE 1 :

1- Diagramme énergétique des OM de la molécule C₂



2- Nombre d'électrons liants = 6 **(0,25 pts)**

Nombre d'électrons non liants = 2 **(0,25 pts)**

L'indice de liaison = $n_e(\text{OM liante}) - n_e(\text{OM antiliante})/2$ **(0,5 pts)**

Correction de l'examen de Chimie Quantique II

3^{ème} année LMD

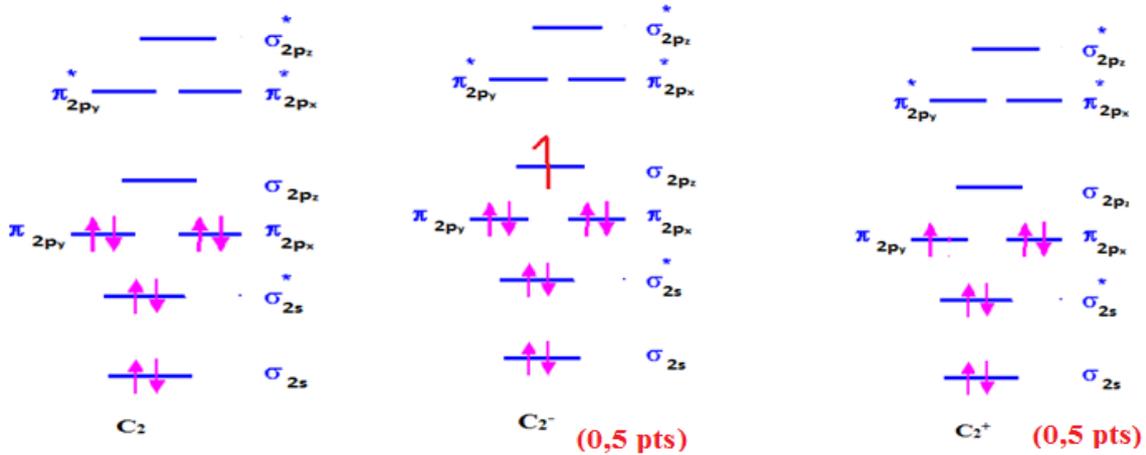
2022-2023

$OL_{(C_2)} = I_{(C_2)} = 6 - 2/2 = 2$ (1 pts)

3- La configuration électronique de la molécule C_2

$(\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\pi_{2px})^2, (\pi_{2py})^2$ (1pts)

4- Les trois espèces suivant : C_2, C_2^-, C_2^+



$OL_{(C_2^-)} = 7 - 2/2 = 2,5$ (0,5 pts)

$OL_{(C_2^+)} = 5 - 2/2 = 1,5$ (0,5 pts)

$OL_{(C_2^-)} > OL_{(C_2)} > OL_{(C_2^+)}$

$d(C_2^+) > d(C_2) > d(C_2^-)$ (1 pts)

La distance diminue que l'indice de liaison augmente. Plus une molécule est stable, plus l'énergie de dissociation est élevée c.-à-d. l'ordre de liaison est grand et plus sa longueur est courte.

$E_{(C_2^-)} > E_{(C_2)} > E_{(C_2^+)}$

EXERCICE 2 : Traitement de la molécule de l'acroléine par MHS

1- Déterminant séculaire du système π .

$\sum_{k,r} C_{kr} (h_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2, 3, 4$ (0,25 pts)

$s = 1$

$$D = \begin{pmatrix} \alpha_o & \beta_{C=O} & 0 & 0 \\ \beta_{C=O} & \alpha_c & \beta_{CC} & 0 \\ 0 & \beta_{CC} & \alpha_c & \beta_{CC} \\ 0 & 0 & \beta_{CC} & \alpha_c \end{pmatrix} = 0$$

(0,5 pts)

$$D = \begin{pmatrix} x_k + 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x_k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x_k & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x_k \end{pmatrix} = 0$$

(0,25 pts)

Correction de l'examen de Chimie Quantique II

3^{ème} année LMD

2022-2023

2- Diagramme d'énergie

$$\underline{\alpha - 1,35 \beta}$$

$$\underline{\alpha - 0,35 \beta}$$

$$\alpha + \beta$$

$$\alpha + 1,88 \beta \quad (0,5 \text{ pts})$$

$$E_T^\pi = \sum v_k e_k \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$E_T^\pi = 2 (\alpha + 1,88\beta) + 2 (\alpha + \beta) = 4 \alpha + 5,76\beta \quad (0,5 \text{ pts})$$

3- L'énergie de la 1^{ère} transition

$$|\Delta E_{1 \rightarrow m}| = |e_m - e_1| \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$|\Delta E_{2 \rightarrow 3}| = |e_3 - e_2| = |(\alpha - 0,35\beta) - (\alpha - \beta)| \\ = |1 - 0,35\beta| \quad (0,25 \text{ pts})$$

Le potentiel d'ionisation

$$I = -e_1 \quad (0,25 \text{ pts}) \implies I = -(\alpha + \beta) \quad (0,25 \text{ pts})$$

4- Déterminer les expressions analytiques des OMs.

$$\Psi_1 = 0,23 \rho_1 + 0,58 \rho_2 + 0,66 \rho_3 + 0,43 \rho_4 \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$\Psi_2 = 0,43 \rho_1 + 0,58 \rho_2 - 0,23 \rho_3 - 0,66 \rho_4 \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$\Psi_3 = 0,58 \rho_1 - 0,58 \rho_3 + 0,58 \rho_4 \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$\Psi_4 = 0,66 \rho_1 - 0,58 \rho_2 + 0,43 \rho_3 - 0,23 \rho_4 \quad (0,25 \text{ pts})$$

5- Les charges totales q_r portées par les C-sp²

$$q_r = \sum v_k C_{kr}^2 \quad (0,5 \text{ pts})$$

$$q_1 = 0,475 \quad (0,25 \text{ pts}) ; q_2 = 1,345 \quad (0,25 \text{ pts}) ; q_3 = 0,97 \quad (0,25 \text{ pts}) ; q_4 = 1,241 \quad (0,25 \text{ pts})$$

6- L'ordre de liaison p_{12}

$$p_{rs} = \sum v_k C_{kr} C_{ks} \quad (0,25 \text{ pts})$$

$$p_{12} = 2 C_{11} C_{12} + 2 C_{21} C_{22}$$

$$p_{12} = 0,765 \quad (0,5 \text{ pts})$$

Système Exercice n° 2

3) $\bar{M}_n = \sum_{i=1}^n \frac{N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$
calculons N_i

$N_i = \frac{m_i}{M_i} \Rightarrow$

$N_{i, mol}$	0,001	0,001	0,004	0,0003	8×10^{-5}
N_i	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	3×10^{-4}	8×10^{-5}

1,25

$\bar{M}_n = \sum \frac{N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{(10^{-3} \times 5000) + (10^{-3} \times 10000) + (10^{-3} \times 25000) + (3 \times 10^{-4} \times 50000) + (8 \times 10^{-5} \times 100000)}{10^{-3} + 10^{-3} + 10^{-3} + 3 \times 10^{-4} + 8 \times 10^{-5}}$

0,15

$\bar{M}_n = 18639 \text{ g/mol}$ 0,00338

$\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i = \left(\frac{5}{63} \times 5000\right) + \left(\frac{10}{63} \times 10000\right) + \left(\frac{25}{63} \times 25000\right) + \left(\frac{15}{63} \times 50000\right) + \left(\frac{8}{63} \times 100000\right)$
avec $w_i = \frac{m_i}{m_T}$

0,5

$\bar{M}_w = 36507 \text{ g/mol}$

Indice de polydispersité I_p :

$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{36507}{18639} = 1,95$

4) Le degré de polymérisation : D_p définit la longueur d'une chaîne polymérique (c'est le nombre d'unités monomériques constituant de cette chaîne)...

$\bar{D}_p = \frac{\bar{M}_n}{m_0} = \frac{18639}{44} = 423$