

## Exercices

### Chapitre 1 - Le modèle quantique de l'atome

 **Exercice n° 1.1** – Séparation des parties radiale et angulaire de la fonction d'onde.

Montrer que la séparation de la fonction d'onde en une partie angulaire et une partie radiale ( $\Psi(\vec{r}) = R(r) \times Y(\theta, \phi)$ ) conduit à l'égalité de deux fonctions de variables différentes.


On utilisera pour Hamiltonien :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

– Données –

Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \quad (2)$$

 **Exercice n° 1.2** – Rayon de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.

1. Montrer que la densité radiale  $P_r$ , définie comme la probabilité de présence d'un électron dans un rayon compris entre  $r$  et  $r + dr$ , vaut  $R^2 r^2$ .
2. Déterminer le rayon de l'orbitale 1s de l'hydrogène.
3. Déterminer le rayon moyen de l'orbitale 1s de l'hydrogène.

– Données –

Partie radiale pour l'orbitale 1s :

$$R(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}, \quad \rho = \frac{2Z}{a_0} r \quad (3)$$

 **Exercice n° 1.3** – Représentation d'une orbitale 2p.

Considérons une orbitale 2p dont l'harmonique sphérique s'exprime :

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (4)$$

1. Montrer que  $Y(\theta, \phi)$  est une fonction angulaire normalisée.
2. Analyser les propriétés de symétrie de la fonction  $Y(\theta, \phi)$ . S'agit-il de l'harmonique sphérique de l'orbitale  $2p_x$ ,  $2p_y$  ou  $2p_z$  ?

– Données –

On définit les angles  $\theta$  et  $\phi$  comme les angles indiquant les coordonnées sphériques d'un point dans le plan  $Oxy$  et dans le plan  $Oyz$  respectivement.

 **Exercice n° 1.4 – Ecrantage de Slater**

1. Ecrire la configuration électronique de l'azote ( $Z = 7$ ) et du nickel ( $Z = 28$ ). Indiquer quels sont leurs électrons de valence.
2. Quels sont les électrons qui écrantent les électrons de valence de l'azote. Indiquer leur contribution à la constante d'écran  $\sigma$ .
3. En déduire la charge effective ressentie par les électrons de valence de l'azote.
4. (\*) En utilisant la même démarche, déterminer la charge effective ressentie par les électrons de valence du nickel.

 **Exercice n° 1.5 – Comparaison du chlore et de l'aluminium dans le modèle de Slater**

Dans le modèle de Slater, la partie radiale de la fonction d'onde s'exprime :

$$R_{n,l}(r) = N \left( \frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp \left( -\frac{Z^* r}{na_0} \right) \quad (5)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal,  $a_0 = 52,9$  pm le rayon de Bohr et  $N$  le coefficient de normalisation.

Numéros atomiques du chlore  $Z = 17$  et de l'aluminium  $Z = 13$ .

1. Montrer que le rayon orbitalaire associé à un électron décrit par la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  est égal à :

$$\rho = a_0 \frac{n^2}{Z^*} \quad (6)$$

2. Etablir les configurations électroniques des atomes de chlore et d'aluminium dans leurs états fondamentaux.
3. Calculer les charges effectives ressenties par les électrons de valence de ces deux atomes à l'aide du modèle de Slater.
4. Calculer le rayon orbitalaire (en pm) des électrons de valence de Cl et Al.
5. Calculer l'énergie (en eV) des orbitales atomiques de valence de Cl et Al. Justifier le résultat obtenu en comparant leurs électronégativités.

– Données –

Type d'électron considéré	Voisin du même type	Voisin de même $n$ mais de type inférieur	Voisin $n - 1$	Voisin $\leq n - 2$
$1s$	0,30	-	-	-
$ns$ ou $np$	0,35	-	0,85	1
$nd$ ou $nf$	0,35	1	1	1

**Tableau 1** – Table de Slater.

## Chapitre 2 - Théorie des orbitales moléculaires

### Exercice n° 2.1 – Longueurs de liaison de composés oxygénés.

1. A l'aide de la théorie de Lewis, commenter les valeurs des distances oxygène-oxygène dans les composés suivants :

Composé	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Longueur O–O [pm]	121	126	132	149

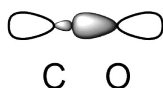
2. Commenter les résultats pour O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>2-</sup> à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires.

### Exercice n° 2.2 – Le dichlore.

Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires du dichlore, par analogie avec celui du dioxygène. On veillera à dessiner les orbitales moléculaires. Quelle est la configuration électronique de Cl<sub>2</sub>.

### Exercice n° 2.3 – Le monoxyde de carbone.

- Indiquer la formule de Lewis du monoxyde de carbone. De quelle molécule diatomique homonucléaire est-il isoélectronique ?
- Déterminer le diagramme d'orbitales moléculaires de CO en plaçant la molécule selon l'axe Oz.
- En réalité, l'orbitale la plus haute occupée a cette allure :



Pourquoi ?

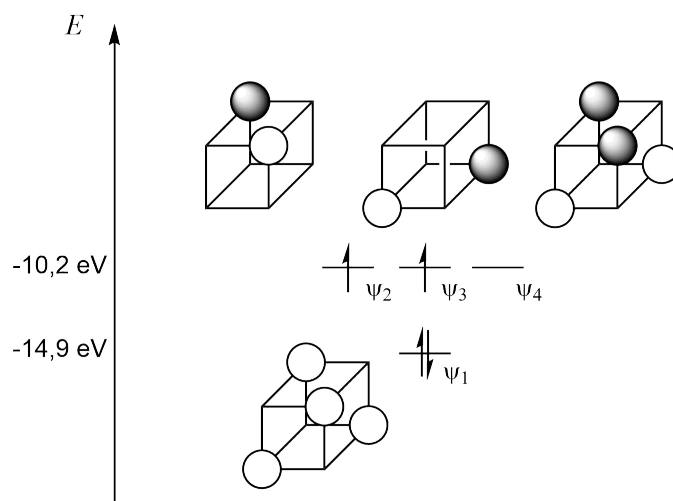
– Données –

**Energie des orbitales de valence du carbone :**  $E(2s) = -19,4 \text{ eV}$ ,  $E(2p) = -10,7 \text{ eV}$ .

**Energie des orbitales de valence de l'oxygène :**  $E(2s) = -32,4 \text{ eV}$ ,  $E(2p) = -15,9 \text{ eV}$ .

### Exercice n° 2.4 – Le méthane.

- A partir des orbitales du fragment H<sub>2</sub>, établir le diagramme orbitalaire du fragment H<sub>4</sub> en géométrie carrée. Montrer que le niveau médian d'énergie est dégénéré.
- D'après le modèle VSEPR, la molécule de méthane est un tétraèdre. Il faut donc plutôt utiliser comme fragment H<sub>4</sub> tétraédrique. Le diagramme d'OM correspondant est représenté figure 1. Commenter l'évolution du diagramme d'orbitales moléculaires de H<sub>4</sub> lorsque l'on passe de la géométrie carrée à la géométrie tétraédrique. Montrer que le niveau d'énergie supérieur est triplement dégénéré.

Figure 1 – Diagramme d'OM de  $H_4$  tétraédrique.

3. En déduire le diagramme énergétique de la molécule de méthane  $CH_4$ .
4. Quelle est la configuration électronique du méthane ?

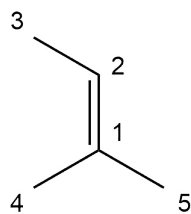
– Données –

**Energie des orbitales de valence du carbone :**  $E(2s) = -19,4 \text{ eV}$ ,  $E(2p) = -10,7 \text{ eV}$ .

 **Exercice n° 2.5** – Addition électrophile sur un alcène.

Traité par ICl, le 2-méthylbut-2-ène conduit à un dérivé dihalogéné.

La HO de cet alcène a pour énergie  $-1,5 \text{ eV}$  et pour coefficients atomiques :



Atome n°	1	2	3	4	5
Coefficient	0,56	0,66	-0,31	-0,27	-0,27

1. Si l'on considère la HO de l'alcène, quelle doit être sa réactivité ? Déterminer sur quel atome a lieu l'addition électrophile.
2. Les HO de l'éthène et du propène ont pour énergies respectives  $-10,6 \text{ eV}$  et  $-9,5 \text{ eV}$ . Comparer la vitesse d'addition sur ces trois alcènes.
3. Donner la structure de Lewis du chlorure d'iode. Quelle est sa polarité ?
4. Par analogie avec le dichlore, représenter les orbitales frontalières de ICl. Ces orbitales sont-elles symétriques ?
5. Quel halogène se fixe en premier sur l'alcène ?

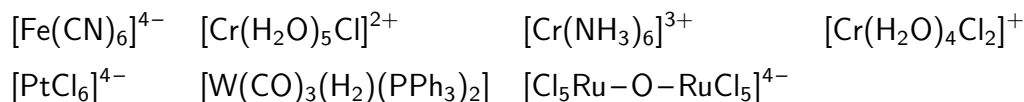
## Chapitre 3 - Vision orbitale des complexes

### Exercice n° 3.1 – Orbitales du fragment $L_6$

Construire les orbitales du fragment  $H_6$  à partir des fragments  $H_2$  et  $H_4$  plan carré.

### Exercice n° 3.2 – Etude de complexes de métaux de transition

Déterminer le degré d'oxydation des métaux et le nombre d'électrons de valence dans les complexes suivants :



– Données –

Élément	Cr	Fe	Ru	W	Pt
Numéro atomique	24	26	44	74	78

### Exercice n° 3.3 – Déformation du complexe octaédrique $[\text{CuL}_6]^{2+}$


Le complexe  $[\text{CuL}_6]^{2+}$  a une structure déformée par rapport à l'octaèdre : les liaisons  $\text{Cu}-\text{L}$  sont allongées selon l'axe  $z$  et raccourcies dans le plan  $Oxy$ .

- Rappeler l'éclatement des niveaux dans un octaèdre parfait.
- Quelle est la conséquence de l'allongement des liaisons sur les orbitales du bloc  $d$  ?
- Montrer que la déformation est stabilisante pour le complexe  $[\text{CuL}_6]^{2+}$ .
- Que peut-on prévoir pour les complexes à haut spin  $[\text{CrL}_6]^{2+}$  et  $[\text{MnL}_6]^{2+}$  ? Le complexe  $[\text{CoL}_6]^{2+}$  bas spin a-t-il une géométrie régulière ou distordue ?

### Exercice n° 3.4 – Propriétés optiques de complexes de manganèse

On admet qu'une transition  $d \rightarrow d$  s'effectue en conservant le spin de l'électron promu.

- Pour quelle raison n'existe-t-il pas de transition  $d \rightarrow d$  dans le complexe  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ?
- Elles sont en revanche observées dans le complexe  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Interpréter la différence entre les deux complexes.

 **Exercice n° 3.5 – Propriétés complexantes du monoxyde d'azote**

1. Etablir le diagramme d'orbitales moléculaires de NO en utilisant la méthode CLOA ( $Oz$  : axe de la liaison). Les seules orbitales atomiques retenues dans les combinaisons linéaires sont des orbitales atomiques correspondant aux électrons de valence (et celles de même nombre quantique  $n$ ) conduisant à un recouvrement non nul. Comme le recouvrement entre orbitales atomiques  $s$  et  $p$  n'est pas négligeable, les orbitales de type  $\pi$  dégénérées liantes sont les orbitales  $\phi_3$  et  $\phi_4$  et les antiliantes  $\phi_6$  et  $\phi_7$ .
2. Donner la configuration électronique fondamentale du monoxyde d'azote.
3. Calculer l'indice de liaison de NO. Comment évolue la longueur de liaison N–O quand on passe de l'ion  $\text{NO}^+$  à la molécule NO puis à l'ion  $\text{NO}^-$  ? Justifier.

Le monoxyde d'azote forme des complexes stables avec le ruthénium.

4. Préciser la configuration électronique du ruthénium ( $Z = 44$ ) dans son état fondamental.
5. Le ruthénium forme avec la pyridine (notée  $py$ ) et l'ion chlorure un complexe de formule  $[\text{Ru}(py)_4\text{Cl}_2]$ . Donner le degré d'oxydation du ruthénium dans le complexe.

Quelques opérations conduisent ensuite à la formation du complexe  $[\text{Ru}(py)_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$  dans lequel le ligand NO remplace l'un des ligands chlorure. Une analyse par spectroscopie de rayons X montre que l'unité Ru–N–O est pratiquement linéaire, l'atome de ruthénium est lié au ligand par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

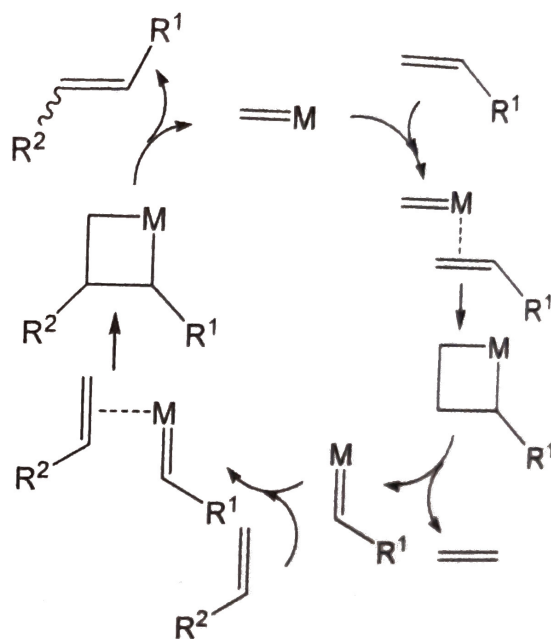
6. Proposer une structure de Lewis pour l'unité Ru–N–O rendant compte de cette géométrie d'après le modèle VSEPR. L'unité NO est chargée dans cet édifice.

La formation de la liaison Ru–NO peut s'expliquer par la méthode des orbitales moléculaires. Le modèle retient, pour le monoxyde d'azote, les orbitales correspondant aux deux derniers niveaux d'énergie occupés (un total de trois OM). On conserve pour le ruthénium les orbitales  $d$  correspondant aux électrons de valence. La liaison Ru–NO est orientée selon l'axe  $Oz$ .

7. Quelles sont les orbitales  $d$  conduisant à un recouvrement non nul avec chacune des orbitales retenues sur le ligand NO ?
8. Proposer un diagramme d'OM simplifié pour l'entité Ru–NO. Procéder au remplissage des niveaux d'énergie de l'édifice Ru–NO. On indique que le niveau d'énergie des orbitales  $d$  est situé entre les deux niveaux d'énergie considérés pour NO. Quel type de transfert d'électrons observe-t-on ?

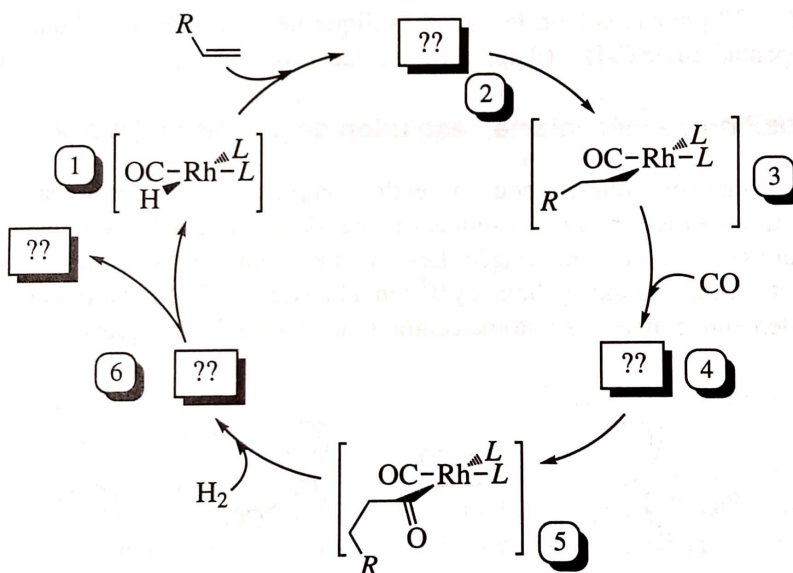
 **Exercice n° 3.6 – Métathèse des alcènes**

Déterminer l'équation-bilan de la réaction associée au cycle catalytique suivant :



**Exercice n° 3.7 – Procédé oxo : hydroformylation des alcènes**

Pour réaliser le procédé oxo, on utilise le catalyseur [RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Le cycle catalytique est donné avec des trous :



1. Quelles conditions sont nécessaires pour qu'un complexe métallique puisse être un catalyseur ?
2. Compléter le cycle catalytique (structures des intermédiaires 2, 4 et 6, et du produit libéré).
3. Indiquer pour chaque étape le nombre d'électrons de valence du complexe et le degré d'oxydation du métal.
4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction étudiée.
5. Proposer un nom pour chaque étape du cycle catalytique.



