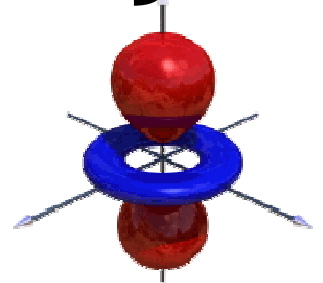


# ATOMES ET MOLÉCULES (MODÈLE QUANTIQUE)



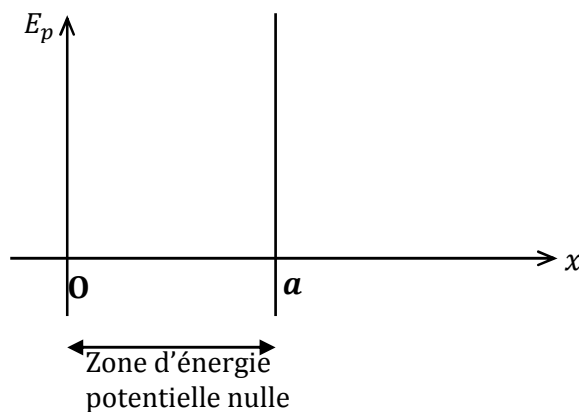
## EXERCICES

---

### Chapitre 1

#### 1 LE Puits DE POTENTIEL INFINI À UNE DIMENSION

On considère une particule de masse  $m$  située sur un axe  $(Ox)$ , telle que son énergie potentielle est nulle sur le segment  $[0; a[$  et infinie partout ailleurs. La particule est donc astreinte à se trouver sur le segment  $[0; a[$ .



En physique classique, la particule peut prendre n'importe quelle valeur d'énergie cinétique, donc d'énergie totale, positive ou nulle. On peut penser à une balle qui se déplace sans frottement entre 0 et  $a$ , en rebondissant aux extrémités sans perte d'énergie (choc élastique). Si son énergie est nulle, la balle est immobile.

En approche quantique, on décrit la particule par sa fonction d'onde  $\Psi(x)$ .

La densité de probabilité de présence de la particule est notée  $\rho(x) = \overline{\Psi(x)\Psi(x)}$ .

La particule doit obéir aux deux conditions suivantes :

(1) Condition de normalisation : la probabilité de trouver la particule entre 0 et  $a$  est de 1.

$$P = \int_0^a \rho(x) dx = 1$$

(2) La densité de probabilité de présence de la particule hors du segment  $[0; a[$  est nulle, ce qui implique que la fonction d'onde  $\Psi$  y est également nulle.

Comme  $\Psi$  est **continue**, on a en particulier :  $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$  (conditions aux limites).

En physique quantique, les particules possédant une énergie déterminée  $E$  vérifient une équation fondamentale, l'équation de Schrödinger, dont la formulation spatiale est la suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_p\Psi = E\Psi$$

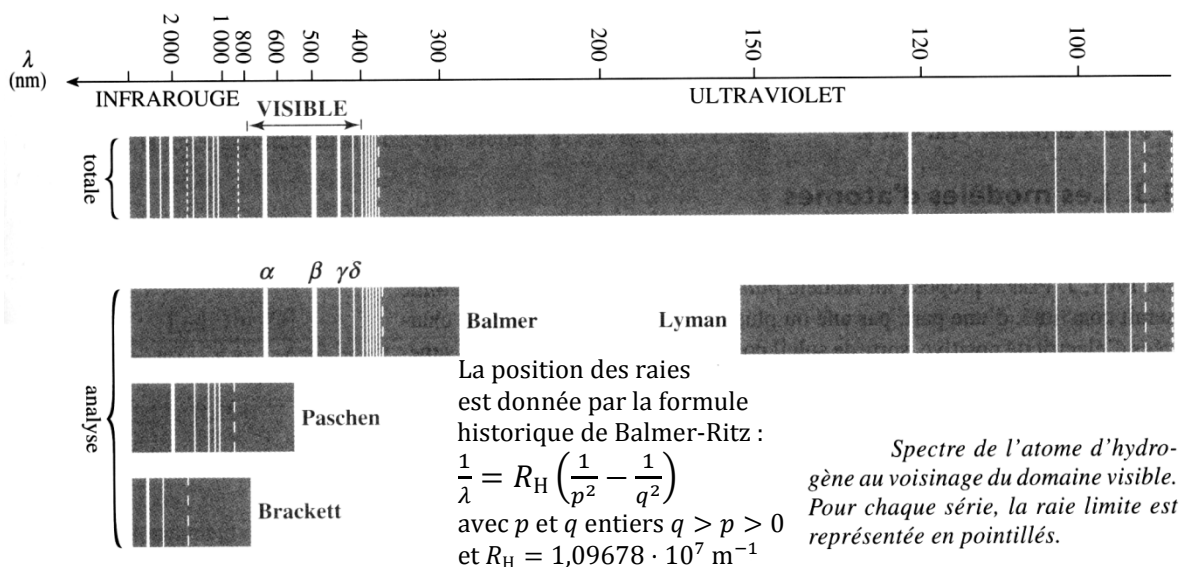
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  est la constante de Planck réduite et  $\Delta$  représente l'opérateur laplacien. À une seule dimension :

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2}$$

On demande dans cet exercice de résoudre l'équation de Schrödinger pour le problème du puits infini à une dimension. On sera amené à discerner les cas où l'énergie totale est nulle, négative ou positive. Montrer que seul ce dernier cas conduit à des solutions physiquement acceptables, à condition que l'énergie prenne des valeurs discrètes : **l'énergie est quantifiée.**

## Chapitre 2

### 2 SPECTROSCOPIE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE ET DES IONS HYDROGÉNOÏDES



Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène fait apparaître une multitude de raies, comme indiqué ci-dessus (ligne « totale »).

- 1) Décrire un dispositif expérimental permettant d'observer ce spectre.
- 2) Quel résultat fondamental est révélé par l'existence de ce spectre de raies plutôt que d'un spectre continu ?
- 3) Expliquer sur un schéma le processus conduisant à une raie d'émission ; rappeler la relation entre la longueur d'onde de la raie et l'énergie des niveaux mis en jeu.
- 4) Pourquoi les raies du spectre ne sont-elles pas infiniment fines ?
- 5) En utilisant une raie bien choisie du spectre ci-dessus dont on relèvera soigneusement la longueur d'onde, calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, en joules et en électronvolts.
- 6) Retrouver la formule de Balmer-Ritz et la valeur de la constante de Rydberg.

Une analyse minutieuse du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène montre que ce dernier peut être résolu en différentes séries de raies, qui s'organisent de manière similaire : une raie de base, puis une succession de raies vers les courtes longueurs d'onde, de plus en plus rapprochées vers une raie limite. Quatre séries de raies ont été représentées sur le spectre ci-dessus (partie « analyse »). Elles portent le nom du physicien qui les a observées le premier.

- 7) Dire pourquoi la série de Balmer a été historiquement la première à être observée.
- 8) Qu'ont en commun les différentes raies d'une série ? Expliquer la structure en raies de plus en plus resserrées de chaque série.

- 9) Calculer les longueurs d'onde des quatre raies visibles de la série de Balmer, notées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  et vérifier sur le spectre.
- 10) Pourquoi dit-on que l'ion  $\text{He}^+$  est un ion hydrogénoïde ? Pourquoi le spectre de l'ion  $\text{He}^+$  est-il organisé en séries de raies de la même manière que le spectre de l'atome d'hydrogène ? Calculer, pour l'ion  $\text{He}^+$ , les longueurs d'onde limites de la série de Pickering (niveau d'arrivée  $p = 3$ ).

Données numériques :                    Constante de Planck :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;  
     Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ;  
     Charge élémentaire :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

### 3 ÉTUDE DE L'ORBITALE ATOMIQUE 1S D'UN ATOME HYDROGÉNOÏDE

Dans un atome hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$ , la fonction 1s a pour expression :

$$\Psi_{1s} = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \times \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- 1) Exprimer la densité de probabilité de présence  $\rho$  de l'électron décrit par cette fonction.
- 2) Quelles sont les propriétés de symétrie de cette orbitale atomique ? Donner l'allure de la fonction  $\rho = f(r)$  et dessiner quelques surfaces d'isodensité de probabilité de présence.
- 3) Montrer que le rayon de l'orbitale 1s est égal à  $\frac{a_0}{Z}$ .
- 4) Montrer que la fonction 1s d'un atome hydrogénoïde est normalisée. On pourra utiliser le résultat suivant pour  $K$  une constante réelle quelconque :
 
$$\int_0^{+\infty} x^2 \exp(-Kx) dx = 2/K^3$$
- 5) Quelle est la probabilité de présence de l'électron dans l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène entre  $r = \frac{a_0}{2}$  et  $r = 5a_0$  ?
- 6) Trouver la partie radiale  $R$  et la partie angulaire  $Y$  de la fonction 1s.

### 4 L'ORBITALE $2p_z$ DE L'HYDROGÈNE

- 1) L'orbitale  $2p_z$  de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-\frac{5}{2}} \times r \times \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \times \cos \theta \quad (1)$$

- a) Commenter l'influence des coordonnées  $\theta$  et  $\phi$  pour cette orbitale. Quelles sont ses propriétés de symétrie ?
- b) Calculer l'expression complète de la partie angulaire  $Y$  de  $\Psi_{2p_z}$ .
- c) En déduire l'expression de la partie radiale  $R$ . Comparer les résultats trouvés pour  $Y$  et  $R$  avec les expressions données dans le document « expression mathématique des OA ».
- 2) Exprimer la densité électronique  $\rho(r, \theta)$  de l'orbitale  $2p_z$  le long de l'axe (Oz). Tracer la courbe correspondante et préciser la valeur  $r_{max}$  correspondant au maximum de densité de probabilité de présence de l'électron dans cette direction.
- 3) La densité électronique  $\rho(r, \theta)$  en un point quelconque de l'espace peut s'exprimer en fonction de la densité  $\rho(r, 0)$  correspondant à la même distance  $r$  de l'origine.
  - a) Écrire la relation liant  $\rho(r, \theta)$  et  $\rho(r, 0)$ .
  - b) Tracer les courbes  $\rho(r, \theta)$  pour  $\theta = 0, 30, 45, 60$  et  $90^\circ$ .
  - c) Représenter la section des surfaces d'isodensité électronique par le plan ( $xOz$ ).

## 5 ÉTUDE D'UNE O.A. 3d DE L'HYDROGÈNE

L'expression analytique d'une des orbitales 3d de l'atome d'hydrogène, l'orbitale  $3d_{z^2}$ , en coordonnées sphériques est la suivante :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \left( \frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-\frac{7}{2}} \times r^2 \times e^{-\frac{r}{3a_0}} \right) \times \left( \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \times (3 \cos^2 \theta - 1) \right)$$

- 1) Quelle est la valeur du nombre quantique secondaire  $\ell$  pour une orbitale  $d$  ?  
En déduire les valeurs possibles de  $m_\ell$ , nombre quantique magnétique, et le nombre d'orbitales  $d$ .
- 2) Étude de la partie radiale de la fonction  $\Psi$  définie ci-dessus :
  - Qu'appelle-t-on partie radiale de cette fonction d'onde ? On la notera  $R$ .
  - Qu'appelle-t-on densité radiale de probabilité de présence ? On la notera  $D$ .
  - Donner l'allure des courbes  $R = f(r)$  et  $D = g(r)$ .On posera  $\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-\frac{7}{2}} = K$ .
  - Commenter les courbes obtenues.
- 3) Quelle est l'expression de la partie radiale (déduite de  $R$  ci-dessus) des autres orbitales 3d de l'atome d'hydrogène ?
- 4) Étudier les propriétés de symétries de l'orbitale  $3d_{z^2}$ .

## 6 RAYON DES ORBITALES HYDROGÉNOÏDES DE SLATER

- 1) Rappeler la définition du numéro atomique effectif  $Z^*$  dans le modèle de Slater.
- 2) Les orbitales hydrogénoïdes de Slater ont pour expression :
$$R_{n,\ell}(r) = A \cdot \left( \frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \cdot \exp\left(-\frac{Z^* r}{n^* a_0}\right)$$
pour la partie radiale (où  $A$  est une constante de normalisation et  $a_0 = 0,0529$  nm est le rayon de Bohr) ; les parties angulaires sont les mêmes que celles de l'atome d'hydrogène (voir document sur les expressions des OA). Retrouver la formule du rayon d'une orbitale de Slater.
- 3) Appliquer le résultat précédent pour estimer les rayons des atomes d'azote, d'oxygène, de fluor, de chlore, de brome. Les constantes nécessaires seront lues dans les documents sur la méthode de Slater (*Remarque : vous devez connaître la position de tous ces éléments dans le tableau périodique, donc retrouver rapidement leur numéro atomique et leur configuration électronique sans consulter de document*).  
Comparer les rayons obtenus ; quels sont les paramètres essentiels interprétant l'évolution des rayons atomiques dans le tableau périodique ?

## 7 ESTIMATION DE QUELQUES ÉNERGIES D'IONISATION

Se reporter aux documents sur la méthode de Slater pour trouver les constantes nécessaires aux calculs demandés.

- 1) Calculer les énergies de première, deuxième et troisième ionisation du magnésium dans le modèle de Slater. On rappelle que le magnésium est un alcalino-terreux de la troisième période du tableau périodique.  
Comparer aux valeurs expérimentales : 7,6 eV ; 15,0 eV ; 80,1 eV.  
En déduire la valence du magnésium ; écrire l'équation chimique de la réaction de combustion du magnésium dans le dioxygène.  
À quelle réaction pourrait-on s'attendre en plaçant le magnésium au contact de l'eau ? Pourquoi n'observe-t-on rien pourtant ?

- 2) Calculer l'énergie d'ionisation  $EI$  et l'affinité électronique  $AE$  de l'atome de chlore. En déduire l'électronégativité du chlore selon Mulliken :  $\chi_{Cl} = (0,38 \text{ eV}^{-1}) \times \frac{EI+AE}{2}$ . Comparer avec la valeur donnée dans les tables :  $\chi_{Cl} = 3,5$ .

## 8 LE SCANDIUM

- 1) Le scandium est le premier élément de la classification à posséder un électron de type  $d$  dans sa configuration électronique à l'état fondamental. En déduire le numéro atomique du scandium.
- 2) Déterminer, en justifiant, la position du scandium dans le tableau périodique des éléments. Le scandium est-il un métal ou un non métal ?
- 3) Soit une configuration électronique du scandium, notée ici  $Sc^*$ , possédant la même configuration électronique de cœur que celle du scandium à l'état fondamental, mais dont tous les électrons de valence occupent les orbitales  $3d$ . Montrer, par la méthode de Slater, que  $Sc^*$  est une configuration électronique excitée du scandium et estimer l'énergie à fournir pour la transition  $Sc \rightarrow Sc^*$ .
- 4) La poudre de scandium est très inflammable. Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion du scandium et déterminer le caractère acide ou basique prévisible de l'oxyde obtenu.

Données :

- Constantes d'écran de Slater :

Électron étudié (niveau $n$ )	Contribution des autres électrons						
	Niveaux $n - 2, n - 3, \dots$	Niveau $n - 1$	Autres électrons du niveau $n$				Niveaux supérieurs
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
ns, np	1,00	0,85		0,35	0	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

- Numéro atomique effectif correspondant à  $n = 4$  :  $n^* = 3,7$
- Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :  $E_H = 13,6 \text{ eV}$

## Chapitre 3

### 9 ORBITALES MOLÉCULAIRES DE $H_2$

L'orbitale moléculaire liante de la molécule de dihydrogène s'exprime sous la forme :

$$\sigma_s = 0,555(1s_1 + 1s_2)$$

- 1) Calculer la valeur de l'intégrale de recouvrement  $S$  entre les orbitales  $1s_1$  et  $1s_2$ .
- 2) En déduire l'expression analytique de l'orbitale antiliante  $\sigma_s^*$ .
- 3) L'énergie de dissociation de la molécule de dihydrogène est  $D_{HH} = 431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer, en électronvolts, la valeur de l'intégrale d'échange  $\beta_{12}$  des électrons dans cette molécule. On supposera que l'intégrale de Coulomb  $\alpha$  est peu différente de l'énergie du niveau  $1s_H$  de l'atome d'hydrogène :  $\alpha \approx -13,6 \text{ eV}$ .
- 4) L'ion diatomique  $H_2^+$  se caractérise par une stabilisation d'énergie de  $-255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Déterminer, dans l'hypothèse où l'intégrale d'échange  $\beta_{12}$  reste invariante, la valeur de l'intégrale de recouvrement  $S'$  entre les orbitales  $1s_1$  et  $1s_2$ .

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

## 10 DIAGRAMME D'OM DE MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES

- Donner les OM de la molécule de dichlore. Quelle est sa configuration électronique fondamentale ?  
L'ionisation de  $\text{Cl}_2$  ( $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^+ + e^-$ ) conduit à un raccourcissement de la distance interatomique (199 pm  $\rightarrow$  189 pm). Interpréter ce résultat.  
Quelle est la première configuration excitée de  $\text{Cl}_2$  ? Expliquer pourquoi le passage de la configuration fondamentale à la première configuration excitée s'accompagne d'un allongement de la liaison (199 pm  $\rightarrow$  247 pm).
- Des calculs récents sur la molécule  $\text{S}_2$  et ses ions ont conduit aux résultats suivants pour la distance interatomique S – S :

	$\text{S}_2^{2+}$	$\text{S}_2^+$	$\text{S}_2$	$\text{S}_2^-$	$\text{S}_2^{2-}$
$R_e/\text{pm}$	172	179	188	200	220

Interpréter l'évolution de la distance d'équilibre.

- Rappeler la diagramme d'OM de  $\text{Ne}_2$ . Cette molécule est-elle stable ? Justifier la stabilité de  $\text{Ne}_2^+$  (énergie de liaison égale à  $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- Expliquer pourquoi l'énergie d'ionisation de  $\text{Cl}_2$  (11,5 eV) est plus faible que celle de Cl (13,0 eV).  
L'énergie d'ionisation de  $\text{O}_2$  est-elle plus grande ou plus petite que celle de O ?  
L'énergie d'ionisation de  $\text{C}_2$  est-elle plus grande ou plus petite que celle de C ?

## 11 OM DE MOLÉCULES DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES

- Les OM calculées pour l'ion  $\text{HeH}^+$  ont pour expression :

$$1\sigma = 0,877(1s_{\text{He}}) + 0,202(1s_{\text{H}})$$

$$2\sigma = 0,798(1s_{\text{He}}) - 1,168(1s_{\text{H}})$$

- Justifier la taille relative des coefficients dans chaque OM.
  - Sachant que ces OM sont normalisées, calculer le recouvrement entre les OA  $1s_{\text{He}}$  et  $1s_{\text{H}}$ .
  - Vérifier que les OM  $1\sigma$  et  $2\sigma$  sont orthogonales (c'est à dire :  $\langle 1\sigma | 2\sigma \rangle = 0$ ).
- Construction du diagramme d'OM de l'hydruure de lithium
    - Les énergies des OA de l'hydrogène et du lithium ont pour valeurs  $1s_{\text{H}} = -13,6 \text{ eV}$ ,  $1s_{\text{Li}} = -67,3 \text{ eV}$ ,  $2s_{\text{Li}} = -5,4 \text{ eV}$ . Préciser le nombre d'OA à considérer pour chaque atome lors de la construction des OM de LiH. En déduire le nombre et la symétrie des OM formées.
    - L'un des deux coefficients numériques  $c_{ij}$  de la fonction liante  $\phi_+$  qui décrit l'interaction entre  $2s_{\text{Li}}$  et  $1s_{\text{H}}$  est  $a_1 = 0,333$ .
      - Déterminer l'autre coefficient  $a_2$ , l'intégrale de recouvrement entre les OA  $1s_{\text{H}}$  et  $2s_{\text{Li}}$  étant évaluée à  $S = 0,463$ .
      - Écrire l'expression analytique de cette fonction  $\phi_+$ .
      - Établir ensuite, après avoir calculé ses coefficients  $b_1$  et  $b_2$ , l'expression de la fonction antiliante  $\phi_-$ .
 On rappelle que  $\phi_+$  et  $\phi_-$  sont orthogonales.
  - Pour l'espèce C – H, on donne ci-dessous les coefficients des OA dans les diverses OM, celles-ci étant classées par ordre croissant d'énergie :

↓OM	OA→	$1s_{\text{H}}$	$2s_{\text{C}}$	$2p_{x\text{C}}$	$2p_{y\text{C}}$	$2p_{z\text{C}}$
$1\sigma$		0,29	0,72	0	0	0,28

$2\sigma$	-0,29	0,62	0	0	-0,71
$\pi_x$	0	0	1	0	0
$\pi_y$	0	0	0	1	0
$3\sigma$	1,56	-0,96	0	0	-1,08

La liaison C – H est dirigée selon l'axe (Oz).

- Tracer le diagramme énergétique d'OM. Donner la configuration électronique de l'état fondamental.
  - Représenter schématiquement les OM.
  - Donner la structure de Lewis de cette molécule et comparer avec les conclusions du diagramme d'OM.
  - Pourquoi dit-on que CH est un « radical  $\pi$  » ?
  - Lorsqu'on ionise ce radical, la longueur de liaison reste pratiquement inchangée (112 pm  $\rightarrow$  113 pm). Expliquer ce phénomène.
  - Prévoir l'allure du spectre ESCA de CH.
- 4) Le monoxyde de carbone CO
- Construire le diagramme d'OM du monoxyde de carbone CO.
  - Le moment dipolaire observé pour cette molécule est de 0,1 D, et il est orienté du carbone vers l'oxygène. Comment peut-on interpréter l'orientation et la valeur très faible du moment dipolaire ?
  - À partir d'une analyse semblable, expliquer pourquoi le moment dipolaire de CS est beaucoup plus grand (1,96 D), et en préciser le sens.
  - Au début du siècle, lors de la synthèse du gaz synthétique (charbon + eau  $\xrightarrow{\Delta}$  CO + H<sub>2</sub>) dans des réacteurs en nickel, on s'est aperçu de la formation d'un complexe sur les parois des réacteurs : le nickel carbonyle [Ni(CO)<sub>4</sub>].  
Préciser par quel atome le monoxyde de carbone est coordonné au nickel.  
Comment peut-on justifier la stœchiométrie de ce complexe ?  
Quelle stœchiométrie peut-on prévoir pour le fer carbonyle et le chrome carbonyle ?

## PROBLÈME

### DIAGRAMME D'OM DU SYSTÈME $\pi$ DE L'OZONE

- Écrire une structure de Lewis de l'ozone O<sub>3</sub>.  
Expérimentalement, on constate que les deux liaisons O – O ont la même longueur. Que peut-on en déduire sur l'écriture de Lewis précédente ?  
Prévoir la géométrie de la molécule d'ozone à l'aide de la théorie VSEPR. On appellera  $\mathcal{P}$  le plan de la molécule, et ( $z'z$ ) la direction perpendiculaire à  $\mathcal{P}$ .

L'étude structurale de la molécule d'ozone a confirmé l'existence des deux liaisons  $\pi$  prévues par le modèle de Lewis. Dans la théorie des orbitales moléculaires, les fonctions d'onde normées qui décrivent le système  $\pi$  à quatre électrons s'écrivent :

$$\phi = c_1 a_1 + c_2 a_2 + c_3 a_3 \quad (1)$$

...où les O.A.  $a_i$  sont des constantes et les coefficients  $c_i$  des variables à déterminer afin que l'énergie  $E$  de la fonction d'onde constitue une valeur propre de l'équation de Schrödinger du système. L'indice  $i$  désigne chaque atome d'oxygène, l'atome central portant le numéro 2.

- Parmi les O.A. de valence de chaque atome d'oxygène  $i$ , quelle est l'orbitale  $a_i$  intervenant dans le recouvrement  $\pi$  ? Quelle est la symétrie de cette O.A. par rapport au plan  $\mathcal{P}$  ?

- 3) L'expression  $\langle a_i | a_j \rangle$  conduit à l'intégrale de recouvrement  $S_{ij}$  des deux O.A. ( $S_{ij} = 1$  si  $i = j$ ). Les expressions  $\langle a_i | \mathcal{H} | a_j \rangle$  caractérisent les intégrales coulombiennes  $\alpha_i$  (pour  $i = j$ ) et d'échange  $\beta_{ij} = \beta_{ji}$  (pour  $i \neq j$ ).

Démontrer l'expression suivante, puis la développer, en tenant compte des conventions précédentes :

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = E \langle \phi | \phi \rangle \quad (2)$$

- 4) La méthode de Hückel repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :  $S_{ij} = 0$  pour  $i \neq j$  ;  $\alpha_i = \alpha$  quel que soit  $i$  ;  $\beta_{ij} = \beta$  si  $i$  et  $j$  désignent des atomes voisins et  $\beta_{ij} = 0$  dans le cas contraire.

a) Simplifier l'expression établie à la question 1). L'exprimer sous la forme :

$$f(c_1, c_2, c_3, E) = 0 \quad (3)$$

b) Les valeurs des coefficients  $c_i$  sont choisies pour minimiser l'énergie :  $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ .

Écrire, en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ , les trois expressions  $g(c_1, c_2, c_3, E) = 0$  découlant de ce choix, en différenciant l'expression (3) par rapport à chacun des coefficients. Le système obtenu est appelé le *système d'équations séculaires* du système  $\pi$  de la molécule d'ozone.

c) Le système précédent admet des solutions non triviales (autres que  $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ ) lorsque son déterminant (appelé *déterminant séculaire*) est nul.

La résolution de la condition de nullité du déterminant séculaire aboutit aux valeurs propres  $E_i$  ( $E_1 < E_2 < E_3$ ) de l'énergie des orbitales moléculaires  $\phi_i$  de l'ozone.

Exprimer les niveaux d'énergie de l'ozone en fonction des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . Les représenter sur un diagramme d'énergie. En déduire la configuration électronique de l'état fondamental et l'énergie électronique totale du système  $\pi$  en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ .

- 5) Pour chacune des trois valeurs propres de l'énergie, déterminer l'équation analytique de l'orbitale moléculaire correspondante, en résolvant le système d'équations séculaires. Donner une représentation schématique de chaque O.M, en faisant apparaître la contribution des différentes OA mises en jeu.
- 6) L'indice de liaison  $p_{xy}$ , qui représente la quantité de liaison  $\pi$  existant entre deux atomes consécutifs,  $O^x$  et  $O^y$ , dépend à la fois du nombre d'électrons  $n_i$  qui peuplent l'orbitale moléculaire  $\phi_i$  et des coefficients  $c_{ix}$  et  $c_{iy}$  des orbitales monoatomiques  $a_x$  et  $a_y$  :

$$p_{xy} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ix} c_{iy}$$

Calculer les indices  $p_{xy}$  des liaisons  $\pi$  dans l'ozone et corrélérer ce résultat avec la structure de Lewis et les distances O – O.