Licence Chimie - L2 – Parcours Chimie
Université Paris 7
Année universitaire 2005-2006

Partiel du module « Outils mathématiques pour les chimistes » OT3
Lundi 27 novembre 2005, de 10h30 à 12h15

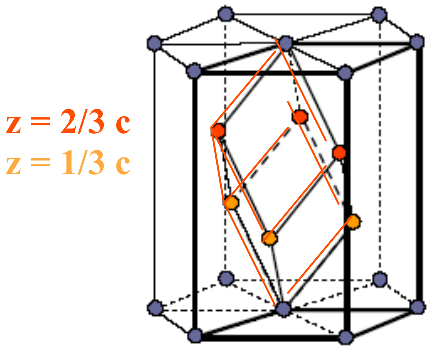
Exercice 1 :

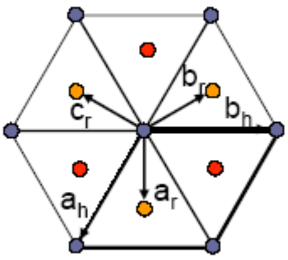
Soit dans l'espace R^3 le vecteur $n = (0, 0, 1)$, le vecteur $w = (1, 2, -1)$ et $v = (a, b, c)$ le vecteur unitaire de même sens et même direction que w. On désigne par A la matrice (relativement à la base canonique de R^3) de la rotation autour de n d'un angle de 90°, et par B la matrice (relativement à la base canonique de R^3) de la rotation autour de v d'un angle de 90°

1- Déterminer la matrice A.
2- Déterminer a, b et c, puis la matrice B, soit directement en rappelant une formule générale, soit par changement de base à partir de A.
3- Déterminer, sans calculs, la matrice B^4.
4- Quelles sont les valeurs propres complexes de A ? de B ?

Exercice 2 :

On considère une maille hexagonale, correspondant à un parallélépipède construit sur trois vecteurs $\mathbf{a_h}$, $\mathbf{b_h}$ et $\mathbf{c_h}$ tels que les modules $a_h = b_h \neq c_h$ et que les angles entre ceux-ci sont droits sauf l'angle défini par les vecteurs $\mathbf{a_h}$ et $\mathbf{b_h}$ qui lui vaut 120°. On inscrit dans cette maille, une maille rhomboédrique, correspondant à un parallélépipède construit sur les trois vecteurs $\mathbf{a_r}$, $\mathbf{b_r}$ et $\mathbf{c_r}$ tels que les modules de ces trois vecteurs sont égaux et les angles formés entre eux le sont aussi mais restent différents de 90° :





$$\begin{cases} a_h = a_r - b_r \\ b_h = b_r - c_r \\ c_h = a_r + b_r + c_r \end{cases}$$

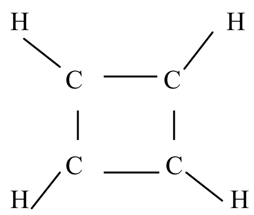
Vue en perspective de la maille hexagonale (traits noirs épais) et la maille rhomboédrique (traits rouges fins)

Projection de ces mailles dans le plan ($\mathbf{a_h}$, $\mathbf{b_h}$)

1- Vérifier que le choix des vecteurs $\mathbf{a_r}$, $\mathbf{b_r}$ et $\mathbf{c_r}$ définit bien une maille rhomboédrique.
2- Déterminer la matrice de passage qui permet d'exprimer les coordonnées d'un atome de la maille rhomboédrique à partir des coordonnées de ce même atome dans la maille hexagonale et réciproquement. Application numérique : quelles sont les coordonnées dans la maille rhomboédrique de l'atome situé à (0,5 ; 0,5; 0) dans la maille hexagonale et les coordonnées dans la maille hexagonale de l'atome situé à (0,33 ; 0,66 ; 0,33) dans la maille rhomboédrique.
3- Comparer le volume de la maille rhomboédrique à celui de la maille hexagonale.

Exercice 3 :

On s'intéresse à la molécule de cyclobutadiène dont le squelette carboné est représenté ci-dessous :



On veut déterminer grâce à la méthode de Hückel les énergies et la forme des orbitales correspondant au système d'électrons π délocalisés sur cette molécule. Pour cela, on écrit le déterminant de Slater où α représente l'intégrale coulombienne pour chaque atome de carbone et β représente l'intégrale de résonance pour deux atomes de carbone adjacents :

$$D = \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

1- Calculer les valeurs de l'énergie E de la molécule (On pourra de manière intermédiaire mettre β en facteur et poser, $u = (\alpha-E)/\beta$, et $x = u^2$).

2- Les vecteurs propres de la matrice de déterminant D s'identifient aux orbitales moléculaires. Chaque vecteur propre s'écrit comme une combinaison linéaire des orbitales ($2p_z$) de chaque atome de carbone. Déterminer l'expression de l'orbitale moléculaire associée à l'énergie la plus faible (sachant que $\alpha > 0$ et $\beta < 0$).

Représenter cette orbitale.