

KHI401 (Atomistique)
Correction du DS du 06 avril 2010

1) Donner la configuration électronique des atomes Na et H dans leur état fondamental. Indiquer le nombre d'OA de valence et d'électrons de valence de chaque atome.

H : $1s^1$

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

H : couche de valence : $n=1$; 1 électron de valence ; 1 OA de valence

Na : couche de valence : $n=3$; 1 électron de valence ; 9 OA de valence (1 OA 3s, 3 OA 3p et 5 OA 3d)

2) Définir la symétrie σ et π . Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ?

La symétrie σ définit une propriété d'invariance par rotation autour de l'axe de la liaison. Ici, la molécule est orientée le long de l'axe Ox. La symétrie σ est donc une caractéristique de toute orbitale dont l'axe de révolution est l'axe Ox.

OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ : $1s(H)$, $3s(Na)$, $3p_x(Na)$

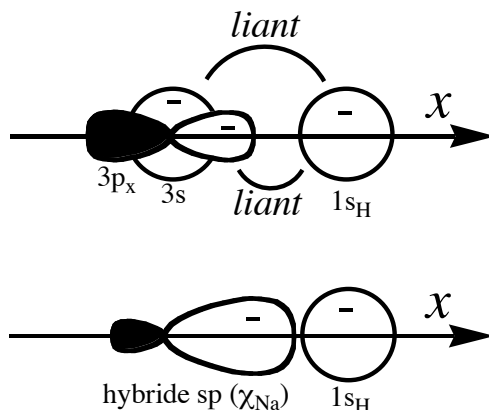
Une orbitale de symétrie π est antisymétrique par rapport à un plan, appelé plan nodal, contenant l'axe de la liaison. Une orbitale de symétrie π_y est antisymétrique par rapport au plan xOz. Une orbitale de symétrie π_z est antisymétrique par rapport au plan xOy.

OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie π : $3p_y(Na)$, $3p_z(Na)$

3) On donne ci-dessous l'expression de l'OM σ liante de la molécule NaH dans l'approximation LCAO :

$$\sigma_1 = -0.4069 \times 3s(Na) - 0.2814 \times 3p_x(Na) - 0.8691 \times 1s(H)$$

Schématiser qualitativement la forme de cette OM, en indiquant la nature (liante, non liante, anti-liante) du couplage entre les différentes OA.



4) L'OM σ_1 peut également s'écrire comme la combinaison linéaire de l'OA 1s de H et d'une orbitale hybride χ_{Na} centrée sur Na :

$$\sigma_1 = C_A \chi_{\text{Na}} + C_B 1s_H$$

Donner la nature (sp, sp², sp³) de l'orbitale hybride.

L'orbitale hybride χ_{Na} est une combinaison des OA 3s et 3p de Na. Elle est donc de type sp.

5) En identifiant les 2 expressions de l'OM σ_1 et en utilisant la propriété de normalisation, déterminer la valeur des coefficients C_A et C_B (on négligera le recouvrement entre 1s_H et χ_{Na}).

Par identification, on obtient directement : $C_B = -0.8691$

Si on néglige le recouvrement entre 1s_H et χ_{Na} , la propriété de normalisation de σ_1 conduit à : $C_A^2 + C_B^2 = 1$, soit $C_A = \pm \sqrt{1 - C_B^2} = \pm 0.4947$

D'après la construction de l'orbitale hybride, C_A et C_B sont de même signe, donc $C_A = -0.4947$.

6) En déduire l'expression de χ_{Na} en fonction des OA 3s et 3p de Na.

$$\sigma_1 = -0.4069 \times 3s(\text{Na}) - 0.2814 \times 3p_x(\text{Na}) - 0.8691 \times 1s(\text{H})$$

$$\text{et } \sigma_1 = -0.4947 \times \chi_{\text{Na}} - 0.8691 \times 1s_H$$

d'où :

$$-0.4947 \times \chi_{\text{Na}} = -0.4069 \times 3s(\text{Na}) - 0.2814 \times 3p_x(\text{Na})$$

soit :

$$\chi_{\text{Na}} = 0.8225 \times 3s(\text{Na}) + 0.5688 \times 3p_x(\text{Na})$$

7) Vérifier que χ_{Na} est normalisée.

On néglige le recouvrement : χ_{Na} est normée si $C_A^2 + C_B^2 = 1$.

Ici, on a bien $0.8225^2 + 0.5688^2 = 1$. χ_{Na} est donc normée.

8) On étudie le couplage entre l'OA 1s de H et l'OA hybride χ_{Na} . On néglige le recouvrement entre les OA. L'équation de Fock dans sa représentation matricielle prend alors la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\text{Na}} & \beta \\ \beta & \alpha_{\text{H}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} \quad (\text{les éléments de la matrice de Fock sont tous négatifs})$$

Donner le sens physique associé aux éléments α_{Na} , α_{H} et β de la matrice de Fock.

α_{Na} : énergie de l'OA χ_{Na} dans le champ électrostatique créée par les deux noyaux et les deux électrons de la molécule.

α_H : énergie de l'OA $1s_H$ dans le champ électrostatique créée par les deux noyaux et les deux électrons de la molécule.

β : énergie de couplage des OA χ_{Na} et $1s_H$

9) Résoudre ce système d'équations pour exprimer les termes ε_i en fonction des éléments de la matrice de Fock.

Le système d'équations peut s'écrire sous la forme suivante :

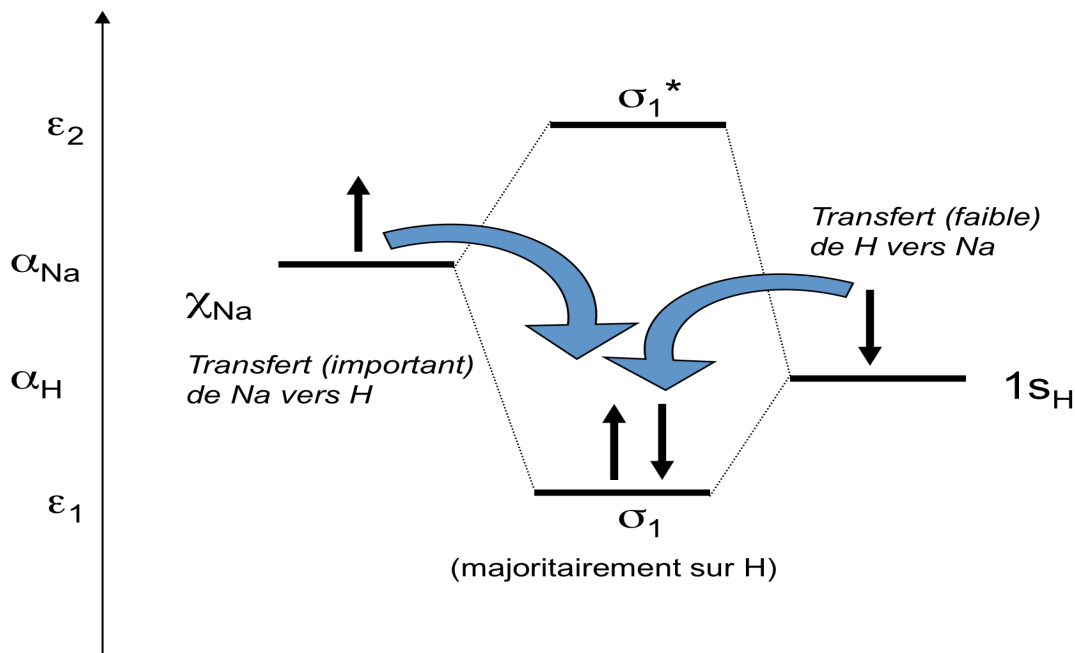
$$\begin{pmatrix} \alpha_{Na} - E_i & \beta \\ \beta & \alpha_H - E_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = 0$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} \alpha_{Na} - E_i & \beta \\ \beta & \alpha_H - E_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad E_i^2 - (\alpha_{Na} + \alpha_H)E_i + \alpha_{Na}\alpha_H - \beta^2 = 0$$

$$\text{On a donc : } E_i = \frac{\alpha_{Na} + \alpha_H \pm \sqrt{(\alpha_{Na} - \alpha_H)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

10) Schématiser sur un diagramme la formation des OM σ liante et antiliante (σ_1 et σ_1^*) à partir du couplage des OA χ_{Na} et $1s_H$. Donner une analyse qualitative du transfert de la charge entre les deux atomes.



Le coefficient LCAO de l'OM σ liante est plus important sur l'OA $1s_H$ que sur l'OA χ_{Na} . Il y a donc un transfert de Na vers H.

11) Calculer la population et la charge partielle des atomes de sodium et d'hydrogène.

$$Q(\chi_{\text{Na}}) = 2 \times (-0.4947)^2 = 0.489$$

$$Q(1s_{\text{H}}) = 2 \times (-0.8691)^2 = 1.510$$

$$\delta_{\text{Na}} = 1 - 0.489 = +0.510$$

$$\delta_{\text{H}} = 1 - 1.510 = -0.510$$

12) Comment évoluerait le diagramme tracé question 10) dans le cas de la molécule LiH ?

La différence d'électronégativité entre Li et H est moins importante qu'entre Na et H. La différence d'énergie entre les orbitales des deux atomes sera donc moins importante, et leur couplage plus important. La charge se répartira de manière plus équilibrée entre les deux atomes.

