



Département
Licence

Année 2006-2007

Licence de Sciences Physiques et Chimiques

Epreuve : Atomistique et liaison chimique - Devoir Surveillé

Date : 12 décembre 2006

Durée : 1h20

Sans documents, calculatrice autorisée

Epreuve de M. F. Castet

(à rédiger sur copies séparées)

On considère deux orbitales atomiques (OA) χ_A et χ_B centrées sur deux atomes distincts A et B (l'axe A-B est parallèle à l'axe x). Dans l'approximation LCAO, le couplage de ces deux OA donne lieu à la formation de deux orbitales moléculaires (OM) notées ψ_1 et ψ_2 d'énergies E_1 et E_2 ($E_1 < E_2$) :

$$\psi_1 = C_A^1 \chi_A + C_B^1 \chi_B \quad \text{et} \quad \psi_2 = C_A^2 \chi_A + C_B^2 \chi_B$$

L'intégrale de recouvrement entre χ_A et χ_B est notée S. Les équations de Fock dans leur représentation matricielle prennent alors la forme :

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{AB} & F_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix}$$

où $i = 1$ ou 2 . Les éléments de la matrice de Fock sont tous négatifs.

1) Donner l'expression et le sens physique associés à l'intégrale de recouvrement S et aux différents éléments de la matrice de Fock.

A- Description d'une liaison non polaire

On veut décrire à l'aide du modèle des OM la liaison H_2 avec $\chi_A = 1s_{H_A}$ et $\chi_B = 1s_{H_B}$. La symétrie du système entraîne l'égalité des termes diagonaux de la matrice de Fock. On pose alors : $F_{AA} = F_{BB} = \alpha$ et $F_{AB} = \beta$.

2) Résoudre le système d'équations correspondant pour exprimer les termes E_i en fonction des termes S, α et β .

3) Montrer que les coefficients LCAO de l'OM ψ_1 sont égaux.

4) En utilisant la propriété de normalisation de ψ_1 , exprimer C_A^1 en fonction de S.

5) Que devient l'expression des termes E_i et de ψ_1 si on néglige le recouvrement entre χ_A et χ_B ? Quelle sera l'expression de ψ_2 ?

B- Description d'une liaison polaire

On veut décrire à l'aide du modèle des OM la liaison HF. En première approximation, on peut considérer que cette liaison peut être décrite par l'OM ψ_1 issue du mélange des deux seules OA $\chi_A = 1s_H$ et $\chi_B = 2p_{x_F}$.

6) Quel argument permet de justifier le fait de négliger la contribution de l'OA 2s du fluor dans la description de la liaison ?

7) On néglige le recouvrement entre χ_A et χ_B . Ecrire les équations de Fock dans leur représentation matricielle en tenant compte du fait que la liaison est polarisée (on posera $F_{AA} = \alpha_A$, $F_{BB} = \alpha_B$ et $F_{AB} = \beta$).

8) Résoudre le système d'équations correspondant pour exprimer les termes E_i en fonction des termes α_A , α_B et β .

9) On peut montrer que les solutions du système d'équations de Fock peuvent également s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha_A - \beta \cotan(\zeta) & \psi_1 &= -(\sin \zeta) \chi_A + (\cos \zeta) \chi_B \\ E_2 &= \alpha_B + \beta \cotan(\zeta) & \psi_2 &= (\cos \zeta) \chi_A + (\sin \zeta) \chi_B \end{aligned}$$

où le paramètre angulaire ζ est défini par :

$$\tan 2\zeta = \frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}$$

Montrer que les deux OM ψ_1 et ψ_2 sont orthogonales.

10) On fait l'approximation que les termes diagonaux de la matrice de Fock sont égaux (au signe près) aux énergies d'ionisation des atomes isolés : $\alpha_A = -13,6$ eV et $\alpha_B = -18,6$ eV. En posant $\beta = -2,0$ eV, déterminer l'angle ζ (en degrés). En déduire l'expression de ψ_1 et ψ_2 .

11) Tracer le diagramme de corrélation représentant la formation des OM ψ_1 et ψ_2 à partir des OA $\chi_A = 1s_H$ et $\chi_B = 2p_{x_F}$.

12) Déterminer la population électronique dans les OA χ_A et χ_B . En déduire les charges partielles portées par les atomes H et F.

Pour rappel : la population moyenne d'une OA χ_p est donnée par :

$$Q_p = \sum_i n_i (C_{pi})^2$$

où la somme porte sur les OM occupées ψ_i . n_i est le nombre d'occupation de l'OM ψ_i et C_{pi} le coefficient LCAO de l'om ψ_i sur l'OA χ_p .