

Année 2006-2007

Licence de Sciences Physiques et Chimiques

Atomistique et liaison chimique – Correction du devoir surveillé du 12 décembre 2006

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.

Les intégrales de Fock sont données par :

$$F_{AA} = \int \chi_A^*(v) \hat{F}(v) \chi_A(v) dV_v ; F_{BB} = \int \chi_B^*(v) \hat{F}(v) \chi_B(v) dV_v ; F_{AB} = \int \chi_A^*(v) \hat{F}(v) \chi_B(v) dV_v$$

L'opérateur de Fock décrit le mouvement d'un électron dans le champ du noyau et le champ électrostatique moyen des autres électrons.

Les éléments de la matrice des recouvrements sont données par :

$$S_{AB} = S = \int \chi_A^*(v) \chi_B(v) dV_v.$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques

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 .

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

$$\begin{pmatrix} \alpha - E_i & \beta - E_i S \\ \beta - E_i S & \alpha - E_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = 0$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta - E_i S \\ \beta - E_i S & \alpha - E_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad (\alpha - E_i)^2 - (\beta - E_i S)^2 = 0$$

On a donc : $E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ et $E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$

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

On reporte l'expression obtenue pour E_1 dans le système d'équations de Fock :

$$\begin{pmatrix} \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} & \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S \\ \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S & \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^1 \\ C_B^1 \end{pmatrix} = 0$$

Après simplification, on obtient :

$$\begin{pmatrix} \alpha S - \beta & \beta - \alpha S \\ \beta - \alpha S & \alpha S - \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^1 \\ C_B^1 \end{pmatrix} = 0, \text{ soit : } \begin{cases} (\alpha S - \beta)C_A^1 + (\beta - \alpha S)C_B^1 = 0 \\ (\beta - \alpha S)C_A^1 + (\alpha S - \beta)C_B^1 = 0 \end{cases}$$

D'où : $C_A^1 = C_B^1$

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

$$\int \psi_1^*(v) \psi_1(v) dV_v = 1 = (C_A^1)^2 \int \chi_A^*(v) \chi_A(v) dV_v + (C_B^1)^2 \int \chi_B^*(v) \chi_B(v) dV_v + 2(C_A^1)(C_B^1) \int \chi_A^*(v) \chi_B(v) dV_v$$

Or $\int \chi_A^*(v) \chi_B(v) dV_v = S$ et $\int \chi_A^*(v) \chi_A(v) dV_v = \int \chi_B^*(v) \chi_B(v) dV_v = 1$

Donc : $2(C_A^1)^2 + 2(C_A^1)(C_B^1)S = 1$

Comme $C_A^1 = C_B^1$, on obtient : $(C_A^1)^2(2 + 2S) = 1$ soit $C_A^1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$

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 ?

si $S=0$, $E_1 = \alpha + \beta$ et $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B)$

ψ_2 est antiliante : $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A - \chi_B)$

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 ?

Dans la molécule HF, la très forte différence d'électronégativité de F permet de ne considérer que le mélange des orbitales 1s de H et $2p_x$ de F : l'orbitale $2s_F$ est en effet d'énergie très basse par rapport à l'hydrogène. Les électrons occupant cette orbitale correspondent à un des doublets non liants de F.

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 $F_{AB} = \beta$).

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

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E_i & \beta \\ \beta & \alpha_B - E_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^i \\ C_B^i \end{pmatrix} = 0$$

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

Ce système admet des solutions non triviales si :

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

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

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

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

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.

$$\int \psi_1^*(v)\psi_2(v)dV_v = -\sin \zeta \cos \zeta + \sin \zeta \cos \zeta = 0$$

Les deux OM sont donc 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 .

$$\zeta = -19,33^\circ \text{ soit : } \Psi_1 = 0,33\chi_A + 0,94\chi_B \text{ et } \Psi_2 = 0,94\chi_A - 0,33\chi_B$$

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 .

Populations orbitales : $Q_{1s_H} = 0,22$; $Q_{2p_{x_F}} = 1,78$

Charges atomiques : $\delta_H = 1 - 0,22 = +0,78$; $\delta_F = 1 - 1,78 = -0,78$

13) On considère à présent la liaison HCl. Reprendre les questions 10, 11 et 12 sachant que l'énergie d'ionisation du chlore vaut 13,1 eV (on gardera $\beta = -2,0$ eV).

$$\psi_1 = -0,66\chi_A + 0,75\chi_B \text{ et } \psi_2 = 0,75\chi_A + 0,66\chi_B \text{ avec } \chi_A = 1s_H \text{ et } \chi_B = 2p_{x_F}$$