



Département
Licence

Année 2007-2008

UE : KHI501 (Atomistique et liaison chimique)

Date : 17 décembre 2007

Durée : 1h30

Sans documents, calculatrice autorisée

Epreuve de F. Castet

(à rédiger sur copies séparées)

A. Transfert de charge π dans la molécule HNO

Dans l'approximation LCAO de valence, les 2 OM de symétrie π de la molécule HNO s'expriment comme des combinaisons linéaires des OA $2p_\pi$ des atomes d'azote et d'oxygène, notées $2p_N$ et $2p_O$ respectivement. On note les coefficients LCAO C_N^i et C_O^i pour l'azote et l'oxygène dans les 2 OM φ_i ($i=1, 2$). **On néglige le recouvrement entre les OA.** L'équation de Fock dans sa représentation matricielle prend alors la forme :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix} \quad (\text{les éléments de la matrice de Fock sont tous négatifs})$$

- 1) Donner le sens physique associé à chaque élément de la matrice de Fock.
- 2) Résoudre ce système d'équation pour exprimer les termes ϵ_i en fonction des éléments de la matrice de Fock.
- 3) On donne les solutions de l'équation de Fock :

$$\varphi_1 = 0,6312 \times 2p_N + 0,7756 \times 2p_O \qquad \varphi_2 = 0,7756 \times 2p_N - 0,6312 \times 2p_O$$

Vérifier que ces deux OM sont normées et orthogonales.

- 4) Schématiser sur un diagramme la formation des OM π à partir du couplage des OA $2p_N$ et $2p_O$. Donner une analyse qualitative du transfert de la charge π entre les deux atomes.
- 5) Calculer la population et la charge partielle π des atomes d'azote et d'oxygène.

B. Structure électronique de la molécule BF_2H

On se propose d'étudier la structure électronique de la molécule BF_2H dans l'état fondamental dans le modèle Hartree-Fock, afin de caractériser la polarisation des liaisons B–F et B–H. La modélisation porte sur les électrons de valence de la molécule. On donne en annexe les coordonnées atomiques cartésiennes utilisées ainsi que le tableau des coefficients LCAO et les énergies des OM localisées. On donne également les populations électroniques des OA en dernière colonne du tableau LCAO.

- 1) Donner le nombre d'électrons de valence de cette molécule. Identifier les OM plus haute occupée (HO) et plus basse vacante (BV).
- 2) Etablir le schéma de Lewis de cette molécule, comportant toutes les paires d'électrons. Combien d'électrons π comporte cette molécule suivant le schéma standard ?
- 3) A partir du tableau des coefficients LCAO, identifier les niveaux correspondant à des OM π . En déduire le nombre d'électrons π prédit par le modèle des OM.
- 4) Calculer les populations atomiques et les charges partielles totales, ainsi que les populations et charges partielles π . En déduire les populations et charges partielles σ .
- 5) Quel est le type d'effet inductif et mésomère des atomes de fluor que prédit cette modélisation ?
- 6) Représenter graphiquement les OM occupées et donner l'interprétation en terme de type de paires au sens de Lewis. (on négligera les coefficients < 0.1 en valeur absolue pour le dessin)
- 7) Calculer l'indice de liaison π entre le bore et le fluor. Le schéma de Lewis de la molécule est-il cohérent avec ce résultat ?
- 8) Indiquer sur un schéma le sens du moment dipolaire de la molécule.
- 9) Le moment dipolaire total de la molécule BF_2H est égal à 1,227 D. Sachant que l'angle FBH est de 124° , déterminer le moment dipolaire de la liaison B–F (on négligera le moment dipolaire de la liaison B–H).
- 10) On provoque par irradiation l'excitation d'un des électrons de l'OM 5 vers l'OM 11. L'excitation électronique est-elle accompagnée d'un transfert de charge ? Si oui, de quel type ? Peut-on prévoir une augmentation ou une réduction du moment dipolaire de la molécule ?

Annexe

Population électronique d'une OA

$$D_{pp} = \sum_{OM \text{ occupées}} n_i |C_{pi}|^2$$

Indice de liaison entre 2 OA

$$D_{pq} = \sum_{OM \text{ occupées}} n_i C_{pi} C_{qi}$$

COORDONNEES CARTESIENNES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	B	.0000	.0000	.0000
2	H	1.1800	.0000	.0000
3	F	-.7300	1.2644	.0000
4	F	-.7300	-1.2644	.0000

ORBITALES MOLECULAIRES

ROOT NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
		-37.968	-37.968	-30.362	-30.362	-17.655	-15.773	-15.773	-15.478
s B	1	.0270	.0270	-.3166	.3166	-.6000	.0000	.0000	-.0187
Px B	1	.0149	.0149	.2705	-.2705	-.4340	.0000	.0000	.0967
Py B	1	-.0177	.0177	-.3604	-.3604	.0000	.0000	.0000	-.0853
Pz B	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.2868	.2868	.0000
s H	2	-.0362	-.0362	.0896	-.0896	-.6717	.0000	.0000	-.0476
s F	3	-.8958	-.0047	-.3673	-.0099	.0081	.0000	.0000	.0258
Px F	3	.2642	-.0081	-.4016	-.0049	.0055	.0000	.0000	.0240
Py F	3	-.3536	.0086	.6256	.0322	-.0124	.0000	.0000	-.0417
Pz F	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0430	.9570	.0000
s F	4	-.0047	-.8958	.0099	.3673	.0081	.0000	.0000	.0276
Px F	4	-.0081	.2642	.0049	.4016	.0055	.0000	.0000	.8235
Py F	4	-.0086	.3536	.0322	.6256	.0124	.0000	.0000	-.5467
Pz F	4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.9570	-.0430	.0000
ROOT NO.		9	10	11	12	13	POPULATIONS ELECTRONIQUES		
		-15.478	1.918	2.912	6.032	6.032			
s B	1	.0187	.0000	.4734	-.3265	.3265	1.12535		
Px B	1	-.0967	.0000	.4603	.4660	-.4660	0.70769		
Py B	1	-.0853	.0000	.0000	.6021	.6021	0.54998		
Pz B	1	.0000	.9141	.0000	.0000	.0000	0.32900		
s H	2	.0476	.0000	-.7250	.0044	-.0044	0.94868		
s F	3	-.0275	.0000	-.0088	-.0054	-.2468	1.87792		
Px F	3	-.8235	.0000	-.1215	-.0886	-.2599	1.81966		
Py F	3	-.5467	.0000	.0658	-.1075	.4072	1.63657		
Pz F	3	.0000	-.2868	.0000	.0000	.0000	1.83550		
s F	4	-.0258	.0000	-.0088	.2468	.0054	1.87792		
Px F	4	-.0240	.0000	-.1215	.2599	.0886	1.81966		
Py F	4	-.0417	.0000	-.0657	.4072	-.1075	1.63657		
Pz F	4	.0000	-.2868	.0000	.0000	.0000	1.83550		