

Année 2007-2008
UE : KHI501 (Atomistique et liaison chimique)
Correction de l'examen du 17 décembre 2007

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 :

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

1) Donner le sens physique associé à chaque élément de la matrice de Fock.

Les intégrales de Fock sont données par :

$$F_{NN} = \int 2p_N^*(v) \hat{F}(v) 2p_N(v) dV_v ; F_{OO} = \int 2p_O^*(v) \hat{F}(v) 2p_O(v) dV_v ;$$

$$F_{NO} = \int 2p_N^*(v) \hat{F}(v) 2p_O(v) dV_v$$

F_{NN} = énergie d'un électron de l'orbitale $2p_N$ dans le champ du noyau et le champ électrostatique moyen des autres électrons

F_{OO} = énergie d'un électron de l'orbitale $2p_O$ dans le champ du noyau et le champ électrostatique moyen des autres électrons

F_{ON} = énergie de couplage entre l'OA $2p_N$ et l'OA $2p_O$

2) Résoudre ce système d'équation 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 :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} - E_i & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} - E_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix} = 0$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} F_{NN} - E_i & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} - E_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad E_i^2 - (F_{NN} + F_{OO})E_i + F_{NN}F_{OO} - F_{NO}^2 = 0$$

$$\text{On a donc : } E_i = \frac{F_{NN} + F_{OO} \pm \sqrt{(F_{NN} - F_{OO})^2 + 4F_{NO}^2}}{2}$$

3) On donne les solutions de l'équation de Fock :

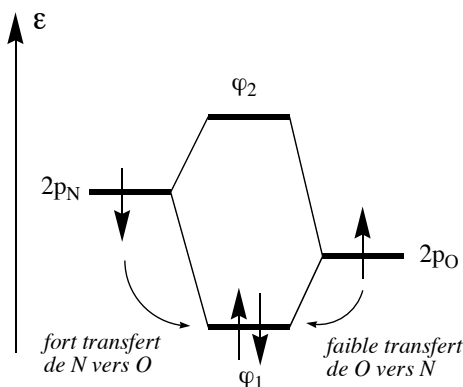
$$\varphi_1 = 0,6312 \times 2p_N + 0,7756 \times 2p_O$$

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

Vérifier que ces deux OM sont normées et orthogonales.

$\int 2p_N(v)2p_O(v)dV_v = 0,6312 \times 0,7756 - 0,7756 \times 0,6312 = 0$ donc les deux OM sont orthogonales.
 $\int 2p_N(v)2p_N(v)dV_v = 0,6312^2 + 0,7756^2 = 1$ et $\int 2p_O(v)2p_O(v)dV_v = 0,6312^2 + 0,7756^2 = 1$
 donc les deux OM sont normées.

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.



$\varphi_1 = 0,6312 \times 2p_N + 0,7756 \times 2p_O$. Le coefficient LCAO est plus important sur l'OA $2p_O$ que sur l'OA $2p_N$. Il y a donc un transfert de N vers O.

5) Calculer la population et la charge partielle π des atomes d'azote et d'oxygène.

$$Q_N = 0,6312^2 \times 2 = 0,797$$

$$Q_O = 0,7756^2 \times 2 = 1,203$$

$$\delta_N = 1 - 0,797 = 0,203$$

$$\delta_O = 1 - 1,203 = -0,203$$

B. Structure électronique de la molécule BF_2H

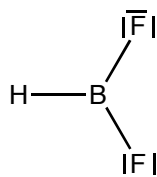
On se propose d'étudier la structure électronique de la molécule BF_2H dans l'état fondamental dans le modèle Hartree-Fock, afin de caractériser la polarisation des liaisons B-F et B-H. La modélisation porte sur les électrons de valence de la molécule. On donne en annexe les coordonnées atomiques cartésiennes 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).

18 électrons de valence. HO = 9, BV = 10.

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 ?



Le schéma de Lewis ne comporte aucun électron π .

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.

Les OM 6, 7 et 10 sont de symétrie π . L'OM 10 est vacante, il y a donc 4 électrons π .

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 .

Populations électroniques et charges partielles totales :

B : Q = 2,712	$\delta = 0,288$
H : Q = 0,949	$\delta = 0,051$
F : Q = 7,170	$\delta = -0,170$
F : Q = 7,170	$\delta = -0,170$

Populations électroniques et charges partielles totales π :

B : Q = 0,329	$\delta = -0,329$
H : Q = 0,000	$\delta = 0,000$
F : Q = 1,8355	$\delta = 0,1645$
F : Q = 1,8355	$\delta = 0,1645$

Populations électroniques et charges partielles totales σ :

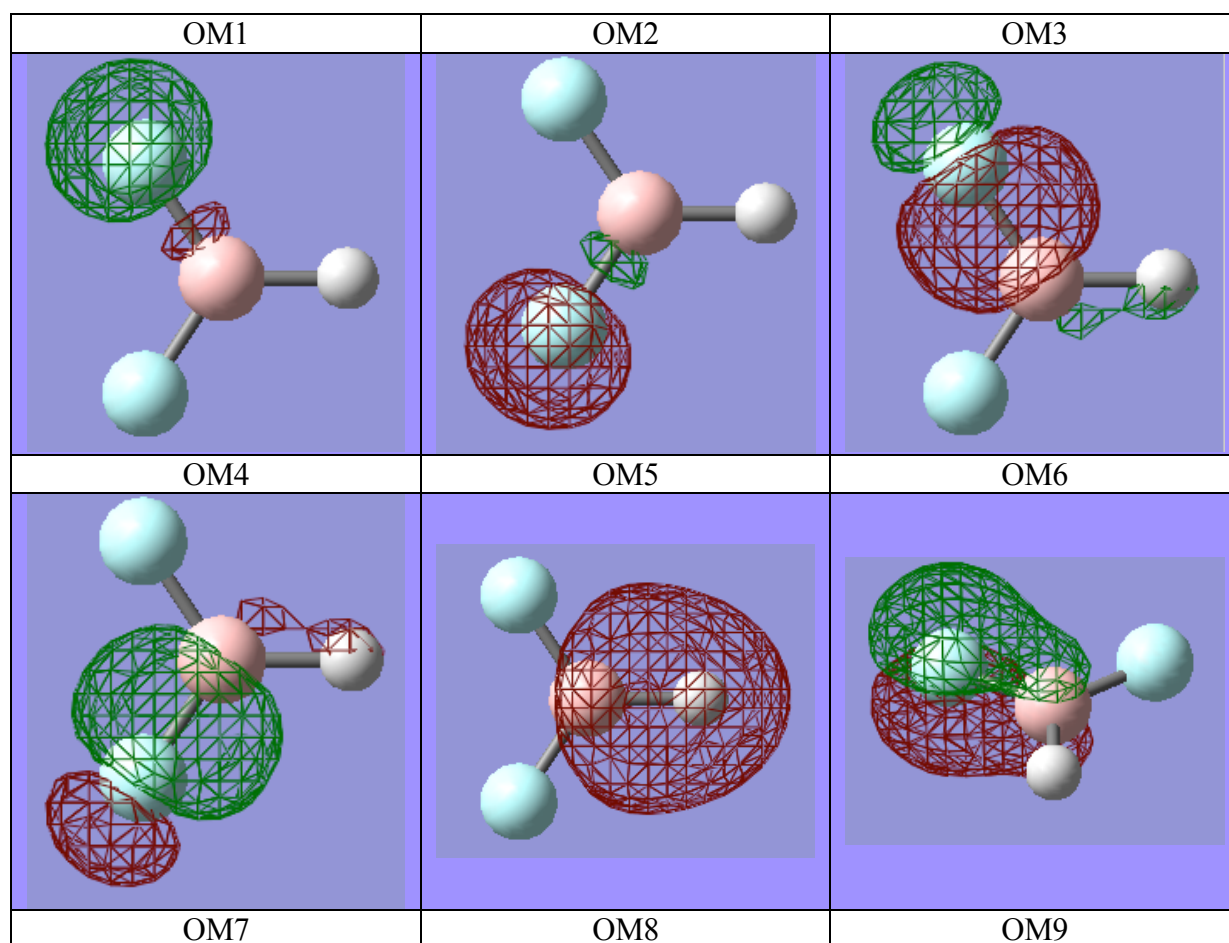
B : Q = 2,383	$\delta = 0,617$
H : Q = 0,949	$\delta = 0,051$
F : Q = 5,334	$\delta = -0,334$
F : Q = 5,334	$\delta = -0,334$

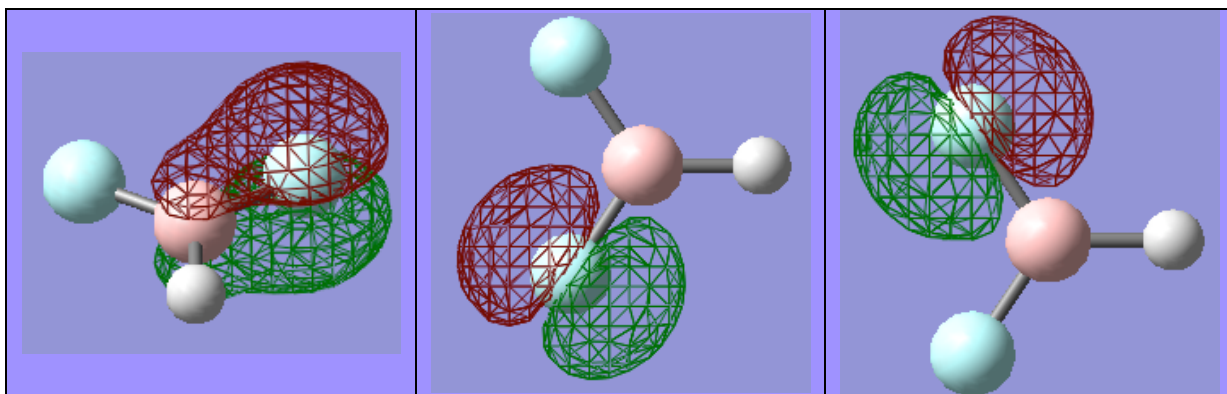
5) Quel est le type d'effet inductif et mésomère des atomes de fluor que prédit cette modélisation ?

Les fluors ont une charge σ négative et une charge π positive. Ils sont donc attracteurs σ (effet $-I$) et donneurs π (effet $+M$).

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)

- OM1 : doublet non liant σ de F₃
- OM2 : doublet non liant σ de F₄
- OM3 : liaison σ B-F₃
- OM4 : liaison σ B-F₄
- OM5 : liaison σ B-H
- OM6 : doublet non liant π de F₃ (ou liaison π B-F₃)
- OM7 : doublet non liant π de F₄ (ou liaison π B-F₄)
- OM8 : doublet non liant σ de F₄
- OM9 : doublet non liant σ de F₃



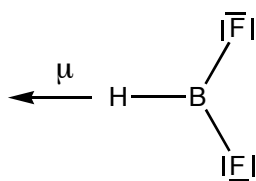


7) Calculer l'indice de liaison π entre le bore et le fluor. Le schéma de Lewis de la molécule est-il cohérent avec ce résultat ?

$$D_{BF} = [-0,2868 * (-0,9570) + 0,2868 * (-0,043)] * 2 = 0,524$$

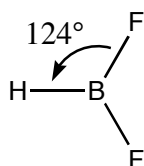
Ce résultat indique que les liaisons B-F ont un caractère π relativement prononcé, ce qui n'est pas prévu par le modèle de Lewis.

8) Indiquer sur un schéma le sens du moment dipolaire de la molécule.



(en orientant le dipôle des charges – vers les charges +)

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).



$$2\mu_{BF} \times \cos(180 - 124) = \mu = 1,227 \text{ d'où } \mu_{BF} = 1,097 \text{ D}$$

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 ?

Un électron est envoyé de l'OM 5 (OML de la liaison σ B-H) vers l'OM 11 (OML antiliante σ B-H). Il y a donc un transfert de charge de type σ .

En passant de l'OM 5 à l'OM 11, le coefficient LCAO sur la 1s de H augmente en valeur absolue, et le poids sur les OA de B diminuent globalement. L'écart entre les charges partielles portées par B et H va donc augmenter, la liaison B-H sera plus polarisée, ce qui

contribuera à diminuer le moment dipolaire de la molécule. Par ailleurs, la valeur des coefficients LCAO sur les fluors augmente en valeur absolue. Les atomes F seront donc plus négatifs, ce qui contribuera à augmenter le moment dipolaire de la molécule. Il est donc difficile de prévoir une augmentation ou une réduction globale du moment dipolaire.