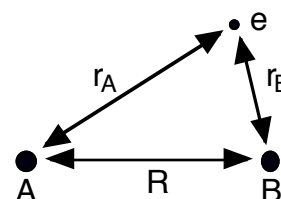


A. Orbitales moléculaires de l'ion H_2^+

L'ion H_2^+ est formé de deux noyaux d'hydrogène A et B et d'un électron e . L'opérateur Hamiltonien décrivant l'électron s'écrit (en u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$



1) On considère les deux orbitales moléculaires de H_2^+ dans l'approximation LCAO :

$$\sigma_g = N_1(1s_A + 1s_B) \text{ et } \sigma_u = N_2(1s_A - 1s_B)$$

N_1 et N_2 sont les coefficients de normalisation de ces deux OM. Les fonctions $1s_A$ et $1s_B$ sont les orbitales $1s$ des atomes A et B respectivement. Calculez les coefficients de normalisation N_1 et N_2 de ces OM en fonction de l'intégrale de recouvrement S sachant que :

$$S = \int 1s_A 1s_B dV = \int 1s_B 1s_A dV$$

2) L'énergie électronique moyenne d'une OM φ est : $\langle E \rangle = \int \varphi \hat{H} \varphi dV$

Montrer que les énergies électroniques associées aux OM σ_g et σ_u sont données par :

$$E(\sigma_g) = E_H - \frac{I+J}{1+S} \text{ et } E(\sigma_u) = E_H - \frac{I-J}{1+S}$$

On donne les intégrales suivantes :

$$I = \int \frac{1s_A 1s_A}{r_B} dV = \int \frac{1s_B 1s_B}{r_A} dV$$

$$J = \int \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV = \int \frac{1s_A 1s_B}{r_B} dV = \int \frac{1s_B 1s_A}{r_A} dV = \int \frac{1s_B 1s_A}{r_B} dV$$

$$E_H = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_A dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dV$$

$$\beta_{AB} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} \right) 1s_B dV = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dV = \beta_{BA} = E_H S$$

3) Donner l'expression de l'énergie potentielle V_1 correspondant à l'état liant et de l'énergie potentielle V_2 correspondant à l'état dissociatif. Tracer qualitativement l'évolution de V_1 et V_2 en fonction de R . Donner en eV la valeur de l'asymptote des deux courbes lorsque R tend vers l'infini.

B. Orbitales moléculaires de l'ion H_2

- 1) Ecrire la fonction d'onde Ψ correspondant à la configuration fondamentale σ_g^2 de la molécule H_2 en factorisant la partie d'espace et la partie de spin.
- 2) En utilisant le développement de l'OM σ_g sur les orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$ donné à la question A-1, montrer que la fonction d'onde Ψ correspond à une combinaison de formes covalentes et ioniques de même poids.
- 3) L'approximation LCAO décrit-elle correctement la dissociation de la molécule H_2 ?

C. 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) 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.
- 3) 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 .
- 4) Quel est le type d'effet inductif et mésomère des atomes de fluor que prédit cette modélisation ?
- 5) 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 ?

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
Px B	1	.0149	.0149	.2705	-.2705	-.4340	.0000	.0000
Py B	1	-.0177	.0177	-.3604	-.3604	.0000	.0000	.0000
Pz B	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.2868	.2868
s H	2	-.0362	-.0362	.0896	-.0896	-.6717	.0000	.0000
s F	3	-.8958	-.0047	-.3673	-.0099	.0081	.0000	.0000
Px F	3	.2642	-.0081	-.4016	-.0049	.0055	.0000	.0000
Py F	3	-.3536	.0086	.6256	.0322	-.0124	.0000	.0000
Pz F	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0430	.9570
s F	4	-.0047	-.8958	.0099	.3673	.0081	.0000	.0000
Px F	4	-.0081	.2642	.0049	.4016	.0055	.0000	.0000
Py F	4	-.0086	.3536	.0322	.6256	.0124	.0000	.0000
Pz F	4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.9570	-.0430
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	