

## A - Orbitales moléculaires de l'ion $\text{H}_2^+$

1) Calculez les coefficients de normalisation  $N_1$  et  $N_2$  de ces OM en fonction de l'intégrale de recouvrement  $S$

$$\int \Psi_1^2 dV = 1 \Rightarrow N_1^2 \int (1s_A + 1s_B)^2 dV = 1$$

$$\Rightarrow N_1^2 \left( \underbrace{\int 1s_A 1s_A dV}_{=1} + \underbrace{\int 1s_B 1s_B dV}_{=1} + 2 \underbrace{\int 1s_A 1s_B dV}_{=S} \right) = 1 \Rightarrow N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\text{De même : } N_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

2) Energies électroniques associées aux deux OM:

$$\langle E(\sigma_g) \rangle = \int \sigma_g \hat{H} \sigma_g dV = N_1^2 \int (1s_A + 1s_B) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) (1s_A + 1s_B) dV$$

$$\begin{aligned} \langle E(\sigma_g) \rangle = & N_1^2 \left\{ \int (1s_A) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV \dots \right. \\ & + \int (1s_A) \left( -\frac{1}{r_B} \right) (1s_A) dV + \int (1s_B) \left( -\frac{1}{r_A} \right) (1s_B) dV \dots \\ & + \int (1s_A) \left( -\frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left( -\frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV \dots \\ & \left. + \int (1s_A) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_B} \right) (1s_B) dV + \int (1s_B) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} \right) (1s_A) dV \right\} \end{aligned}$$

$$\langle E(\sigma_g) \rangle = \frac{1}{(1+S)} (2E_H - 2I - 2J + 2E_H S) = E_H - \frac{I+J}{1+S}$$

$$\text{De même : } \langle E(\sigma_u) \rangle = E_H + \frac{I+J}{1+S}$$

## B. Orbitales moléculaires de l'ion $\text{H}_2$

1) Ecrire la fonction d'onde  $\Psi$  correspondant à la configuration fondamentale  $\sigma_g^2$  de la molécule  $\text{H}_2$  en factorisant la partie d'espace et la partie de spin.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1) \sigma_g(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

**2) En utilisant le développement de l'OM  $\sigma_g$  sur les orbitales atomiques  $1s_A$  et  $1s_B$  donné à la question A-1, montrer que la fonction d'onde  $\Psi$  correspond à une combinaison de formes covalentes et ioniques de même poids.**

Dans l'approximation LCAO :

$$\sigma_g \propto 1s_A + 1s_B$$

d'où :

$$\Psi \propto (1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

En développant, on obtient :

$$\Psi \propto \left\{ \underbrace{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)}_{\text{configurations ioniques}} + \underbrace{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)}_{\text{configurations covalentes}} \right\} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

**3) L'approximation LCAO décrit-elle correctement la dissociation de la molécule  $H_2$  ?**

La présence des configurations ioniques (dont l'énergie est supérieure aux configurations covalentes) est non physique à longue distance, et conduit à une asymptote erronée de la courbe *énergie totale* =  $f(\text{distance interatomique})$ . L'approximation LCAO ne peut donc pas être utilisée pour décrire la rupture ou la formation des liaisons covalentes.

## 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).**

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

**2) A partir du tableau des coefficients LCAO, identifier les niveaux correspondant à des OM  $\pi$ . En déduire le nombre d'électrons  $\pi$  prédit par le modèle des OM.**

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

**3) Calculer les populations atomiques et les charges partielles totales, ainsi que les populations et charges partielles  $\pi$ . En déduire les populations et charges partielles  $\sigma$ .**

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  $\pi$  :

|                |                   |
|----------------|-------------------|
| 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  $\sigma$  :

|               |                   |
|---------------|-------------------|
| 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 | $\delta = -0,334$ |

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

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

**5) Calculer l'indice de liaison  $\pi$  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  $\pi$  relativement prononcé, ce qui n'est pas prévu par le modèle de Lewis.