

Licence de Sciences Physiques et Chimiques
Spécialités « Physique-Chimie » & « Matière et Interactions »
SCP502 – Atomistique & liaison chimique
Correction de l'examen du 14 décembre 2009

I – Transfert de charge π dans le thioformaldéhyde

1) Résoudre ce système d'équation pour exprimer les termes ε_i en fonction des éléments de la matrice de Fock.

$$FC = \varepsilon C \Rightarrow (F - \varepsilon)C = 0$$

le système d'équations linéaires admet des solutions non triviales si et seulement si

$$|F - \varepsilon| = \begin{vmatrix} F_{CC} - \varepsilon & F_{CS} \\ F_{CS} & F_{SS} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (F_{CC} - \varepsilon)(F_{SS} - \varepsilon) - F_{CS}^2 = 0$$

d'où :

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{SS} + F_{CC} - \sqrt{(F_{SS} - F_{CC})^2 + 4F_{CS}^2}}{2} \quad \varepsilon_2 = \frac{F_{SS} + F_{CC} + \sqrt{(F_{SS} - F_{CC})^2 + 4F_{CS}^2}}{2}$$

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

$$\varphi_1 = 0,6459 \times 2p_C + 0,7634 \times 2p_S \quad \varphi_2 = -0,7634 \times 2p_C + 0,6459 \times 2p_S$$

Donner la population de ces 2 OM, et calculer la population et la charge partielle π des atomes de carbone et de soufre.

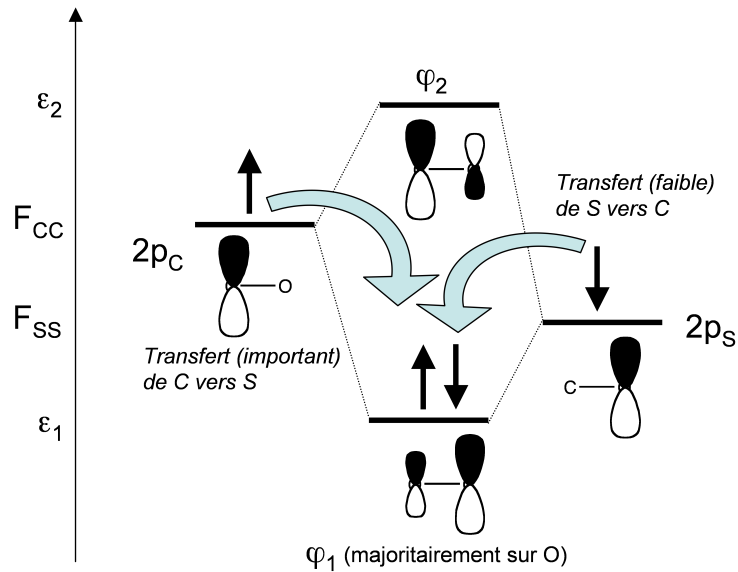
2 électrons π : population φ_1 : $n_1 = 2$
 population φ_2 : $n_2 = 0$

Populations orbitales et charges partielles :

$$Q_{2p_C} = 2 \times 0,6459^2 = 0,8344 \quad Q_{2p_S} = 2 \times 0,7634^2 = 1,1656$$

$$\delta_C = 1 - Q_{2p_C} = +0,1656 \quad \delta_S = 1 - Q_{2p_S} = -0,1656$$

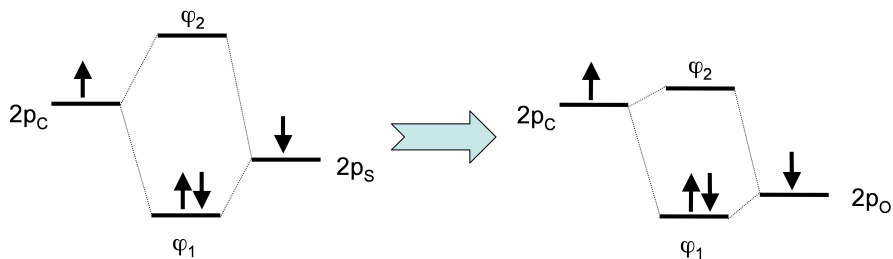
3) Schématiser sur un diagramme la formation des OM π à partir du couplage des OA $2p_C$ et $2p_S$. Donner une analyse qualitative du transfert de la charge π entre les deux atomes.



Erreur dans le diagramme: il faut remplacer $2p_s$ par $3p_s$

5) Comment ce diagramme orbitalaire évoluera-t-il si l'on substitue l'atome de soufre par un atome d'oxygène ? Doit-on s'attendre à une augmentation ou à une diminution du coefficient C_C^1 de l'OA $2p_C$ dans l'OM liante ?

L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, l'OA $2p_O$ est plus basse en énergie que l'OA $3p_S$. L'écart énergétique avec la $2p_C$ est alors important, et le couplage entre OA plus faible, ce qui se traduit par le changement d'allure du diagramme orbitalaire :



Erreur dans le diagramme: il faut remplacer $2p_s$ par $3p_s$

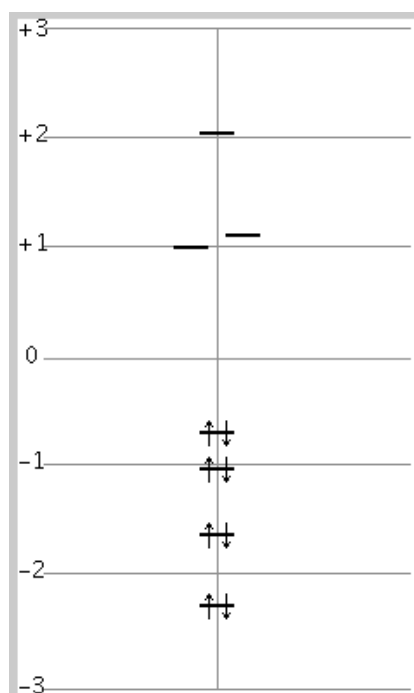
Dans la molécule H_2CO , l'OM liante est très proche de l'OA $2p_O$. Le coefficient LCAO C_C^1 sur le carbone diminue.

II – Structure électronique de l'aniline : Modèle de Huckël

1) α = intégrale de Coulomb, β = intégrale de résonance

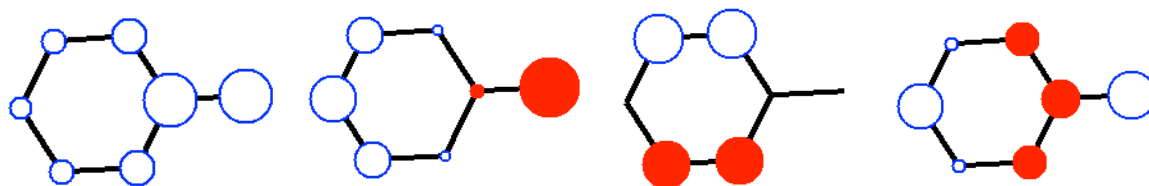
2) 8 électrons pi.

3) 4 OM occupées, 3 OM virtuelles

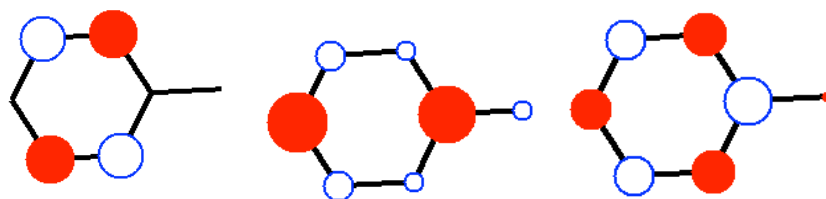


4)

OM occupées :



OM vacantes :



5)

Population Tables

~~~~~

Atoms

| # | Symbol | hX    | Electron Pop. | Net Charge |
|---|--------|-------|---------------|------------|
| 1 | C      | 0.00  | 1.000         | 0.000      |
| 2 | C      | 0.00  | 1.143         | -0.143     |
| 3 | C      | 0.00  | 1.000         | 0.000      |
| 4 | C      | 0.00  | 1.143         | -0.143     |
| 5 | C      | 0.00  | 1.000         | 0.000      |
| 6 | C      | 0.00  | 1.143         | -0.143     |
| 7 | N3     | -1.37 | 1.571         | 0.429      |

6) indices de liaison

Bonds

| i | j | X--Y  | kXY    | Bond Order |
|---|---|-------|--------|------------|
| 6 | 1 | C--C  | -1.000 | 0.523      |
| 1 | 2 | C--C  | -1.000 | 0.523      |
| 2 | 3 | C--C  | -1.000 | 0.705      |
| 3 | 4 | C--C  | -1.000 | 0.635      |
| 4 | 5 | C--C  | -1.000 | 0.635      |
| 5 | 6 | C--C  | -1.000 | 0.705      |
| 1 | 7 | C--N3 | -0.890 | 0.635      |

7) énergie d'excitation :

$$\alpha + |\beta| - \alpha = 2,906 \quad \text{d'où} \quad |\beta| = 2,906$$

$\beta$  toujours négatif  $\rightarrow \beta = -2,906 \text{ eV}$

8)  $\alpha = -8,523 \text{ eV}$

9) N est chargé +1 : transfert de charge de l'azote vers le cycle.

10) augmentation du dipôle.