

I – Transfert de charge π dans le thioformaldéhyde

Dans l'approximation LCAO de valence, les 2 OM de symétrie π de H_2CS sont exprimées comme combinaisons linéaires des OA $2p_x$ et $3p_x$ des atomes de carbone et de soufre, notées $2p_C$ et $3p_S$ respectivement. On note les coefficients LCAO C_C^i et C_S^i pour le carbone et le soufre 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 la forme :

$$\begin{pmatrix} F_{CC} & F_{CS} \\ F_{CS} & F_{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_C^i \\ C_S^i \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} C_C^i \\ C_S^i \end{pmatrix} \quad (\text{les éléments de la matrice de Fock sont tous négatifs})$$

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

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

$$\varphi_1 = 0,6459 \times 2p_C + 0,7634 \times 3p_S \qquad \varphi_2 = -0,7634 \times 2p_C + 0,6459 \times 3p_S$$

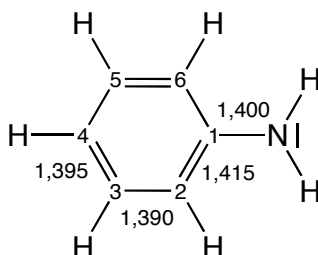
Calculer la population et la charge partielle π des atomes de carbone et de soufre.

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

4) 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 ?

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

On donne ci-dessous les OM de la molécule d'aniline, issues d'un calcul Hückel. Les énergies orbitales sont en unité de $|\beta|$, relativement à α . Une valeur de $-2,992$ signifie que l'énergie est égale à $\alpha - 2,992|\beta|$. Les valeurs des longueurs de liaison (en Å) sont reportées sur le schéma :



	OM	1	2	3	4	5	6	7
#	Energie	-2.101	-1.259	-1.000	0.000	1.000	1.259	2.101
1	C	-0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500	-0.500
2	C	-0.406	0.116	0.500	0.378	-0.500	-0.116	0.406
3	C	-0.354	-0.354	0.500	0.000	0.500	-0.354	-0.354
4	C	-0.337	-0.562	0.000	-0.378	0.000	0.562	0.337
5	C	-0.354	-0.354	-0.500	0.000	-0.500	-0.354	-0.354
6	C	-0.406	0.116	-0.500	0.378	0.500	-0.116	0.406
7	N	-0.238	0.397	0.000	-0.756	0.000	-0.397	0.238

- 1) Donner la signification physique des intégrales α et β utilisées dans le modèle de Hückel.
- 2) Donner le nombre d'électrons π dans la molécule d'aniline.
- 3) Reporter sur un diagramme les différents niveaux d'énergie, ainsi que leur occupation électronique.
- 4) Donner une représentation schématique des OM, en indiquant sur chaque liaison le caractère liant, antiliant ou non liant des couplages entre orbitales atomiques (on négligera les coefficients LCAO inférieurs à 0,1).
- 5) A partir des coefficients LCAO, calculer les charges partielles π sur chacun des atomes et reporter les valeurs sur un schéma. *Dans tous les calculs, les résultats seront donnés avec 3 chiffres après la virgule.*
- 6) Calculer l'indice de liaison π entre orbitales $2p_z$ centrées sur les atomes adjacents et reporter les valeurs sur un schéma. Les indices de liaison π sont-ils cohérents avec les longueurs de liaison ?
- 7) Exprimer l'énergie de première excitation en fonction de α et β . La valeur expérimentale étant de 2,906 eV, en déduire une valeur de β .
- 8) En utilisant le théorème de Koopmans, exprimer l'énergie de première ionisation en fonction de α et β . La valeur expérimentale étant de 8,523 eV, en déduire une valeur de α .
- 9) Calculer la répartition des charges partielles π dans le premier état excité. L'excitation électronique s'est-elle accompagnée d'un transfert de charge ?
- 10) Peut-on prévoir une augmentation ou une réduction du moment dipolaire de la molécule lors de l'excitation ?

Données

- Population électronique associée à une orbitale atomique χ_p : $Q_p = \sum_i (C_{pi})^2 \cdot n_i$
- Indice de liaison entre deux OA χ_p et χ_q : $D_{pq} = \sum_i C_{pi} \cdot C_{qi} \cdot n_i$

