

Atomistique – Examen Corrigé

- 1) Les orbitales $2s$ et $2p_z$ ont la même valeur de $m=0 \Rightarrow$ recouvrement possible. Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ ont une valeur de $m = \pm 1 \Rightarrow$ le recouvrement n'est pas possible.

2)

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad \langle \Phi | \hat{H} \Phi \rangle = E \langle \Phi | \Phi \rangle \Rightarrow E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

$$E = \frac{\langle (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3) | \hat{H} (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3) \rangle}{\langle (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3) | (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3) \rangle}$$

$$H_{ii} = \langle \Psi_i | \hat{H} \Psi_i \rangle \quad H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} \Psi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + c_3^2 H_{33} + 2c_1 c_2 H_{12} + 2c_1 c_3 H_{13} + 2c_2 c_3 H_{23}}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + 2c_1 c_3 S_{13} + 2c_2 c_3 S_{23}}$$

Les orbitales atomiques étant normalisées, les $S_{ii}=1$

- 3) Les coefficients c_i doivent être choisis de façon à conduire à une énergie minimum : $\delta E / \delta c_i = 0$

E est de la forme u/v sa dérivée E' est de la forme $E' = u'v - v'u/v^2$. Pour que la dérivée E' soit nulle, il suffit que le numérateur soit nul donc $u'v = v'u \Rightarrow u/v = u'/v'$ soit $E = E'$.

Ceci conduit aux équations séculaires :

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) + c_3(H_{23} - ES_{23}) = 0$$

$$c_1(H_{31} - ES_{31}) + c_2(H_{32} - ES_{32}) + c_3(H_{33} - E) = 0$$

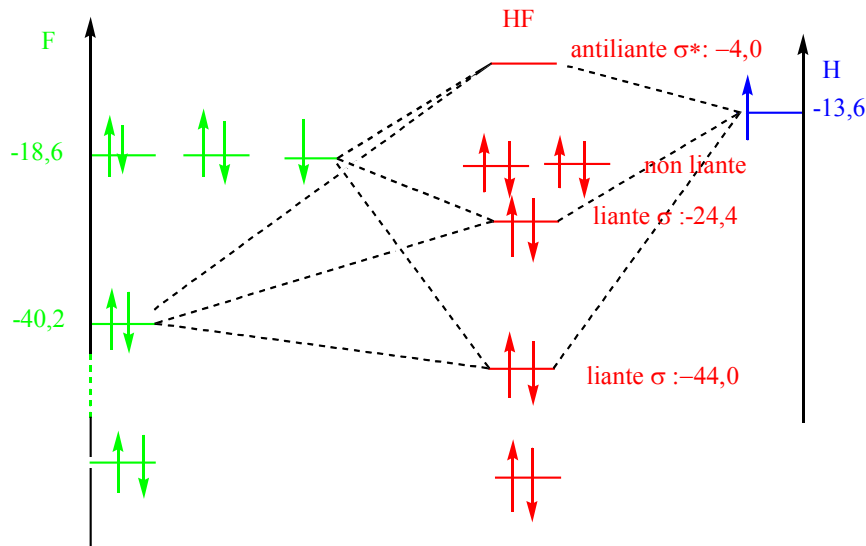
Et au déterminant séculaire qui permet la résolution de ces équations:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

- 4) Le déterminant séculaire de HF s'écrit :

$$\begin{vmatrix} -13,6 - E & -10,0 & -10,0 \\ -10,0 & -40,2 - E & 0 \\ -10,0 & 0 & -18,6 - E \end{vmatrix} = 0$$

5) Le diagramme de HF s'établit comme ci-dessous :



L'énergie de liaison est la différence entre l'énergie de la molécule (état final) et celle des atomes séparés (état initial) :

$$E_l = [2(-44,0) + 2(-24,4)] - [(-13,6) + (-18,6) + 2(-40,2)] = -24,2 \text{ eV}$$

6) Pour le niveau le plus bas si on reporte la valeur de l'énergie : -44,0 dans les équations séculaires on obtient :

$$(-13,6 + 44,0)c_1 + (-10,0)c_2 + (-10,0)c_3 = 0$$

$$-10,0c_1 + (-40,0 + 44,0)c_2 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad \text{condition de normalisation}$$

La résolution de ces trois équations donne les valeurs suivantes :

$$c_1 = 0,35 \quad c_2 = 0,92 \quad c_3 = 0,14 \quad \text{soit } \Phi = 0,35\Psi_1 + 0,92\Psi_2 + 0,14\Psi_3$$

De même la valeur -24,4 conduit à :

$$c_1 = 0,48 \quad c_2 = -0,30 \quad c_3 = 0,82 \quad \text{soit } \Phi = 0,48\Psi_1 - 0,30\Psi_2 + 0,82\Psi_3$$

Ces valeurs permettent d'accéder aux indices de charges :

$$q_i = \sum_{\text{orb. oc.}} n c_i^2$$

$$q_1 = 2(0,35)^2 + 2(0,48)^2 = 0,70$$

$$q_2 = 2(0,14)^2 + 2(0,82)^2 = 1,48$$

$$q_3 = 2(0,92)^2 + 2(-0,30)^2 = 1,90$$

On constate donc que l'hydrogène qui a fourni 1 électron, a "perdu" 0,3 électron ; alors que le fluor qui en a fourni 3 en récupère 3,3 soit 0,3 supplémentaire. Ceci démontre le **caractère ionique partiel** de la liaison HF