

DM 3 - Théorie des orbitales moléculaires**Exercice 1 – Diagramme du monoxyde d'azote**

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote ($Z = 7$) et de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) dans leur état fondamental puis établir une structure de Lewis de la molécule NO, en précisant brièvement la méthode utilisée.

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des espèces de type AB, qui mettent en jeu des éléments de la deuxième période, peuvent être construits en utilisant le diagramme corrélié des molécules de type A_2 . Un diagramme corrélié est un diagramme où les interactions s-p sont prises en compte.

2. Sur différents schémas, représenter les orbitales moléculaires résultant de l'interaction des orbitales atomiques suivantes : (les noyaux seront placés sur l'axe z ; préciser sur votre schéma la position des axes y et z)

- $2s - 2s$
- $2p - 2p$ (en détaillant les différents cas p_x , p_y et p_z). Expliquer pourquoi certaines interactions que l'on précisera ne conduisent pas à des orbitales moléculaires.
- $2s - 2p$ (en détaillant les différents cas p_x , p_y et p_z).

3. Préciser le type d'orbitales moléculaires obtenues.

4. Expliquer pourquoi il est possible d'avoir une représentation satisfaisante de la structure électronique de la molécule de dioxygène avec un diagramme d'orbitales moléculaires non corrélié alors qu'un diagramme corrélié est nécessaire pour la molécule de diazote.

On donne :

- Niveaux d'énergies de orbitales de valence de l'atome d'oxygène : $2s : -32,4 \text{ eV}$; $2p : -15,9 \text{ eV}$
- Niveaux d'énergies de orbitales de valence de l'atome d'azote : $2s : -26,6 \text{ eV}$; $2p : -12,9 \text{ eV}$

On souhaite établir le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO en utilisant la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Les seules orbitales atomiques retenues dans les combinaisons linéaires sont des orbitales atomiques correspondants aux électrons de valence conduisant à un recouvrement non nul. Les niveaux ns et np ne sont plus considérés comme étant à la même énergie. Dans un premier temps, on néglige les interactions entre orbitales atomiques s et p.

5. Construire avec ces hypothèses le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote. On pourra procéder par analogie avec la molécule O_2 .

En réalité on ne peut pas négliger le recouvrement entre orbitales atomiques s et p. Le diagramme des niveaux d'énergie électroniques de la molécule NO dans son état fondamental est représenté ci-dessous (on indique que le diagramme n'est pas à l'échelle). Toutes les orbitales atomiques ont été prises en compte pour la construction (valence et cœur).

6. Effectuer le remplissage électronique du diagramme. On énoncera correctement les règles utilisées.

7. Pour chaque orbitale moléculaire (OM) numérotée de 1 à 10, indiquer les orbitales atomiques (OA) dont la combinaison linéaire a donné lieu à sa formation. On précisera pour chaque OA son atome d'origine, sa forme géométrique (sa représentation conventionnelle) et son orientation (p_x , p_y ou p_z).

Pour chaque OM, on indiquera en outre l'atome d'origine (azote ou oxygène) qui contribue le plus fortement à sa formation.

8. Préciser le type (σ ou π) de chaque OM en indiquant si le recouvrement des OA dont elle est issue est liant, non liant ou antiliant.

9. Donner la configuration électronique de la molécule NO dans son état fondamental (on pourra utiliser la numérotation indiquée pour nommer les orbitales moléculaires). Est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier la réponse.

10. Sur quel atome est principalement localisée l'orbitale décrivant l'électron célibataire ? Ce résultat est-il en accord avec la représentation de Lewis ?

11. Expliquer pourquoi NO se dimérise facilement. Proposer une formule de Lewis pour N_2O_2 . Représenter la conformation stériquement la plus stable de cette molécule et préciser si elle est linéaire ou coudée.

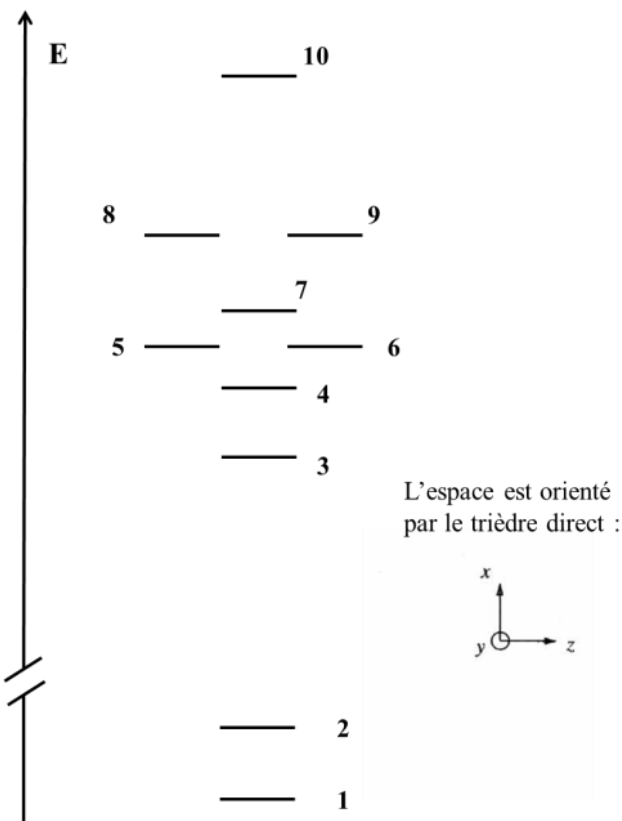
12. Calculer l'indice de liaison de NO. Comment évolue la longueur de liaison N-O quand on passe de l'ion NO^+ à la molécule NO puis à l'ion NO^- ? Justifier.

La molécule de monoxyde d'azote absorbe un rayonnement infra-rouge de longueur d'onde $\lambda = 5,26 \mu m$, le monoxyde de carbone CO absorbe un rayonnement infra-rouge de longueur d'onde $\lambda = 4,66 \mu m$ et le nombre d'onde d'une liaison C=O (groupement carbonyle) est approximé à 1700 cm^{-1} (soit $\lambda = 5,88 \mu m$).

On modélise la liaison chimique par un oscillateur harmonique de fréquence propre w , constante de force k , et de masse réduite μ (avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$ où a et b représentent 2 atomes).

On donne la relation : $w = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

13. Classer les constantes de force k des oscillateurs harmoniques modélisant les liaisons NO du monoxyde d'azote, CO du monoxyde de carbone et CO du carbonyle. En supposant que la nature des éléments chimiques liés influe de façon négligeable sur la constante de force, corrélérer ce classement avec l'indice de liaison précédemment calculé.



Exercice 2 – Diagramme de l'éthène

On considère l'éthène C_2H_4 dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... (**figure 1**).

Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités CH_2 : σ_F , π_F , n_σ ...

Ces orbitales, appelées orbitales de fragment, sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques (OA) : 1s pour les atomes d'hydrogène et 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z pour les atomes de carbone. Le principe de la formation des orbitales de fragment est décrit sur la **figure 2**.

On ne tient compte que des orbitales de valence.

1. Donner le caractère (liant, non liant, antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .
2. A quelle OA correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?
3. Quelles OA doit-on combiner pour obtenir le fragment n_σ ? Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?
4. Dessiner l'allure des 7 OM de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.
5. Expliquer les différences de dénomination des OM :
 - (a) σ ou π ,
 - (b) la présence ou l'absence de *.
6. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthène. Faire le lien avec sa représentation en Lewis.
7. Que pourrait provoquer une irradiation lumineuse d'énergie proche de la différence d'énergie entre l'OM la plus haute occupée en électron (notée HO) et la plus basse vacante (notée BV).

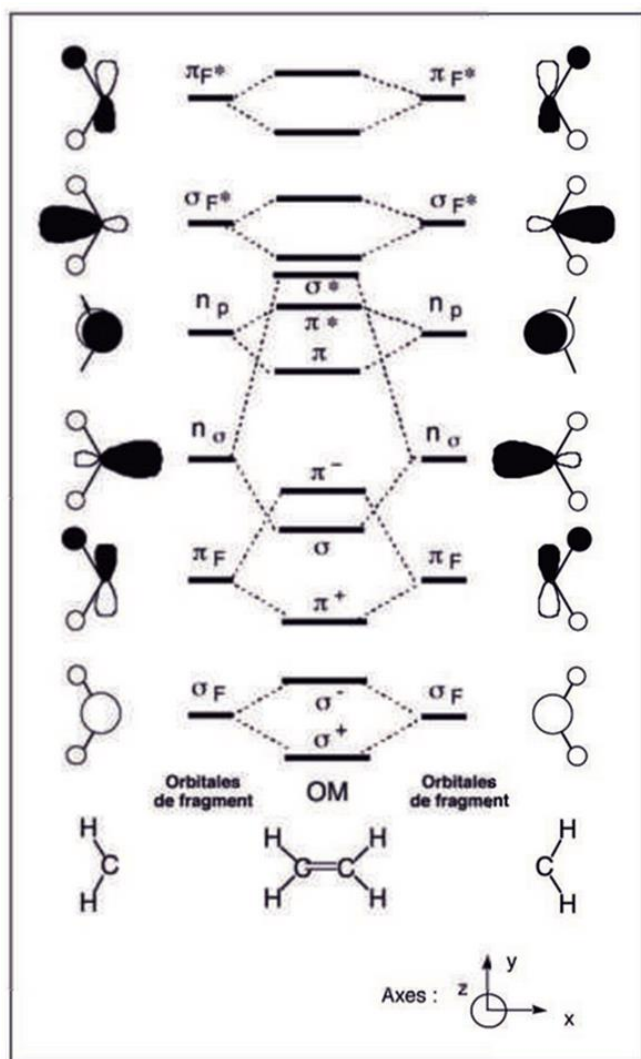


Figure 1

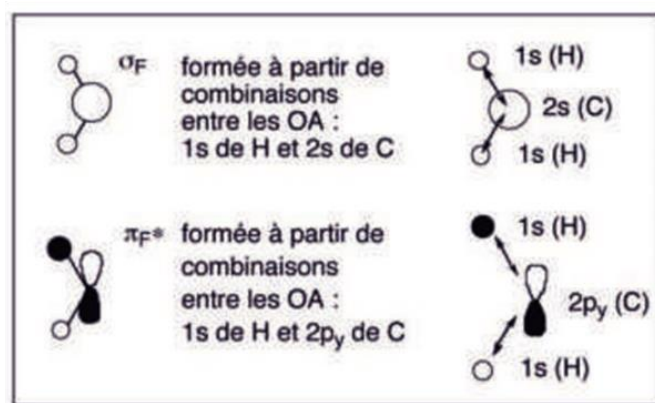


Figure 2