

A. Structure électronique du nitroxyle (HNO)

Dans l'approximation LCAO de valence, les 2 OM de symétrie π de HNO sont exprimées comme combinaisons linéaires des OA $2p_z$ des atomes d'azote et d'oxygène, notées respectivement $2p_N$ et $2p_O$. On note les coefficients LCAO C_N^i et C_O^i pour l'azote et l'oxygène dans les 2 OM φ_i ($i=1, 2$). En négligeant le recouvrement entre les OA, l'équation de Fock dans sa représentation matricielle prend la forme :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix}$$

A1. Donner l'expression et le sens physique des éléments de la matrice de Fock, F_{NN} , F_{OO} et F_{NO} .

A2. Résoudre ce système d'équations pour exprimer les termes ε_i en fonction des éléments de la matrice de Fock ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$).

A3. On donne ci-dessous les valeurs numériques (en eV) des éléments de la matrice de Fock calculés au niveau semi-empirique AM1 :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -6,538 & -8,121 \\ -8,121 & -9,908 \end{pmatrix}$$

En déduire les énergies ε_1 et ε_2 des deux OM.

A4. Schématiser sur un diagramme la formation des OM π à partir du couplage des OA $2p_N$ et $2p_O$. Représenter l'occupation électronique de chaque OM, et donner une analyse qualitative du transfert de la charge π entre les deux atomes.

A5. En utilisant les valeurs numériques données ou obtenues à la question A3, résoudre le système d'équations afin de déterminer la relation entre les coefficients LCAO de l'OM liante φ_1 .

A6. En utilisant la condition de normalisation de l'OM, déterminer l'expression LCAO de φ_1 .

A7. Calculer la population et la charge partielle π de N et O, ainsi que l'indice de liaison entre les deux atomes. On rappelle l'expression des éléments de la matrice densité :

$$D_{pq} = \sum_i C_{pi} \cdot C_{qi} \cdot n_i$$

B. Structure électronique de la nitrosamine (NH₂-NO)

La molécule de nitrosamine est obtenue en remplaçant l'atome d'hydrogène du nitroxyde par un groupement amine NH₂. Les OM de valence de la nitrosamine, déterminées au niveau AM1, sont données page suivante.

B1. Déterminer le nombre d'électrons de valence de la molécule.

B2. Identifier les OM de symétrie π , et donner le nombre d'électrons π dans la molécule.

B3. Donner une représentation schématique des OM π , en indiquant sur chaque liaison le caractère liant, antiliant ou non liant des couplages entre orbitales atomiques.

B4. A partir des coefficients LCAO, calculer les charges partielles π sur les atomes d'azote et d'oxygène.

B5. Calculer l'indice de liaison pour les liaisons N-N et N-O.

B6. Comparer les résultats obtenus aux questions B4 et B5 avec les résultats obtenus à la question A7. Le déplacement du nuage électronique π le long de la liaison C-O suite à la substitution de H par NH₂ était-il attendu ? Justifier.

B7. En utilisant le formalisme de Lewis, proposer un schéma de résonance cohérent avec les charges partielles et indices de liaison π calculés aux questions B4 et B5.

Orbitales moléculaires de la molécule NH₂-NO

RHF EIGENVECTORS AND EIGENVALUES

ROOT NO.		2	3	4	5	6	7	8	9
		-35.173	-25.492	-19.511	-18.899	-16.728	-14.727	-11.212	-10.965
		2 A'	3 A'	4 A'	5 A'	1 A''	6 A'	2 A''	7 A'
S N	1	0.1534	-0.5626	0.0449	0.1933	-0.0001	-0.2383	0.0000	0.3290
Px N	1	-0.3055	0.0822	0.4147	-0.1039	0.0001	0.3660	0.0000	-0.2395
Py N	1	0.2276	-0.0188	-0.2666	-0.4297	0.0002	0.3295	0.0000	-0.3024
Pz N	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.6515	-0.0002	-0.0277	0.0000
S O	2	-0.4632	0.4729	-0.3561	0.0064	0.0000	-0.1270	0.0000	0.0151
Px O	2	0.0722	0.2572	-0.4723	-0.0260	-0.0001	-0.3548	-0.0001	0.1963
Py O	2	0.0517	0.0009	-0.1632	-0.3560	0.0002	0.5264	0.0001	0.7070
Pz O	2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.6440	-0.0002	0.5484	0.0000
S N	3	0.7062	0.3472	0.0516	0.0089	-0.0001	-0.0145	0.0001	-0.1859
Px N	3	0.0113	-0.1681	0.0450	-0.6251	0.0001	-0.3373	-0.0003	-0.1368
Py N	3	-0.0885	0.3581	0.5158	-0.0737	0.0000	-0.1495	-0.0001	0.3150
Pz N	3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.4010	0.0001	-0.8358	0.0000
S H	4	0.2108	0.2539	0.3282	-0.2378	0.0000	-0.2564	-0.0001	0.2174
S H	5	0.2406	0.2122	-0.0104	0.4324	0.0000	0.2820	0.0000	0.0679
ROOT NO.		10	11	12	13	14			
		0.859	2.223	4.906	5.620	7.592			
		3 A''	8 A'	9 A'	10 A'	11 A'			
S N	1	0.0000	-0.1091	-0.2150	0.2230	-0.0838			
Px N	1	0.0000	0.0263	-0.2346	0.1052	-0.6361			
Py N	1	0.0001	-0.4599	-0.1575	0.4292	0.2409			
Pz N	1	-0.7582	-0.0001	0.0000	-0.0001	0.0000			
S O	2	0.0000	0.0152	0.0848	-0.0507	0.1599			
Px O	2	0.0000	-0.0867	-0.3652	0.2089	-0.5229			
Py O	2	0.0000	0.2152	0.0492	-0.1205	-0.0541			
Pz O	2	0.5334	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000			
S N	3	-0.0001	0.4971	-0.0375	0.0270	-0.0504			
Px N	3	0.0001	0.0000	-0.3001	-0.5894	0.0094			
Py N	3	0.0000	-0.0097	-0.4736	0.2577	0.4122			
Pz N	3	0.3751	0.0002	0.0001	0.0002	0.0000			
S H	4	0.0001	-0.4721	0.5706	0.0259	-0.2364			
S H	5	0.0002	-0.5018	-0.2994	-0.5282	0.0004			