

A. Structure électronique du nitroxyde (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} .

Les intégrales de Fock sont données par :

$$F_{NN} = \int 2p_N^*(v) \hat{F}(v) 2p_N(v) dV_v ; F_{OO} = \int 2p_O^*(v) \hat{F}(v) 2p_O(v) dV_v ;$$

$$F_{NO} = \int 2p_N^*(v) \hat{F}(v) 2p_O(v) dV_v$$

F_{NN} = énergie d'un électron de l'orbitale $2p_N$ dans le champ du noyau et le champ électrostatique moyen des autres électrons

F_{OO} = énergie d'un électron de l'orbitale $2p_O$ dans le champ du noyau et le champ électrostatique moyen des autres électrons

F_{ON} = énergie de couplage entre l'OA $2p_N$ et l'OA $2p_O$

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

Le système d'équations peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} - \varepsilon_i & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} - \varepsilon_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_N^i \\ C_O^i \end{pmatrix} = 0$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} F_{NN} - \varepsilon_i & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit :} \quad \varepsilon_i^2 - (F_{NN} + F_{OO})\varepsilon_i + F_{NN}F_{OO} - F_{NO}^2 = 0$$

On a donc : $\varepsilon_i = \frac{F_{NN} + F_{OO} \pm \sqrt{(F_{NN} - F_{OO})^2 + 4F_{NO}^2}}{2}$

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

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

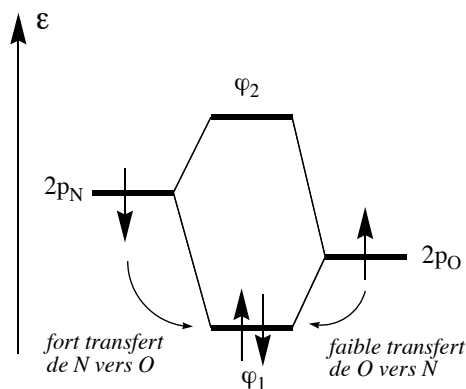
En déduire les énergies ε_1 et ε_2 des deux OM.

$$\varepsilon_1 = -16,517 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_2 = 0.071 \text{ eV}$$

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.

L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'azote. L'OA $2p_N$ est donc plus haute en énergie que l'OA $2p_O$. On obtient le diagramme orbitalaire ci-dessous, avec un transfert de charge de O vers N.



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 .

D'après A3, on a :

$$\begin{pmatrix} F_{NN} - \varepsilon_1 & F_{NO} \\ F_{NO} & F_{OO} - \varepsilon_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9,976 & -8,121 \\ -8,121 & 6,609 \end{pmatrix}$$

Le système d'équations de Fock devient donc :

$$9,976C_N - 8,121C_O = 0$$

$$-8,121C_N - 6,609C_O = 0$$

où les deux équations sont équivalentes. On obtient donc la relation entre les coefficients LCAO :

$$C_N = 0,8137C_O$$

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

La relation de normalisation de φ_1 donne :

$$C_N^2 + C_O^2 = 1$$

On en déduit donc d'après A5 :

$$\varphi_1 = 0,631 \cdot 2p_N + 0,776 \cdot 2p_O$$

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 :

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

$$Q_N = 2 \times 0,631^2 = 0,797 \Rightarrow \delta_N = 0,203$$

$$Q_O = 2 \times 0,776^2 = 1,203 \Rightarrow \delta_O = -0,203$$

$$IL_{NO} = 2 \times 0,631 \times 0,776 = 0,979$$

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

La molécule de nitrosamine est obtenue en remplaçant l'atome d'hydrogène du nitroxy 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.

18 électrons de valence.

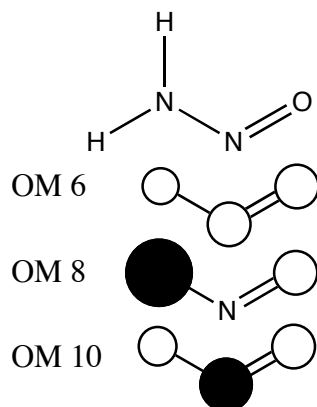
B2. Identifier les OM de symétrie π , et donner le nombre d'électrons π dans la molécule.

Les OM π sont les 6, 8 et 10. La 10 est vacante.

Il y a donc 4 électrons π au total.

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.

Représentation en vue de dessus des 3 OM π :



L'OM 6 est totalement liante, l'OM 8 est non liante, et l'OM 10 est totalement anti-liante.

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

Atome	Q	δ
N1	0,8504	0,1496
O	1,4310	-0,4310
N2	1,7187	0,2813

(L'atome N2 fournit 2 électrons π au système)

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

Liaison	IL
NN	0,5688
NO	0,8088

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 NH_2 était-il attendu ? Justifier.

	<u>HNO</u>	<u>NH_2NO</u>
δ_o	-0,203	-0,4310
$\text{IL}_{\text{N-O}}$	0,979	0,8088

La substitution de H par un groupe NH_2 introduit 2 électrons π supplémentaires dans la molécule. Il s'ensuit une diminution de l'indice de la liaison N-O, et une augmentation de la

charge partielle π de l'oxygène. La liaison π N-O est donc appauvrie en électrons, au profit de l'atome d'oxygène. Cet effet est une conséquence directe de l'effet +M du groupe NH_2 .

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.

