

Corrigé TD1

Question 1

L'azote possède 5 électrons de valence et l'oxygène en possède 6. Ces atomes appartiennent à la seconde période et respectent la règle de l'octet.

Le nombre total d'électrons de valence de l'ion est $N_{\text{tot}}=5+6-1=10$, soit 5 doublets à placer.

Chaque doublet libre compte pour deux électrons, chaque liaison compte pour un électron. L'oxygène est entouré de $2 \times 1 + 2 \times 2 = 5$ électrons dans l'ion NO^+ soit un électron de moins par rapport à donc l'oxygène porte une charge formelle $cf=5-4=+1$. L'azote est entouré de $1 \times 3 + 2 \times 2 = 5$ électrons dans l'ion NO^+ soit le même nombre d'électron que l'azote atomique. Il ne porte pas de charge formelle .

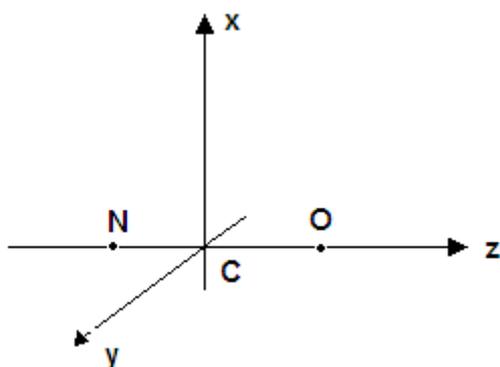
Il n'existe pas de forme mésomère sans lacune.

Conclusion

La forme de Lewis de NO^+ est $|\text{N} \equiv \text{O}|^+$

Question 2

Dans toute étude des O.M. d'une molécule ou d'un ion, il est impératif de définir le repère Cxyz car les orbitales atomiques sont orientées..



Les orbitales de valence de l'azote sont les orbitales s et p du niveau $n=2$, soit : $2s_{\text{N}}$, $2p_{x\text{N}}$, $2p_{y\text{N}}$ et $2p_{z\text{N}}$

Les orbitales de valence de l'oxygène sont les orbitales s et p du niveau $n=2$, soit : $2s_{\text{O}}$, $2p_{x\text{O}}$, $2p_{y\text{O}}$ et $2p_{z\text{O}}$

Les orbitales s et $2p_z$ sont invariantes par rotation d'un angle quelconque autour de l'axe de symétrie NO. Elles formeront de orbitales σ , elles-mêmes invariantes par rotation d'un angle quelconque autour de l'axe de symétrie NO.

Les orbitales $2p_x$ sont symétriques par rapport au plan σ_{xz} et changent de signe lors d'une symétrie par rapport au plan σ_{yz} .

Les orbitales $2p_y$ sont symétriques par rapport au plan σ_{yz} et changent de signe lors d'une symétrie par rapport au plan σ_{xz} .

Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ ne possèdent pas les mêmes symétries, elles ne se combinent pas entre elles.

On va combiner séparément les orbitales $2p_x$ et $2p_y$.

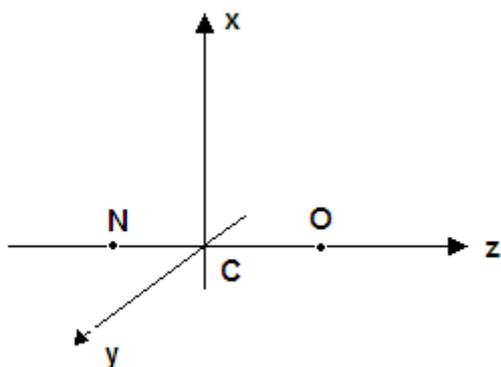
Enfin, on obtiendra autant d'O.M. que d'O.A. engagées dans la combinaison linéaire.

Conclusion

Symétries des O.M. obtenues	O.A. de l'azote engagées dans la combinaison linéaire	O.A. de l'oxygène engagées dans la combinaison linéaire	Nombre d'O.M. obtenues
σ	$2s_N, 2p_{zN}$	$2s_O, 2p_{zO}$	Combinaison de 4 O.A. ⇒ Obtention de 4 O.M.
π_x	$2p_{xN}$	$2p_{xO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.
π_y	$2p_{yN}$	$2p_{yO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.

Question 3

En appliquant les règles de symétrie, les orbitales atomiques sont séparées en trois groupes de symétrie distincts : σ , π_x et π_y .



Symétries des O.M. obtenues	O.A. de l'azote engagées dans la combinaison linéaire	O.A. de l'oxygène engagées dans la combinaison linéaire	Nombre d'O.M. obtenues
σ	$2s_N, 2p_{zN}$	$2s_O, 2p_{zO}$	Combinaison de 4 O.A. ⇒ Obtention de 4 O.M.
π_x	$2p_{xN}$	$2p_{xO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.
π_y	$2p_{yN}$	$2p_{yO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.

Pour chaque groupe, il faut déterminer quelles sont les orbitales qui vont intervenir dans la combinaison linéaire en calculant la différence d'énergie entre les O.A. On ne considère que les O.A. appartenant à deux atomes différents.

$\Delta E_{2sO,2sN} = |-32.4+25.6| = 6.8 \text{ eV} > 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. ne se combinent pas.
 $\Delta E_{2sO,2pzN} = |-32.4+12.9| = 19.5 \text{ eV} > 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. ne se combinent pas.
 $\Delta E_{2sN,2pzO} = |-25.6+15.9| = 9.7 \text{ eV} > 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. ne se combinent pas.
 $\Delta E_{2pzO,2pzN} = |-15.9+12.9| = 3 \text{ eV} < 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. se combinent.
 $\Delta E_{2pxO,2pxN} = |-15.9+12.9| = 3 \text{ eV} < 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. se combinent.
 $\Delta E_{2pyO,2pyN} = |-15.9+12.9| = 3 \text{ eV} < 5 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. se combinent.

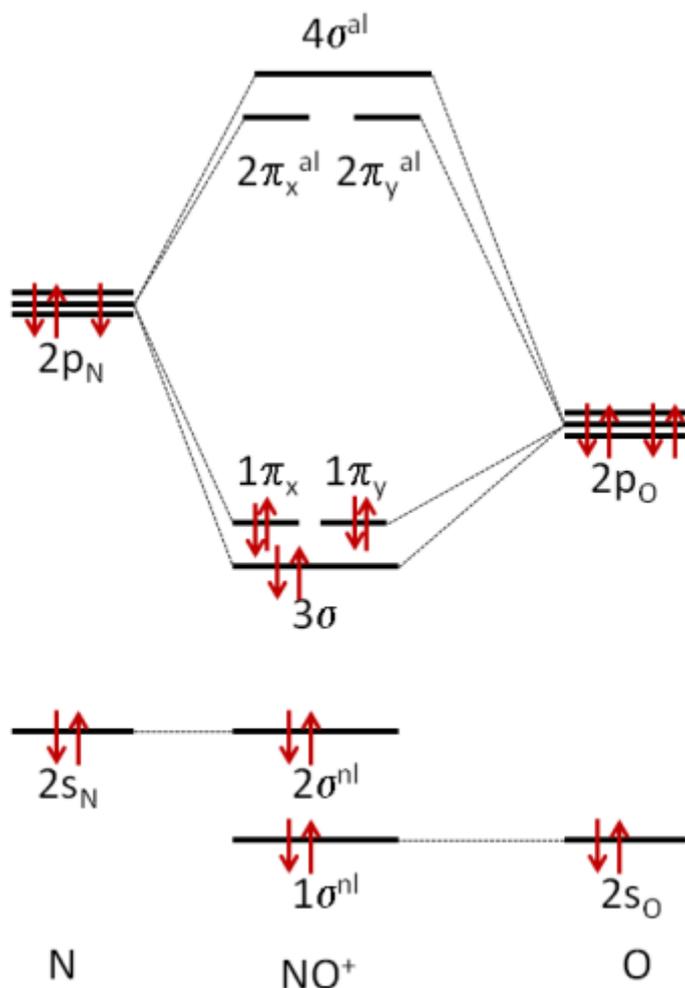
Symétries des O.M. obtenues	O.A. de l'azote engagées dans la combinaison linéaire	O.A. de l'oxygène engagées dans la combinaison linéaire	O.M. obtenues (caractère et nom)	Combinaison linéaire	Forme symbolique (1)
σ	$2s_N$	-	σ^{nl} non-liante	$\sigma^{nl}=2s_N$	
σ	-	$2s_O$	σ^{nl} non-liante	$\sigma^{nl}=2s_O$	
σ	$2p_{zN}$	$2p_{zO}$	2 O.M. σ liante σ^{al} anti-liante	2 C.L. $\sigma = C_{2p_{zN}} \cdot 2p_{zN} + C_{2p_{zO}} \cdot 2p_{zO}$ $\sigma^{al} = C_{2p_{zN}}^{al} \cdot 2p_{zN} + C_{2p_{zO}}^{al} \cdot 2p_{zO}$	
π_x	$2p_{xN}$	$2p_{xO}$	2 O.M. π_x liante π_x^{al} anti-liante	2 C.L. $\pi_x = C_{2p_{xN}} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_{xO}} \cdot 2p_{xO}$ $\pi_x^{al} = C_{2p_{xN}}^{al} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_{xO}}^{al} \cdot 2p_{xO}$	
π_y	$2p_{yN}$	$2p_{yO}$	2 O.M. π_y liante π_y^{al} anti-liante	2 C.L. $\pi_y = C_{2p_{yN}} \cdot 2p_{yN} + C_{2p_{yO}} \cdot 2p_{yO}$ $\pi_y^{al} = C_{2p_{yN}}^{al} \cdot 2p_{yN} + C_{2p_{yO}}^{al} \cdot 2p_{yO}$	

(1) La forme symbolique est une représentation graphique simplifiée de la fonction d'onde moléculaire (combinaison linéaire des O.A.). Par convention, les parties positives des fonctions d'onde sont représentées en noir et les parties négatives en blanc. Les fonctions d'onde sont définies au signe près. Seuls leurs carrés ont une signification physique (densité de probabilité de présence électronique).

Les interactions entre les O.A. formant des O.M. σ sont plus importantes que les interactions entre les O.A. formant des O.M. π . L'énergie de l'orbitale σ liante sera plus basse que l'énergie des orbitales π liantes. Inversement, l'énergie de l'orbitale σ anti-liante sera plus haute que l'énergie des orbitales π anti-liantes.

Les O.M. sont numérotées par type de symétrie à partir de l'orbitale la plus basse en énergie.

Les électrons sont placés sur les orbitales par ordre croissant d'énergie. Ici, 10 électrons ont été placés car nous traitons NO⁺.

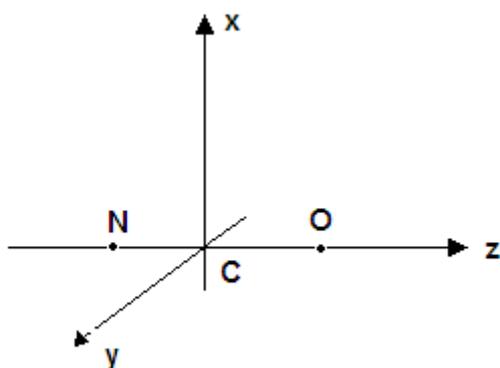


O.M. obtenues (caractère et nom)	Combinaison linéaire	Forme symbolique (1)
2σ ^{nl}	$\sigma^{nl} = 2s_N$	
1σ ^{nl}	$\sigma^{nl} = 2s_O$	
3σ 4σ ^{al}	$\sigma = C_{2p_z N} \cdot 2p_{zN} + C_{2p_z O} \cdot 2p_{zO}$ $\sigma^{al} = C_{2p_z N}^{al} \cdot 2p_{zN} + C_{2p_z O}^{al} \cdot 2p_{zO}$	
1π _x 2π _x ^{al}	$\pi_x = C_{2p_x N} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_x O} \cdot 2p_{xO}$ $\pi_x^{al} = C_{2p_x N}^{al} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_x O}^{al} \cdot 2p_{xO}$	

$1\pi_y$ $2\pi_y^{al}$	$\pi_y = C_{2p_yN} \cdot 2p_{yN} + C_{2p_yO} \cdot 2p_{yO}$ $\pi_y^{al} = C_{2p_yN}^{al} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_yO}^{al} \cdot 2p_{xO}$	
---------------------------	---	--

Question 4

En appliquant les règles de symétrie, les orbitales atomiques sont séparées en trois groupes de symétrie distincts : σ , π_x et π_y .



Symétries des O.M. obtenues	O.A. de l'azote engagées dans la combinaison linéaire	O.A. de l'oxygène engagées dans la combinaison linéaire	Nombre d'O.M. obtenues
σ	$2s_N, 2p_{zN}$	$2s_O, 2p_{zO}$	Combinaison de 4 O.A. ⇒ Obtention de 4 O.M.
π_x	$2p_{xN}$	$2p_{xO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.
π_y	$2p_{yN}$	$2p_{yO}$	Combinaison de 2 O.A. ⇒ Obtention de 2 O.M.

Pour chaque groupe, il faut déterminer quelles sont les orbitales qui vont intervenir dans la combinaison linéaire en calculant la différence d'énergie entre les O.A. On ne considère que les O.A. appartenant à deux atomes différents.

$$\Delta E_{2sO, 2sN} = |-32.4 + 25.6| = 6.8 \text{ eV} < 10 \text{ eV} \quad (1)$$

$$\Delta E_{2sO, 2p_{zN}} = |-32.4 + 12.9| = 19.5 \text{ eV} > 10 \text{ eV} \quad (2)$$

$$\Delta E_{2sN, 2p_{zO}} = |-25.6 + 15.9| = 9.7 \text{ eV} < 10 \text{ eV} \quad (3)$$

$$\Delta E_{2p_{zO}, 2p_{zN}} = |-15.9 + 12.9| = 3 \text{ eV} < 10 \text{ eV} \quad (4)$$

Les orbitales $2s_O, 2s_N$ interagissent (du fait de (1)).

Les orbitales $2p_{zO}$ et $2s_N$ interagissent (du fait de (3)). Donc les 3 orbitales interagissent entre elles.

Les orbitales $2p_{zO}$ et $2p_{zN}$ interagissent (du fait de (4)) ⇒ les 4 O.A. se combinent pour former 4 O.M.

Ne jamais combiner les O.A. d'un groupe donné 2 à 2. Regrouper toutes les O.A. pouvant interagir entre elles puis construire des combinaisons linéaires en utilisant toutes ces O.A.

$\Delta E_{2p_x O, 2p_x N} = |-15.9 + 12.9| = 3 \text{ eV} < 10 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. se combinent.

$\Delta E_{2p_y O, 2p_y N} = |-15.9 + 12.9| = 3 \text{ eV} < 10 \text{ eV} \Rightarrow$ les deux O.A. se combinent.

Soit pour chaque symétrie, 2 O.A. qui se combinent pour former de 2 O.M. respectivement liante et anti-liante.

Symétries des O.M. obtenues	O.A. de l'azote engagées dans la combinaison linéaire	O.A. de l'oxygène engagées dans la combinaison linéaire	O.M. obtenues (caractère et nom)	Combinaison linéaire
σ	$2s_N, 2p_{zN}$	$2s_O, 2p_{zO}$	4 O.M.	<p>4 C.L.</p> $1\sigma = C_{2sN}^{(1)} \cdot 2s_N + C_{2p_{zN}}^{(1)} \cdot 2p_{zN} + C_{2sO}^{(1)} \cdot 2s_O + C_{2p_{zO}}^{(1)}$ $2\sigma = C_{2sN}^{(2)} \cdot 2s_N + C_{2p_{zN}}^{(2)} \cdot 2p_{zN} + C_{2sO}^{(2)} \cdot 2s_O + C_{2p_{zO}}^{(2)}$ $3\sigma = C_{2sN}^{(3)} \cdot 2s_N + C_{2p_{zN}}^{(3)} \cdot 2p_{zN} + C_{2sO}^{(3)} \cdot 2s_O + C_{2p_{zO}}^{(3)}$ $4\sigma^{al} = C_{2sN}^{(4)} \cdot 2s_N + C_{2p_{zN}}^{(4)} \cdot 2p_{zN} + C_{2sO}^{(4)} \cdot 2s_O + C_{2p_{zO}}^{(4)}$
π_x	$2p_{xN}$	$2p_{xO}$	2 O.M. π_x liante π_x^{al} anti-liante	<p>2 C.L.</p> $\pi_x = C_{2p_{xN}} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_{xO}} \cdot 2p_{xO}$ $\pi_x^{al} = C_{2p_{xN}}^{al} \cdot 2p_{xN} + C_{2p_{xO}}^{al} \cdot 2p_{xO}$
π_y	$2p_{yN}$	$2p_{yO}$	2 O.M. π_y liante π_y^{al} anti-liante	<p>2 C.L.</p> $\pi_y = C_{2p_{yN}} \cdot 2p_{yN} + C_{2p_{yO}} \cdot 2p_{yO}$ $\pi_y^{al} = C_{2p_{yN}}^{al} \cdot 2p_{yN} + C_{2p_{yO}}^{al} \cdot 2p_{yO}$

Les fonctions d'onde sont définies au signe près. Seuls leurs carrés ont une signification physique (densité de probabilité de présence électronique).

Les interactions entre les O.A. formant des O.M. σ sont plus importantes que les interactions entre les O.A. formant des O.M. π . L'énergie de l'orbitale σ liante sera plus basse que l'énergie des orbitales π liantes. Inversement, l'énergie de l'orbitale σ anti-liante sera plus haute que l'énergie des orbitales π anti-liantes.

Les O.M. sont numérotées par type de symétrie à partir de l'orbitale la plus basse en énergie

Diagramme NO⁺ ΔE < 10 eV

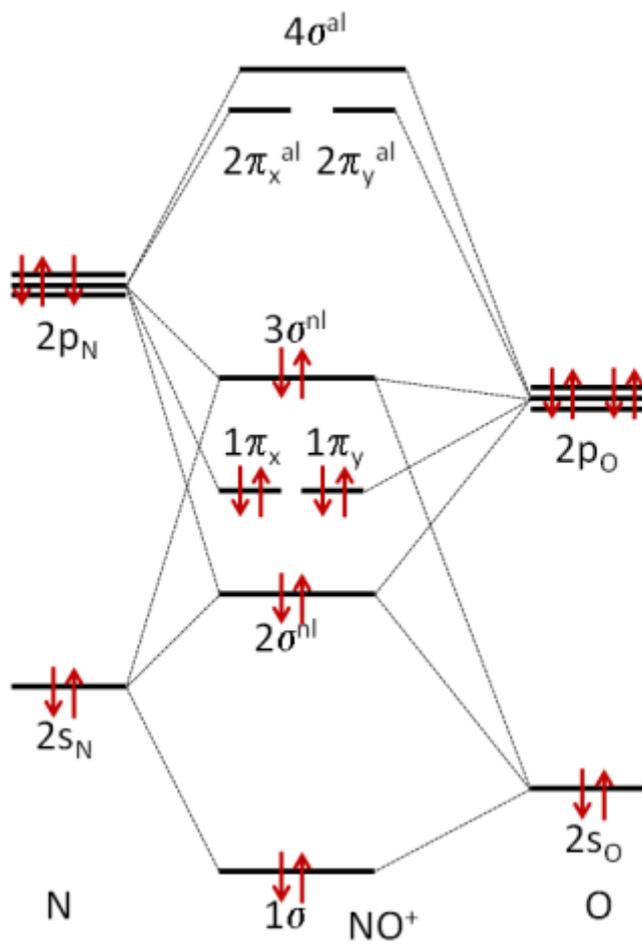
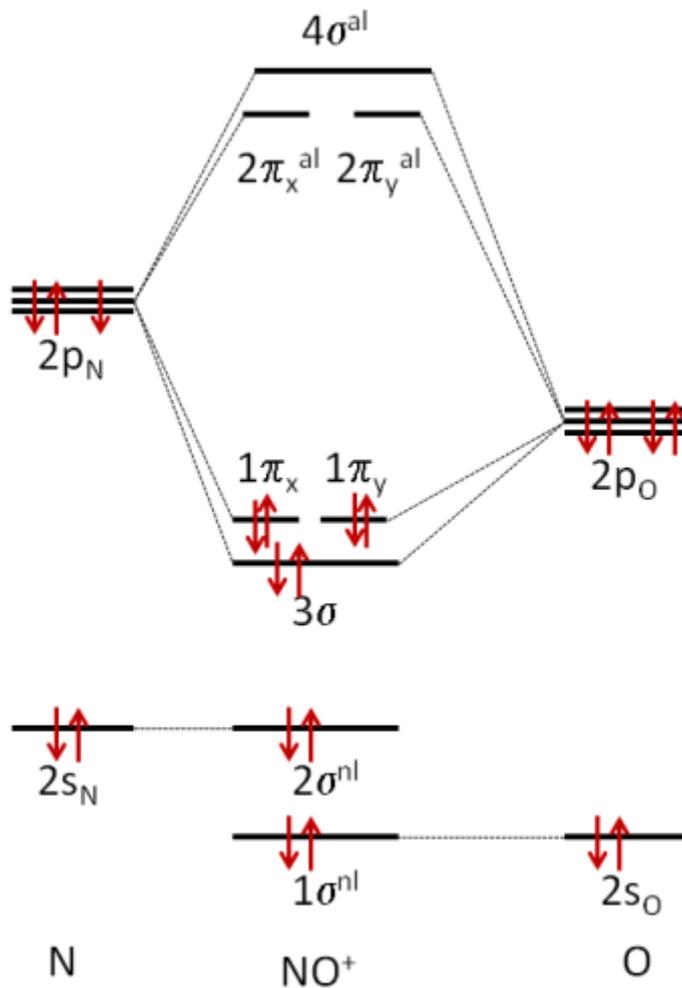


Diagramme NO⁺ ΔE < 5 eV



Comparaison entre les deux diagrammes

L'orbitale 1σ initialement non-liante devient liante du fait des interactions avec les orbitales de l'azote. Son énergie baisse.

L'orbitale 2σ voit son énergie augmenter du fait des interactions entre les 4 O.A.

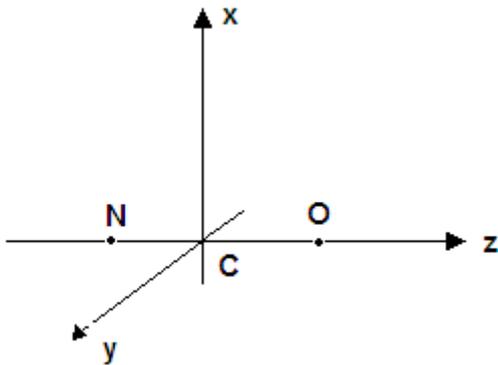
L'orbitale 3σ initialement liante devient moins liante voire non-liante à cause des interactions avec les O.A. 2s_N et 2s_O. Son énergie augmente et devient supérieure à l'énergie des O.M. 1π.

Les orbitales 2σ et 3σ sont considérées comme non-liantes.

L'énergie des O.M. 1π et 2π n'est pas modifiée car les interactions ne changent pas.

Question 5

Diagramme NO^+ $\Delta E < 10 \text{ eV}$



L'indice de liaison est donné par : $i_{\text{liaison}} = \frac{Nb_{\text{électrons liants}} - Nb_{\text{électrons anti-liants}}}{2}$

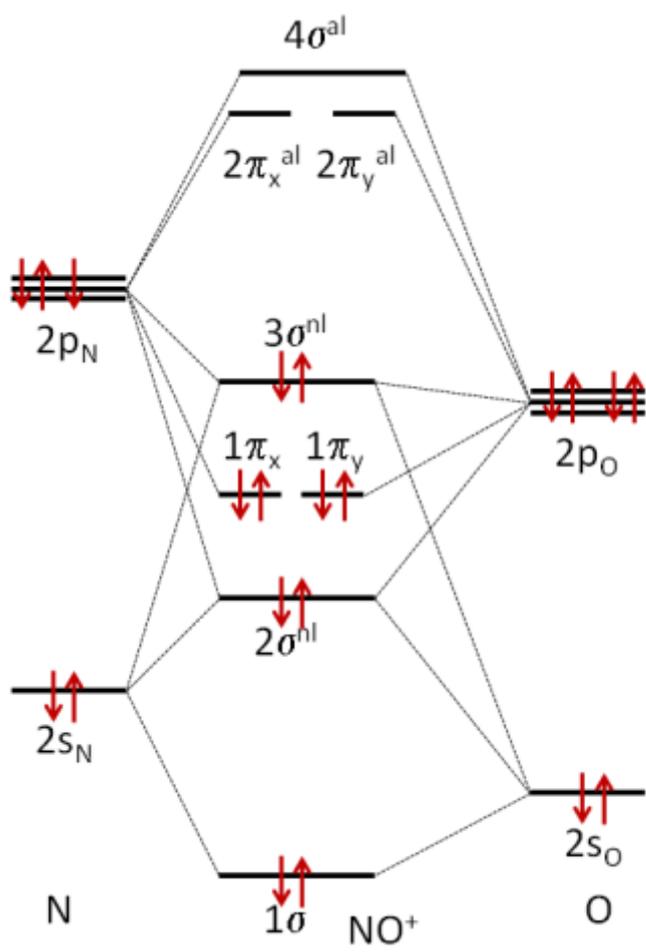
$$\text{soit } i_{\text{liaison}} = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

ce qui est cohérent avec la forme de Lewis proposée dans la solution 1.

Puisque tous les électrons sont appariés, le modèle prévoit que NO^+ est diamagnétique.

Les orbitales $2p_{\text{O}}$ ont un poids plus important dans les orbitales 1π car elles sont plus proches en énergie des O.M. 1π . De même, l'orbitale $2s_{\text{O}}$ a un poids plus important dans l'orbitale 1σ . Donc le nuage électronique est plutôt déplacé vers l'oxygène, ce qui est plus cohérent que la forme de Lewis proposée car l'oxygène est plus électronégatif que l'azote.

Le modèle prévoit donc que le moment dipolaire de l'ion sera orienté de l'oxygène vers l'azote.



Question 6

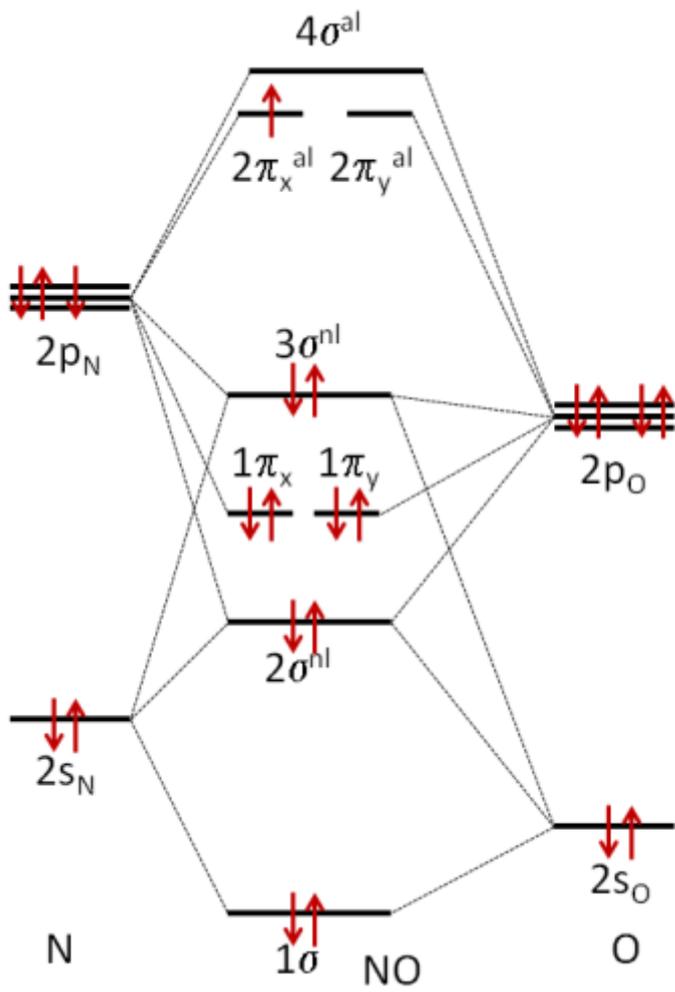


Diagramme NO

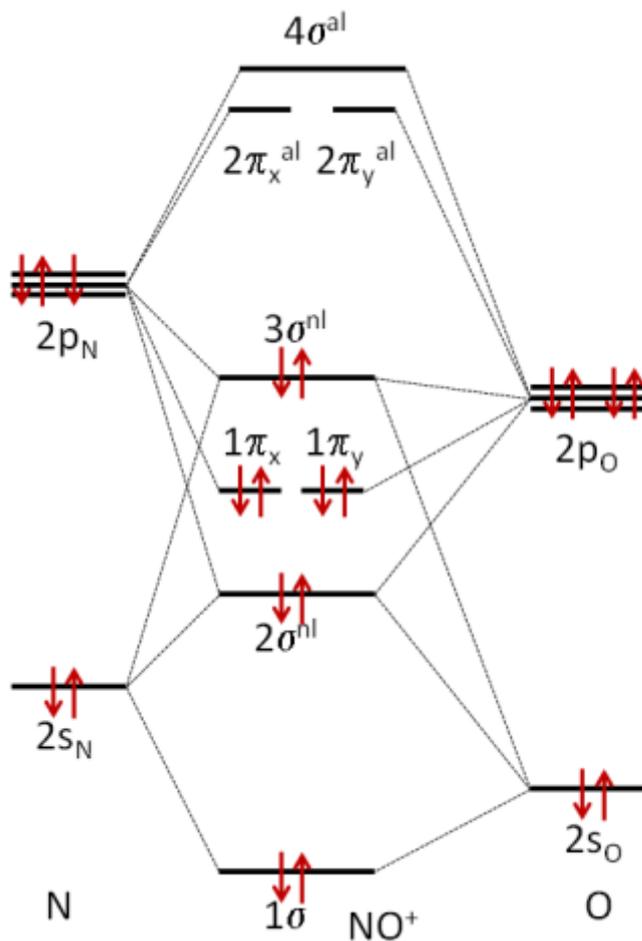
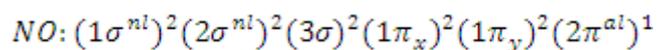
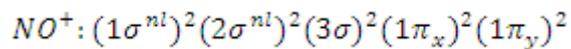


Diagramme NO^+

Les Configurations électroniques de NO et de NO^+ :



Pour obtenir la configuration électronique de NO, il faut ajouter un électron dans une orbitale anti-liante. Dans ce cas, le modèle prévoit que la liaison est affaiblie ce qui conduit à une augmentation de la longueur de la liaison. donc la liaison de l'ion NO^+ est plus petite que la liaison de la molécule NO.