
LIEN SPECTROSCOPIE / ORBITALES MOLÉCULAIRES

1. L'énergie d'un photon est reliée à la longueur d'onde par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

1 eV représente l'énergie acquise par un électron sous une différence de potentiel de 1 V donc $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

On en déduit pour $\lambda = 200 \text{ nm}$:

$$E_{200 \text{ nm}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{200 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,20 \text{ eV}$$

et $\lambda = 800 \text{ nm}$:

$$E_{800 \text{ nm}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{800 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,55 \text{ eV}$$

2. Configuration électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^2$
3. Les orbitales frontalières sont :

- l'orbitale peuplée de plus haute énergie (haute occupée, HO),
- l'orbitale vacante de plus basse énergie (basse vacante, BV)

4. Une orbitale π s'obtient par combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui effectuent un recouvrement latéral, c'est-à-dire que l'orbitale moléculaire possède un plan nodal contenant l'axe internucléaire.

L'orbitale est dite liante si le recouvrement entre orbitales atomiques est positif, source de stabilisation, et antiliante dans le cas contraire.

5. Par un raisonnement analogue à la question 1 :

$$E_{165 \text{ nm}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{165 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 7,52 \text{ eV}$$

La condition de résonance implique que l'énergie du photon absorbé soit égale à la différence d'énergie entre niveau peuplé et niveau vacant, donc l'écart énergétique HO-BV de l'éthène vaut 7,52 eV.

6. On en déduit $\beta \approx -3,76 \text{ eV}$.

7. En plaçant deux électrons par niveau d'énergie on construit le tableau suivant :

n	2	4	6	8	10
i_{HO}	1	2	3	4	5
i_{BV}	2	3	4	5	6
$\frac{E_{\text{HO}} - E_{\text{BV}}}{2\beta}$	1,00	0,62	0,44	0,35	0,28
$E_{\text{photon}} \text{ (eV)}$	7,53	5,72	4,64	4,09	3,72

On effectue la régression linéaire de E_{photon} en fonction de $\frac{E_{\text{HO}} - E_{\text{BV}}}{2\beta}$ car d'après la condition de résonance :

$$E_{\text{photon}} = E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = -2\beta \times \frac{E_{\text{HO}} - E_{\text{BV}}}{2\beta}$$

On obtient une droite d'équation $y = 5,34x + 2,26$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,998.

Le coefficient de corrélation montre l'existence d'une relation entre résultats expérimentaux et formule de Coulson. L'ordonnée à l'origine non nulle met probablement en évidence une limite du modèle. On peut à nouveau estimer la valeur de β avec le coefficient directeur, on obtient $\beta = -2,67$ eV, valeur significativement différente de la précédente.