
LIEN SPECTROSCOPIE / ORBITALES MOLÉCULAIRES

D'après Agrégation externe option Physique 2013

L'énergie des photons UV-Visible conduit à une excitation de la matière par transition entre niveaux électroniques.

1. La gamme de longueur d'onde pour l'UV-Visible s'étend de 200 nm à 800 nm. Calculer en eV l'énergie des photons correspondant à ces bornes. *On considère ici et dans tout ce qui suit l'UV proche.*
2. Donner la configuration électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental.
3. Les niveaux d'énergie occupés par les électrons des molécules peuvent être décrits par ceux des orbitales moléculaires (OM) qui résultent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) des atomes les constituant.
On se restreint dans cette partie à la description des orbitales moléculaires dites orbitales frontalières des systèmes éthyléniques.
Rappeler ce qu'on appelle orbitales frontalières pour une molécule.
4. Les deux orbitales frontalières de l'éthylène, ou éthène, ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) sont de nature π (liante) et π^* (anti-liante).
Définir les termes : orbitales π , liante et anti-liante.
5. L'absorption d'un photon UV-Visible se traduit par le passage d'un électron du niveau fondamental à un niveau excité. On ne considère ici que la transition de moindre énergie possible. Dans le cas de l'éthylène, la longueur d'onde d'absorption mesurée vaut 165 nm, en déduire la valeur de l'écart énergétique HO-BV.
6. Dans la méthode de Hückel, caractérisée par deux paramètres α et β homogènes à des énergies, et négatifs, l'écart HO-BV pour l'éthène vaut 2β en valeur absolue. En déduire une estimation de β .
7. Coulson a proposé la formule suivante pour le calcul des énergies E_i des orbitales moléculaires pour un polyène conjugué linéaire à n atomes de carbone, i variant de 1 à n .

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)$$

Ces orbitales sont peuplées par n électrons.

Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption pour les polyènes conjugués à n atomes de carbone sont les suivantes :

n	2	4	6	8	10
λ / nm	165	217	268	304	334

Montrer qu'il existe une corrélation entre les résultats expérimentaux et la formule de Coulson. Commenter.

Données :

- Numéro atomique : $Z(\text{C}) = 6$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$