

Chapitre STR 08

Structure électronique des molécules polyatomiques

Sommaire

I. Technique de la fragmentation

I.1. Position du problème

I.2. Principe

I.3. Mise en œuvre

II. Exemples

II.1. Diagramme de l'eau

II.2. Diagramme de l'ion ammonium

Le chapitre STR 07 a ouvert la voie à la description de la densité électronique dans les molécules, à l'aide des orbitales moléculaires. L'étude se limitait néanmoins aux molécules diatomiques. Dans ce chapitre, nous allons étendre ces outils aux molécules polyatomiques.

I. Technique de la fragmentation

I.1. Position du problème

Considérons que nous souhaitons construire le diagramme d'orbitales moléculaires de valence de l'eau. Chaque atome d'hydrogène interviendra par une orbitale atomique $1s$, l'atome d'oxygène interviendra par les orbitales atomiques $2s$ et $2p$.

Nous disposons d'outils pour construire le diagramme d'interaction d'orbitales atomiques sur deux atomes différents, mais pas pour trois. Or l'application du critère énergétique et du critère de recouvrement ne permet pas de se ramener à des interactions à deux atomes.

I.2. Principe

Afin de contourner la difficulté d'une interaction simultanée entre des orbitales atomiques sur 3 atomes différents A, B et C, la technique de fragmentation consiste à effectuer ces interactions successives : on traite d'abord l'interaction entre deux atomes A et B, puis on fait interagir le troisième atome C avec le résultat de la première interaction.

Cette technique est dite de fragmentation car on sépare la molécule initiale en deux fragments, A et B d'une part, C d'autre part. Les orbitales obtenues après l'interaction entre A et B sont appelées orbitales de fragment.

Le choix des fragments pertinents n'est pas au programme (il est lié aux propriétés de symétrie de la molécule), et n'ont pas de rapport avec les liaisons chimiques de la structure de Lewis : il est tout à fait possible d'avoir un fragment avec deux atomes qui ne sont pas liés sur le schéma de Lewis. En revanche la disposition géométrique des atomes dans le fragment est la même que dans la molécule finale.

Le résultat final ne dépend pas de la fragmentation choisie, ni de l'ordre de traitement des fragments. Néanmoins certains choix sont plus judicieux que d'autres pour la mise en oeuvre de la technique.

Remarque

Il est possible d'effectuer des fragmentations successives, pour pouvoir se ramener à un ensemble de situations simples connues. Par exemple pour le méthane CH_4 , on peut avoir un fragment C et un fragment constitué par les 4 atomes d'hydrogène, qui peut lui-même être fragmenté à nouveau en deux paires d'atomes d'hydrogène.

♥ A retenir

Pour construire les orbitales moléculaires d'entités polyatomiques (en pratique quelques atomes), il est possible de découper la molécule en morceaux plus petits, appelés, fragments, dont on sait déterminer les orbitales moléculaires. Ces fragments n'ont aucune réalité chimique, et peuvent mettre en jeu des atomes non liés sur le schéma de Lewis.

I.3. Mise en œuvre

Une fois la fragmentation effectuée, les règles de construction du diagramme d'orbitales moléculaires sont les mêmes que pour les diatomiques, en considérant les fragments à la place des atomes.

♥ A retenir

Deux orbitales de fragment peuvent interagir si elles sont d'énergies proches et de recouvrement non nul.

Dans le cadre du programme de PC, les orbitales de fragment sont fournies, voire le diagramme final, et l'enjeu est l'interprétation du diagramme. Le choix judicieux des fragments facilite l'analyse de l'interaction entre fragments, de nombreux recouvrements pouvant être nuls.

💡 Complément

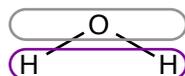
Une application possible de la méthode des fragments est la détermination de la géométrie optimale d'une molécule par comparaison des diagrammes, par exemple savoir si une molécule AH_2 est linéaire ou coudée par la construction de deux diagrammes d'OM du fragment A avec le fragment H_2 , dans deux géométries différentes.

II. Exemples**II.1. Diagramme de l'eau**

Considérons le cas de la molécule d'eau. Deux fragmentations sont envisageables *a priori* :

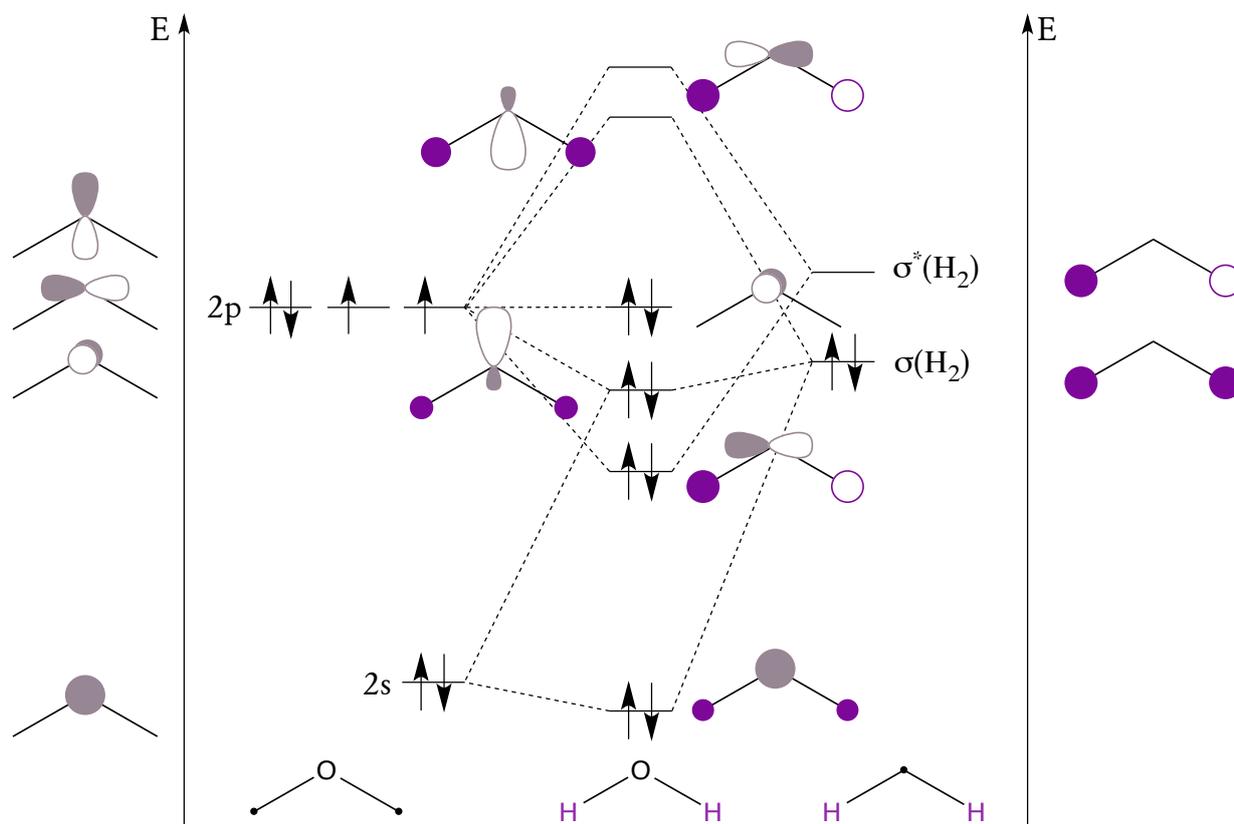
- OH d'une part et H d'autre part,
- O d'une part et H_2 d'autre part.

Contrairement à l'intuition que pourrait induire le schéma de Lewis, la deuxième fragmentation est la plus judicieuse, car elle respecte la symétrie de la molécule, ce qui va permettre d'observer de nombreux recouvrements nuls entre orbitales de fragment.



Construire les orbitales du fragment H_2 revient à construire le diagramme d'OM du dihydrogène (deux orbitales $1s$ identiques qui interagissent), la seule différence étant que le recouvrement est plus faible car la distance entre les deux atomes d'hydrogène est plus importante. Les orbitales du fragment O sont directement les orbitales atomiques.

Le diagramme d'OM obtenu pour la molécule d'eau est représenté ci-dessous.



Application 1 En tenant compte de la géométrie de la molécule d'eau, prévoir le caractère nul ou non du recouvrement de l'orbitale de fragment notée $\sigma(\text{H}_2)$ avec chacune des orbitales atomiques de l'oxygène. Même question pour $\sigma^*(\text{H}_2)$.

Le plan de représentation sera (xOy) avec x l'axe horizontal et y l'axe vertical.

Application 2 Retrouver les prévisions de l'application précédente en complétant le tableau de symétrie / antisymétrie suivant.

| | $\sigma(\text{H}_2)$ | $\sigma^*(\text{H}_2)$ | $2s$ | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ |
|---------|----------------------|------------------------|------|--------|--------|--------|
| (xOy) | | | | | | |
| (yOz) | | | | | | |

Application 3 Le diagramme fourni fait apparaître une interaction à trois orbitales : $\sigma(\text{H}_2)$, $2s$ et $2p_y$, ce qui complique son interprétation. Prévoir l'allure du diagramme si les interactions avec l'orbitale $2s$ sont négligées du fait du critère énergétique.

Remarque

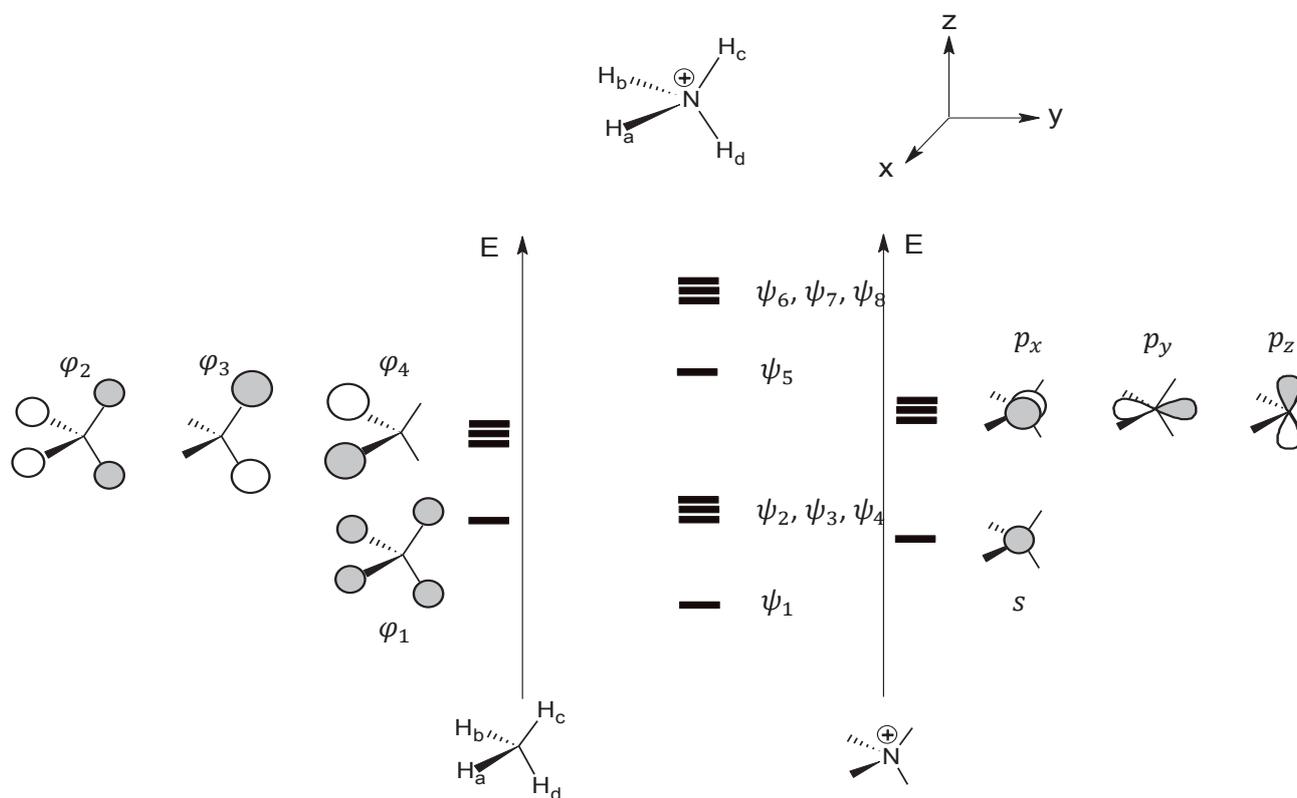
Il peut être intéressant dans certains cas d'établir des parallèles avec la représentation de Lewis. Néanmoins le concept d'ordre de liaison doit être adapté, car il faudrait raisonner entre chaque paire d'atomes.

Si l'interaction de l'orbitale $2s$ est négligée, on observe sur le diagramme d'orbitales moléculaires de l'eau deux OM non liantes d'énergies très différentes. Cela peut être mis en relation avec le fait qu'on observe pour l'eau une réactivité nucléophile par un doublet non liant uniquement.

II.2. Diagramme de l'ion ammonium

Enoncé extrait de e3a-Polytech PC 2016

L'ion ammonium NH_4^+ est l'acide conjugué de l'ammoniac. On cherche à construire son diagramme d'orbitales moléculaires en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier ; le second est l'atome d'azote central (numéros atomiques $Z = 1$ pour l'hydrogène et $Z = 7$ pour l'azote).



1. Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie xy et yz . On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale antisymétrique.

| Orbitale | φ_1 | φ_2 | φ_3 | φ_4 | s | p_x | p_y | p_z |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|-------|-------|-------|
| xy | | | | | | | | |
| yz | | | | | | | | |

2. Indiquer - en justifiant la réponse - si les orbitales φ_1 et p_y peuvent interagir. Même question pour les orbitales φ_2 et s .
3. Dédire des questions précédentes que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.
4. Représenter les orbitales ψ_1 à ψ_4 . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.

5. Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales ψ_1 à ψ_8 . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples N–H qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

Eléments de réponses :

1. Analyse de symétrie :

| Orbitale | φ_1 | φ_2 | φ_3 | φ_4 | s | p_x | p_y | p_z |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|-------|-------|-------|
| xy | S | S | A | S | S | S | S | A |
| yz | S | S | S | A | S | A | S | S |

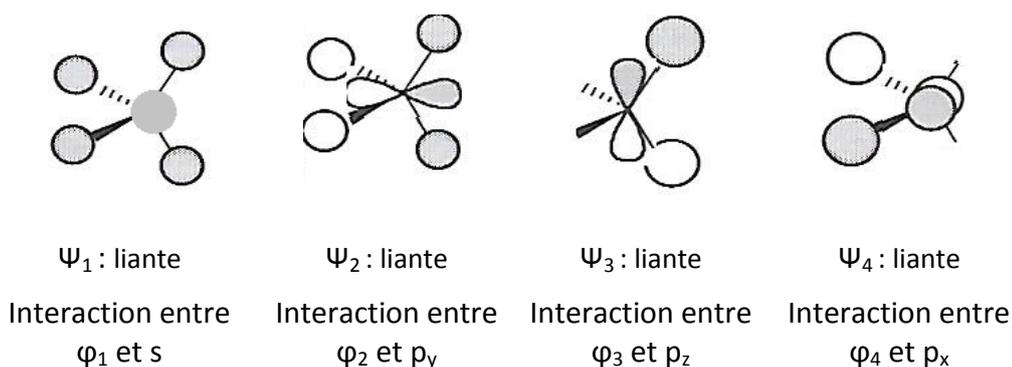
2. L'analyse de symétrie précédente laisse penser que φ_1 et p_y peuvent interagir. Néanmoins une analyse lobe à lobe montre que le recouvrement total est nul : les recouvrements avec le lobe positif de p_y sont exactement compensés par les recouvrements avec le lobe négatif. Par un raisonnement analogue φ_2 et s ne peuvent pas interagir.

3. Ainsi :

- φ_1 interagit seulement avec s (recouvrement nul avec p_y , et autres orbitales de symétries incompatibles) ;
- φ_2 interagit seulement avec p_y (recouvrement nul avec s , et autres orbitales de symétries incompatibles) ;
- φ_3 interagit seulement avec p_z (seule symétrie compatible) ;
- φ_4 interagit seulement avec p_x (seule symétrie compatible).

Le problème se résume donc bien à 4 interactions à deux orbitales de fragment.

4. (figure anonyme de collègue de CPGE)



5. Chaque atome d'hydrogène contribue pour un électron, l'atome d'azote pour cinq (orbitales $2s$ et $2p$), et la charge positive en retire un, donc huit électrons sont à placer sur le diagramme.

Les orbitales moléculaires ψ_1 à ψ_4 sont donc peuplées, les autres sont vacantes.

Chacune de ces orbitales moléculaires est liante entre l'atome d'azote et des atomes d'hydrogène. Il est donc possible d'établir une correspondance avec les 4 liaisons simples N–H présentes sur la structure de Lewis de l'ion ammonium.

Corrections

Application 1 $\sigma(\text{H}_2)$ présente un recouvrement non nul avec $2s$ et $2p_x$. Le recouvrement est nul avec $2p_z$ car le recouvrement en avant du plan (xOy) est compensé par celui en arrière. Par un raisonnement analogue le recouvrement est nul avec $2p_y$.

Par une étude analogue $\sigma^*(\text{H}_2)$ présente un recouvrement non nul seulement avec $2p_y$.

Application 2

| | $\sigma(\text{H}_2)$ | $\sigma^*(\text{H}_2)$ | $2s$ | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ |
|---------|----------------------|------------------------|------|--------|--------|--------|
| (xOy) | S | S | S | S | S | AS |
| (yOz) | S | AS | S | AS | S | S |

Les orbitales ayant les mêmes propriétés de symétrie sont $\sigma(\text{H}_2)$, $2s$ et $2p_y$ d'une part, $\sigma^*(\text{H}_2)$ et $2p_x$ d'autre part, d'où les interactions prévues à l'application précédente.