

Diagrammes d'OM de molécules polyatomiques

Table des matières

I. Méthode des fragments

I.1. Principe

I.2. Mise en œuvre

I.3. Prédiction des propriétés d'une molécule

II. Etudes de cas

II.1. Diagramme de l'eau

II.2. Diagramme de l'ion ammonium

Les diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) sont utilisés pour comprendre les propriétés des molécules diatomiques. Leur utilisation peut être étendue aux **molécules polyatomiques**, et dans des cas simples, ils peuvent être construits "à la main". Dans ce chapitre, nous allons voir les outils pour réaliser cette extension.

I. Méthode Des Fragments

I.1. Principe

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'une molécule polyatomique, il n'est plus possible de raisonner en observant les recouvrements deux à deux des orbitales atomiques (OA), car plus de deux atomes sont impliqués dans les interactions.

La technique de fragmentation consiste à effectuer des interactions successives : pour une molécule à 3 atomes différents A, B et C, 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 œuvre de la technique.

♥ Fragment

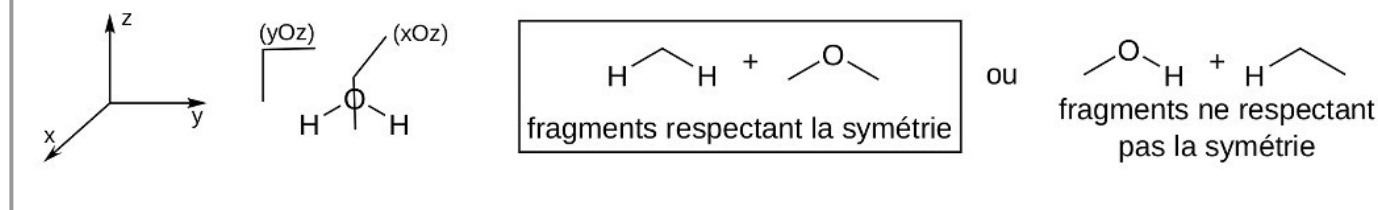
Pour construire les orbitales moléculaires d'entités polyatomiques (en pratique quelques atomes), il est possible de découper la molécule en **morceaux plus petits**, appelés, **fragments**, dont on sait déterminer les orbitales moléculaires (appelées orbitales de fragment).

Ces fragments n'ont aucune réalité chimique, et peuvent mettre en jeu des atomes non liés sur le schéma de Lewis.

Remarques:

- Cette méthode est fondée sur le principe de la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) ;
- Pour certaines molécules, il existe plusieurs manières de décomposer la molécule en fragments.
- La fragmentation tient compte de la symétrie de la molécule à décomposer (les fragments retenus possèdent des éléments de symétrie communs à la molécule).

Pour la molécule d'eau H_2O , orientée comme sur le schéma ci-dessous, on compte deux plans de symétrie, (xOz) et (yOz). La molécule peut être découpée en deux fragments: l'atome d'oxygène et le fragment H_2 étiré (distance entre les atomes d'hydrogène plus grande que dans la molécule de H_2), tous les deux symétriques par rapport à (xOz) et (yOz).



Il faut ensuite construire les diagrammes d'orbitales de chacun des fragments, puis les faire interagir pour obtenir le diagramme d'OM de la molécule complète.

I.2. 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.

♥ Interaction entre les orbitales de fragment

Pour déterminer quelles orbitales de fragments interagissent, les mêmes critères que ceux utilisés pour les molécules diatomiques sont utilisés :

- critère de **recouvrement**/de **symétrie** : les deux orbitales interagissent uniquement si leur recouvrement est non nul/si elles ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule;
- critère **énergétique** : les deux orbitales interagissent uniquement si leur différence d'énergie n'est pas trop élevée.

Les règles de construction de diagramme d'OM restent les mêmes que celles vues au chapitre précédent.

Remarque

- Si le fragment est constitué d'un seul atome : les orbitales de fragment à considérer sont les orbitales atomiques de valence de cet atome.
- Si le fragment est constitué de deux atomes : les orbitales de fragment à considérer sont les orbitales moléculaires de la molécule diatomique correspondante.
- Si le fragment considéré est constitué de 3 atomes ou plus : les orbitales de fragment seront fournies par l'énoncé.
- Tout comme lors de la construction des OM de molécules diatomiques, les orbitales vides de même n que les OA de valence des atomes peuvent également être prises en compte : si tel est le cas, ce sera précisé dans l'énoncé.
- Seules les orbitales de valence sont prises en compte dans la construction d'orbitales moléculaires. Les diagrammes orbitaux obtenus seront donc remplis exclusivement avec les électrons de valence de la molécule.
- Dans le cadre du programme de PC, les orbitales de fragment complexes 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.
- Le choix des éléments de symétrie à considérer est fait à l'aide de la théorie des groupes. Cette théorie dépasse largement le cadre du programme: si l'énoncé ne fournit pas les éléments de symétrie, il faut impérativement regarder les approches géométriques

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.

I.3. Prévision Des Propriétés D'une Molécule

De même qu'avec les molécules diatomiques, on peut prévoir certaines propriétés des molécules polyatomiques à partir de leurs diagrammes d'OM, une fois remplis par les électrons de valence.

Pour placer les électrons de valence dans le diagramme d'OM et établir ainsi la configuration électronique à l'état fondamental, les règles de Pauli, Klechkowski et Hund vues pour les atomes et ions monoatomiques restent applicables.

Il est possible de comparer l'adéquation entre la nature des OM peuplées et la formule de Lewis de la molécule. Néanmoins le concept d'ordre de liaison doit être adapté, car il faudrait raisonner entre chaque paire d'atomes.

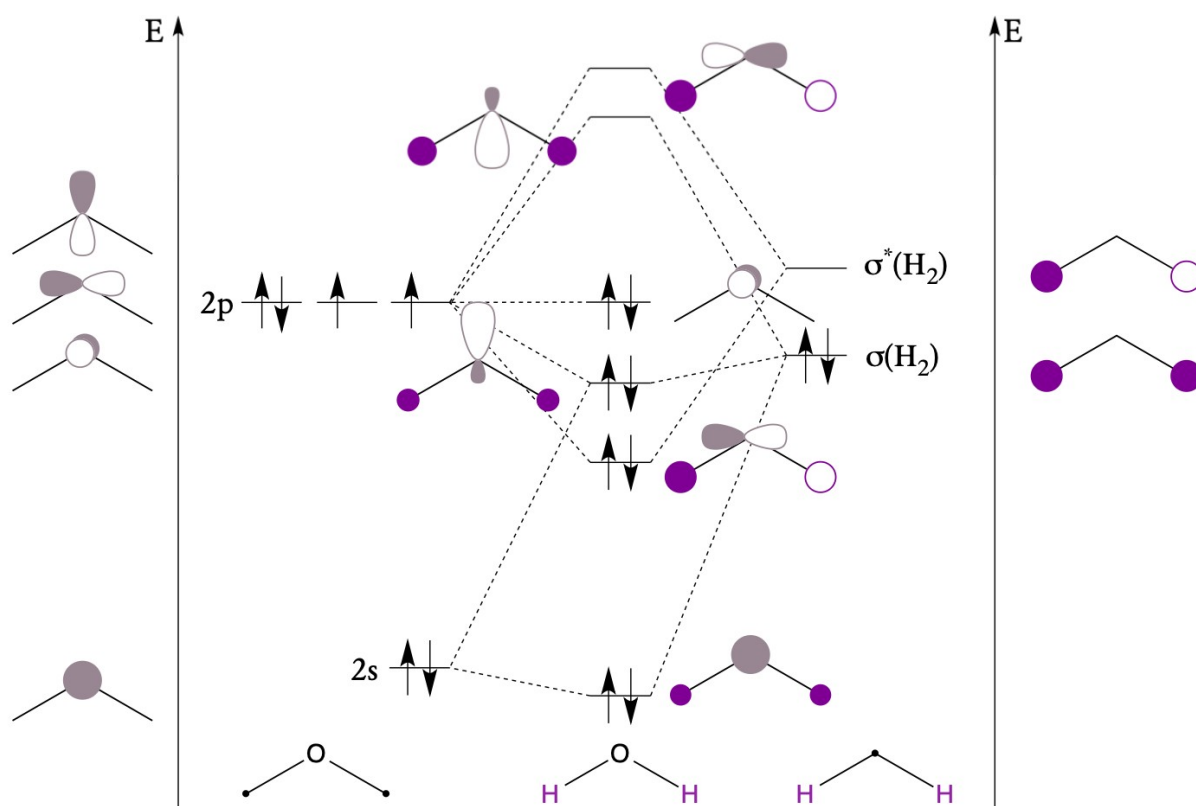
II. Etudes De Cas

II.1. Diagramme De L'eau

Application 1 Il existe 2 fragmentations possibles pour la molécule d'eau. Déterminer laquelle est la plus pertinente.

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.



Remarque :

- Pour le fragment H_2 , les deux OM sont plus proches en énergie que dans la molécule H_2 car les atomes sont plus éloignés, donc le recouvrement entre les OA est plus faible.

- On constate que, de même que pour les molécules diatomiques, plus les orbitales sont hautes en énergie, plus elles comportent de plans nodaux.

Application 2 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 3 Retrouver les prévisions de l'application précédente en complétant le tableau de symétrie / antisymétrie suivant.

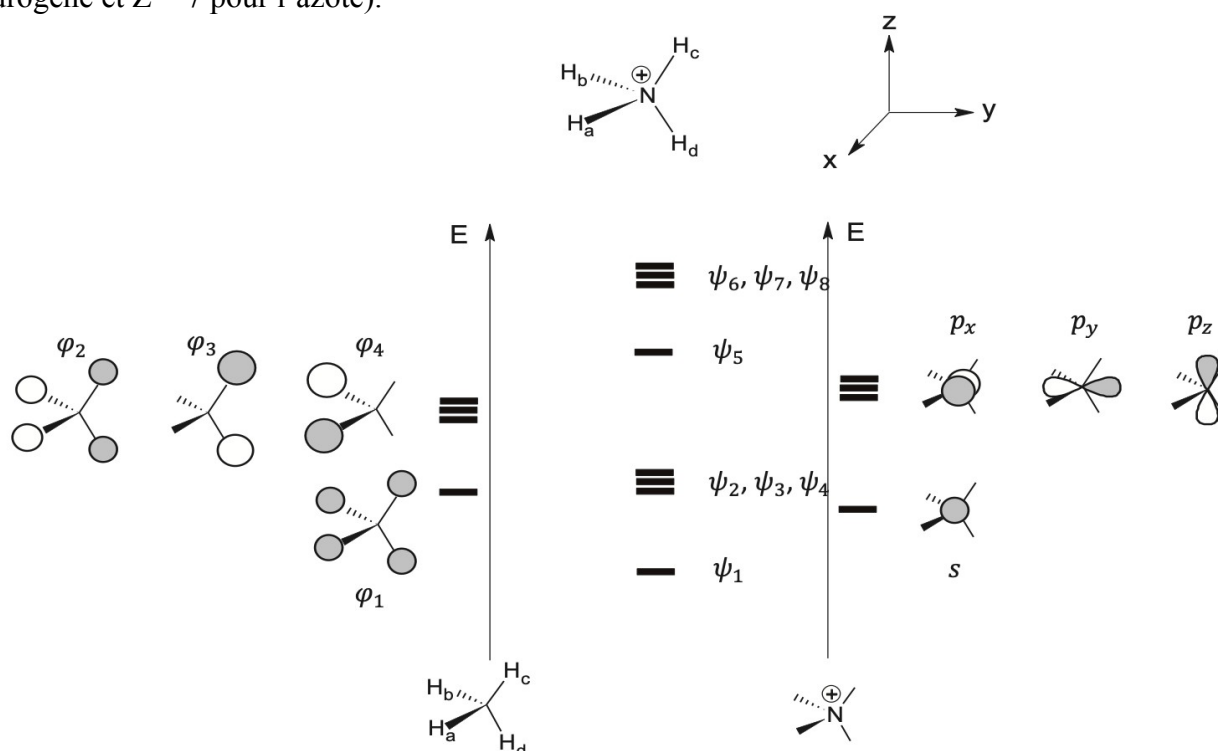
	$\sigma(\text{H}_2)$	$\sigma^*(\text{H}_2)$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
(xOy)						
(yOz)						

Application 4 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.

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 $Z = 1$ 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 xx et $.$. On notera une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, une

orbitale antisymétrique.

Orbitale	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	s	p_x	p_y	p_z
xy								
yz								

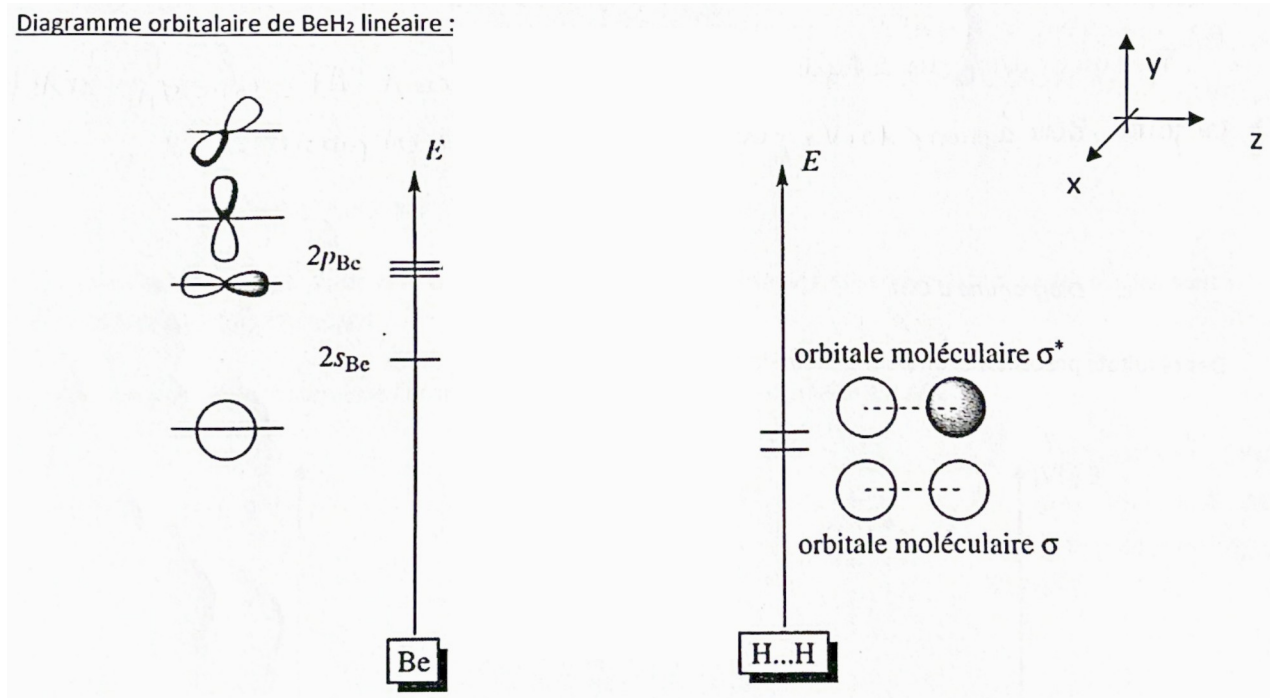
- Indiquer - en justifiant la réponse - si les orbitales ϕ_1 et p_y peuvent interagir. Même question pour les orbitales ϕ_2 et s .
- Déduire des questions précédentes que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment.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

Exercice d'application :

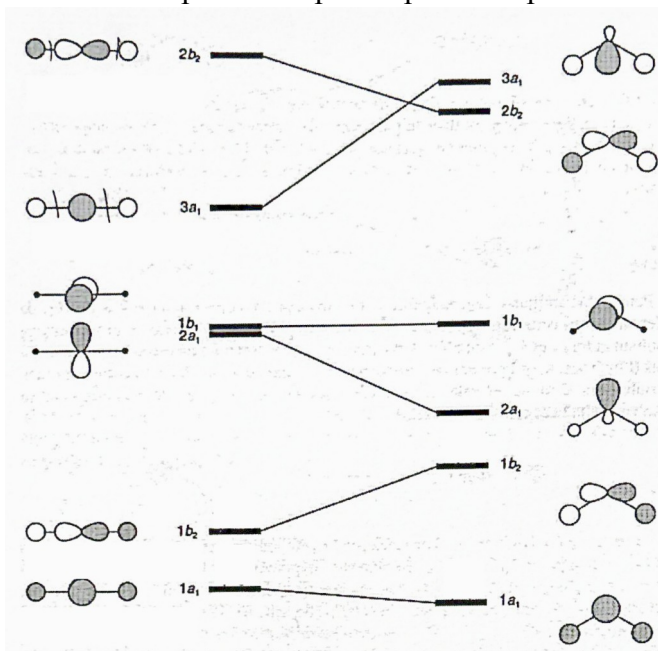
Le diagramme d'orbitales moléculaires de BeH_2 linéaire, obtenu à partir des fragments Be ($Z = 4$) et H_2 est donné sur la page suivante. Pour la construction de ce diagramme, on nomme z l'axe interatomique et l'atome de béryllium est placé au centre du repère ci-dessous.

1. Indiquer les interactions observées entre orbitales de fragment à l'aide de considérations de symétrie.
2. Compléter le schéma suivant et dessiner l'allure des orbitales moléculaires de la molécule de BeH_2 linéaire.
3. Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune de ces orbitales moléculaires.

Diagramme orbitalaire de BeH_2 linéaire :



On appelle diagramme de corrélation (appelé aussi diagramme de Walsh) un diagramme représentant l'évolution des orbitales moléculaires d'une molécule en fonction de sa géométrie. Celui de BeH_2 est représenté en page suivante (la taille des lobes n'a pas été respectée pour la représentation des OM).



4. Commenter l'évolution de l'orbitale $1b_1$ d'une part et des orbitales $3a_1$, $2a_1$ et $1a_1$ d'autre part.
5. La molécule BeH_2 est-elle linéaire ou coudée dans la réalité ?