Problème XVI-2 :

Les hydrures moléculaires : application de la théorie du champ cristallin

1) En utilisant la méthode VSEPR, classer par valeur décroissante de l'angle HAH les composés CH_4, NH_3, OH_2, d'une part et NH_3, PH_3, AsH_3 et SbH_3, d'autre part. Justifier la réponse.

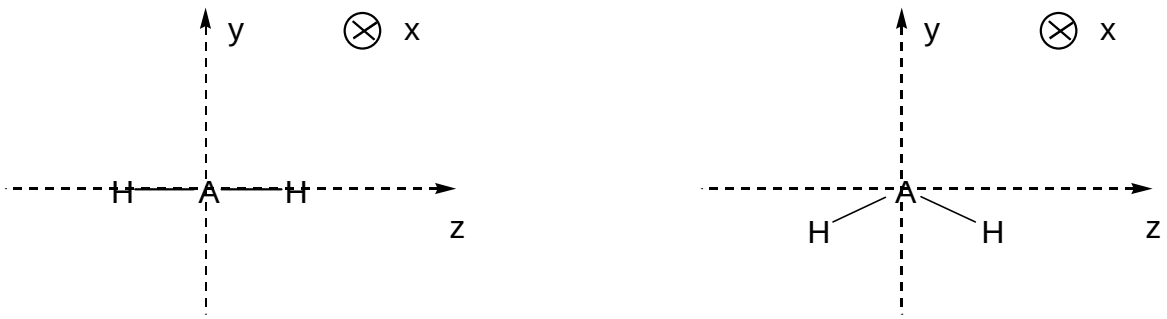
Données : arsenic As (Z=33) ; antimoine Sb (Z = 51).

2) Quelle est la nature des forces assurant la cohésion de ces composés à l'état solide ? Quelles sont les espèces présentes à l'état liquide ? Quelle est la différence essentielle avec la fusion d'un hydrure ionique ?

3) **<u>Etude de la structure des composés AH_2 par le modèle du champ cristallin</u> :**

Le modèle du champ cristallin est un modèle ionique qui permet de prévoir la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d'un élément central lorsque celui-ci est placé dans le champ électrostatique de ses ligands. Dans le cas des composés AH_n, la mise en application de ce modèle repose sur **l'attraction** par les n protons H^+ des électrons p de l'élément central pris sous forme ionique A^{n-}. Il en résulte une stabilisation en énergie des orbitales p.

Dans le cas des molécules AH_2, deux géométries peuvent être envisagées : une géométrie linéaire ou une géométrie coudée. Elles sont représentées sur la figure suivante, ainsi que le système d'axes retenu.



3.1) Rappeler la forme des orbitales p (on se limitera à la partie angulaire de la fonction d'onde).

3.2) Indiquer un diagramme d'énergie qualitatif pour les orbitales p dans le cas d'une géométrie linéaire.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

3.3) Comment le diagramme précédent est-il modifié dans le cas d'une molécule coudée ?

3.4) Quelle géométrie prévoyez-vous, d'après ce modèle, pour la molécule BeH_2 ? Est-ce en accord avec la VSEPR ?

3.5) La spectroscopie de photoélectrons est une sonde des niveaux d'énergie occupés. L'étude du spectre de la molécule H_2O conduit à considérer 3 niveaux d'énergie distincts pour les orbitales p, à -12,8, -14,8 et -18,6 eV.

Cette conclusion est-elle compatible avec le modèle de champ cristallin appliqué à H_2O ?

Précisez la géométrie de la molécule et les énergies respectives des orbitales p_x, p_y et p_z.

3.6) L'utilisation du modèle du champ cristallin permet surtout d'améliorer la description géométrique de certaines espèces, celle du carbène CH_2, par exemple. La formation de deux liaisons covalentes CH laisse sur l'atome de carbone deux électrons. Ces deux électrons peuvent être appariés, on parlera alors de carbène singulet, ou non appariés et l'on parlera de carbène triplet.

Il a été montré expérimentalement que l'état fondamental de CH_2 est l'état triplet avec un angle HCH de 140°, alors que l'état singulet, caractérisé par un angle HCH de 102 °, est un état excité.

a) Montrer que la méthode VSEPR appliquée aux états singulet et triplet ne permet pas de rendre compte de la variation importante de l'angle HCH.

b) Dans le cadre du modèle du champ cristallin appliqué à une molécule CH_2 coudée, préciser pour chacun des états singulet et triplet la répartition des électrons p.

c) Il est nécessaire à ce stade d'introduire deux paramètres énergétiques : δ, la différence d'énergie entre les orbitales p_x et p_y, et P, l'énergie d'appariement de deux électrons (δ et P sont deux grandeurs positives). Exprimer la différence d'énergie $\Delta E = E_T - E_S$ entre les états singulet et triplet.

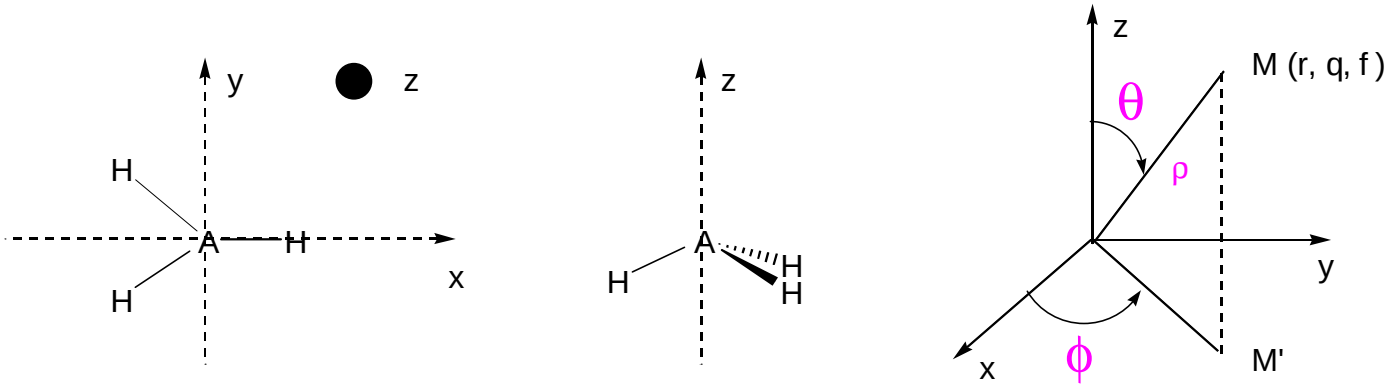
d) Comment le modèle du champ cristallin vous permet-il de justifier la différence de géométrie entre états singulet et triplet ?

4) Etude de la structure des composés AH_3 par la méthode du recouvrement angulaire :

Deux types de géométries seront considérées ici : une géométrie plane ou une géoémtrie pyramidale représentées sur la figure ci après :

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.



4.1) Toujours dans le modèle du champ cristallin, préciser l'éclatement des orbitales p dans le cas d'une géométrie plane ; on admet que les orbitales p_X et p_Y demeurent dégénérées.

4.2) Indiquer comment le diagramme d'énergie précédent est modifié pour une molécule pyramidale.

4.3) Le modèle du champ cristallin reste un modèle qualitatif. L'énergie relative des orbitales peut être évaluée par le modèle du recouvrement angulaire. Dans ce modèle, un ligand repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) (cf figure précédente) stabilise les orbitales p_X, p_Y et p_Z respectivement de $k.\sin^2\theta.\cos^2\phi$, $k.\sin^2\theta.\sin^2\phi$ et $k.\cos^2\theta$, où k est une constante dépendant de la nature du ligand. La stabilisation totale d'une orbitale s'obtient en additionnant les contributions des différents ligands.

a) Evaluer, en fonction de k, la stabilisation en énergie des orbitales p dans le cas d'une molécule AH_3 plane.

b) La géométrie pyramidale peut être considérée comme résultant d'une distorsion de la géométrie plane : les liaisons AH forment alors chacune un angle α avec le plan (x,y). Exprimer la stabilisation en énergie des orbitales p en fonction de k et α.

c) Déduire des deux questions précédentes la géométrie du radical CH_3.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

Correction :

1) Le méthane, CH_4, est de géométrie tétraédrique car de type AX_4, soit un angle valenciel de 109,4°.

L'ammoniac, NH_3, est de géométrie pyramidale car de type AX_3E, soit un angle de 107°, le doublet non-liant générant de fortes répulsions sur les doublets liants.

L'eau, H_2O a une géométrie coudée car de type AX_2E_2, soit un angle valenciel de 104°, en raison des fortes répulsions des 2 doublets non-liants entre eux.

Plus l'atome central est électronégatif, plus la répulsion entre les doublets liants est importante car l'atome central attire à lui les électrons des liaisons chimiques. Ces derniers ont donc tendance à se repousser. On observera donc une diminution de l'angle valenciel puisque l'électronégativité décroît en passant de l'azote à l'antimoine Sb :

	HNH azote	HPH phosphore	HAsH arsenic	HSbH antimoine
angle	107,3	93,3	91,8	91,3

2) Les principales forces assurant la cohésion des composés à l'état solide des composés moléculaires sont :

- les forces attractives d'origine électrostatique de Van der Waals, interactions dipôle permanent et dipôle permanent (force de Keesom), interactions dipôles permanents et dipôles induits (force de Debye) et interactions dipôles induits et dipôles induits (force de London) ;
- les interactions spécifiques par liaison hydrogène dès l'instant où un hydrogène est lié à u atome plus électronégatif.

Ces interactions attractives sont beaucoup moins importantes que celles existant dans les cristaux ioniques d'origine coulombienne. La température de fusion d'un hydrure ionique est donc nettement plus importante que celle des solides moléculaires.

3) **<u>Etude de la structure des composés AH_2 par le modèle du champ cristallin</u> :**

3.1) Les orbitales p sont des fonctions à symétrie de révolution axiale (autour des axes xx', yy' et zz'). Il s'agit de 2 lobes de signe opposé. La fonction s'annule en changeant de signe dans plan

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.