

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.

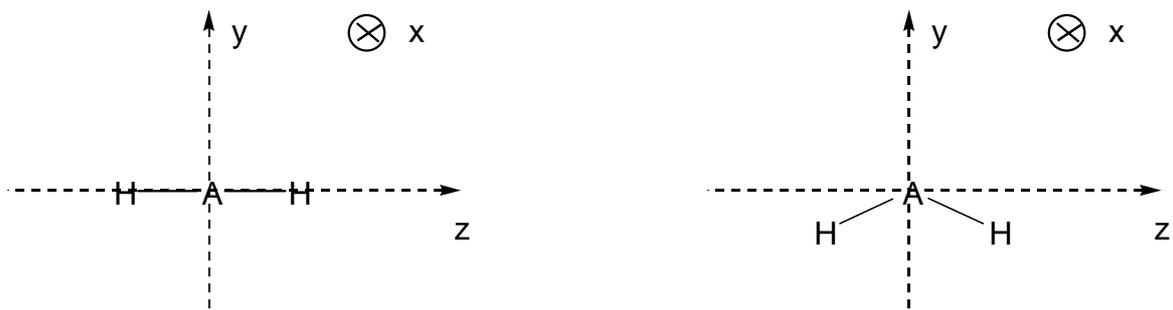
Données : arsenic As ($Z=33$) ; antimoine Sb ($Z = 51$).

- 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 hydruire ionique ?

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

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.

- 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 .

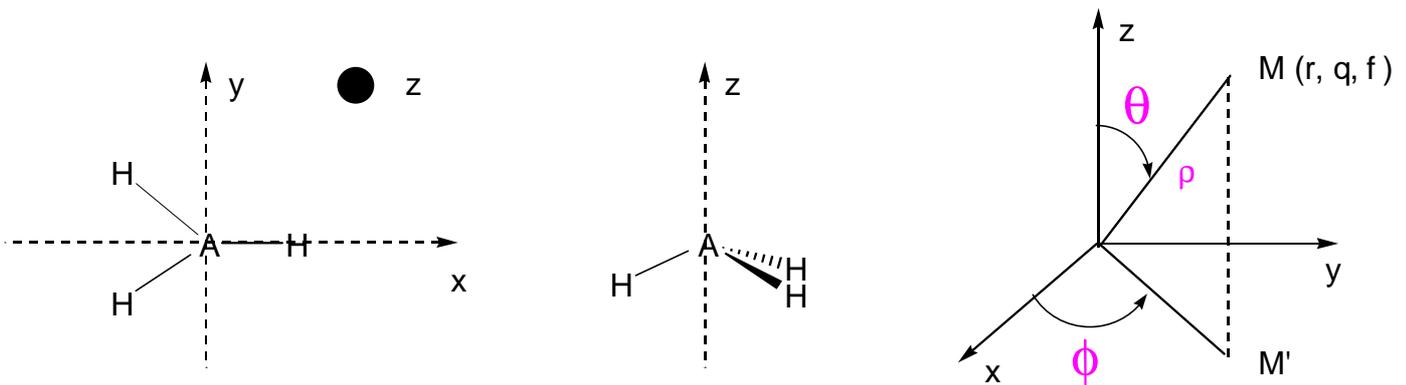
- 3.6) L'utilisation du modèle du champ cristallin permet surtout d'améliorer la description géométrique de certaines espèces, celle du carbène CH_2 , par exemple. La formation de deux liaisons covalentes CH laisse sur l'atome de carbone deux électrons. Ces deux électrons peuvent être appariés, on parlera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

- 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.
- 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.
- 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.
- 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 géométrie pyramidale représentées sur la figure ci après :



- 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 $k \cdot \sin^2\theta \cdot \cos^2\phi$, $k \cdot \sin^2\theta \cdot \sin^2\phi$ et $k \cdot \cos^2\theta$, 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.
- Evaluer, en fonction de k , la stabilisation en énergie des orbitales p dans le cas d'une molécule AH_3 plane.
 - 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 .
 - Déduire des deux questions précédentes la géométrie du radical CH_3 .

Correction :

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

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 :

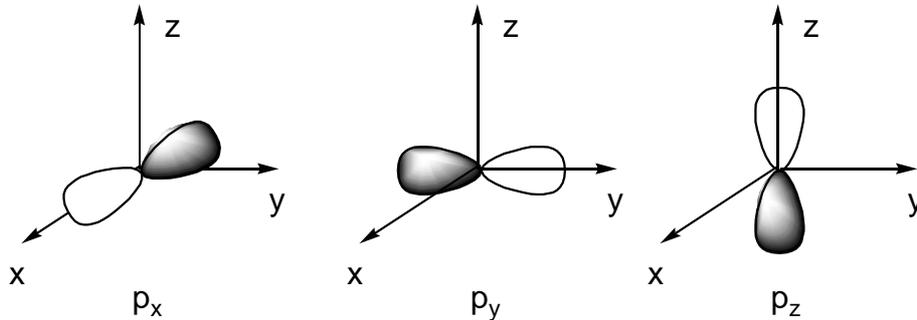
- les forces attractives d'origine électrostatique de Van der Waals, interactions dipôle permanent et dipôle permanent (force de Keesom), interactions dipôles permanents et dipôles induits (force de Debye) et interactions dipôles induits et dipôles induits (force de London) ;
- les interactions spécifiques par liaison hydrogène dès l'instant où un hydrogène est lié à un 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) **Etude de la structure des composés AH_2 par le modèle du champ cristallin :**

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

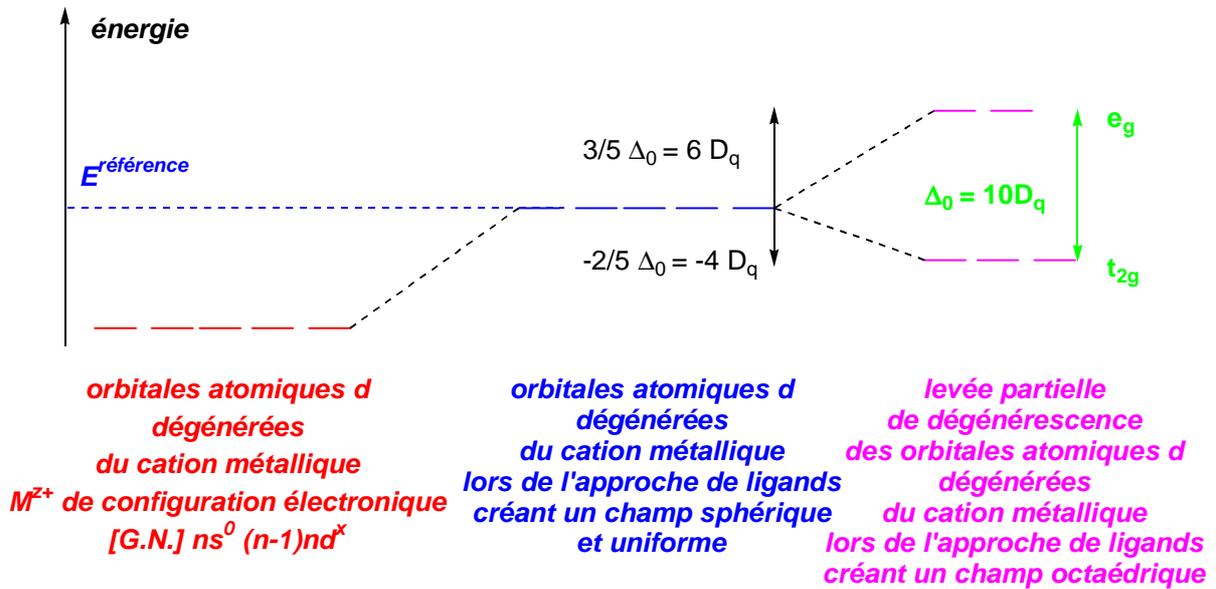
(YZ pour l'orbitale p_x , XZ pour l'orbitale p_y et XY pour l'orbitale p_z), ces plans étant alors nommés surface nodale :



Allure des orbitales p

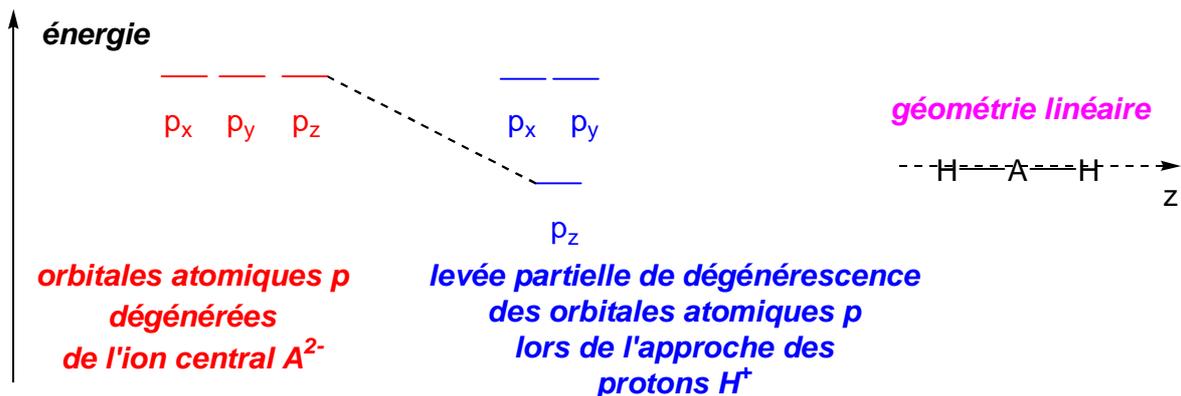
3.2) Le modèle du champ cristallin, appliqué aux complexes des métaux de transition et leurs ions, est basé sur les répulsions électroniques générés par l'approche des ligands sur les électrons de valence du métal de transition ou de son cation. Il y a alors déstabilisation uniforme et en bloc des niveaux énergétiques des orbitales atomiques des électrons de valence du métal de transition ou de son cation lorsqu'on suppose que le champ créé par les ligands est sphérique et uniforme. En champ octaédrique, les orbitales atomiques pointant dans la direction d'approche des ligands, soient d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont particulièrement déstabilisées (on considère que leur déstabilisation est identique). Elles constituent les niveaux e_g .

Par conservation du barycentre énergétique, les orbitales atomiques d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} constituent les niveaux t_{2g} et sont stabilisées de manière uniforme. Le diagramme est donc le suivant :



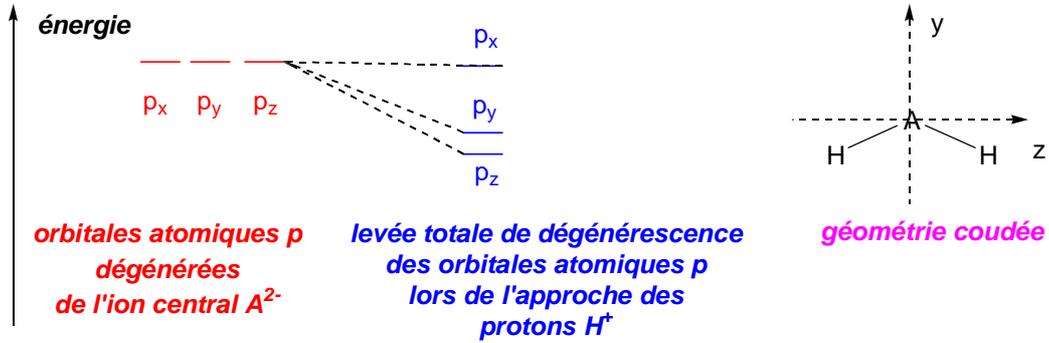
Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes octaédriques des métaux de transition et de leur cation

Dans le cas présent, lors de l'approche des protons H^{\oplus} des électrons de valence de l'ion A^{2-} , il y a stabilisation des orbitales atomiques des électrons de valence de l'ion central A^{2-} , notamment celles qui pointent dans la direction d'approche des ligands, soit l'orbitale p_z , l'axe internucléaire étant l'axe zz' , alors que les orbitales p_x et p_y , perpendiculaires à l'approche des ligands ne sont pas affectées, d'où le diagramme :



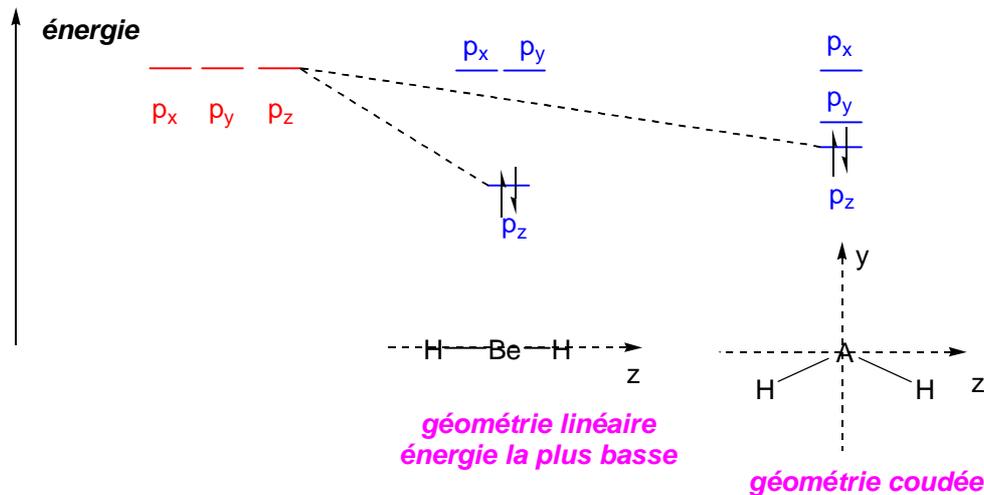
Théorie du champ cristallin appliquée aux molécules AH_2 linéaire

3.3) Dans le cas d'une géométrie coudée, l'orbitale p_y sera cette fois stabilisée par l'approche des protons alors que l'orbitale p_x ne sera toujours pas affectée par cette même approche. On en déduit le diagramme suivant :



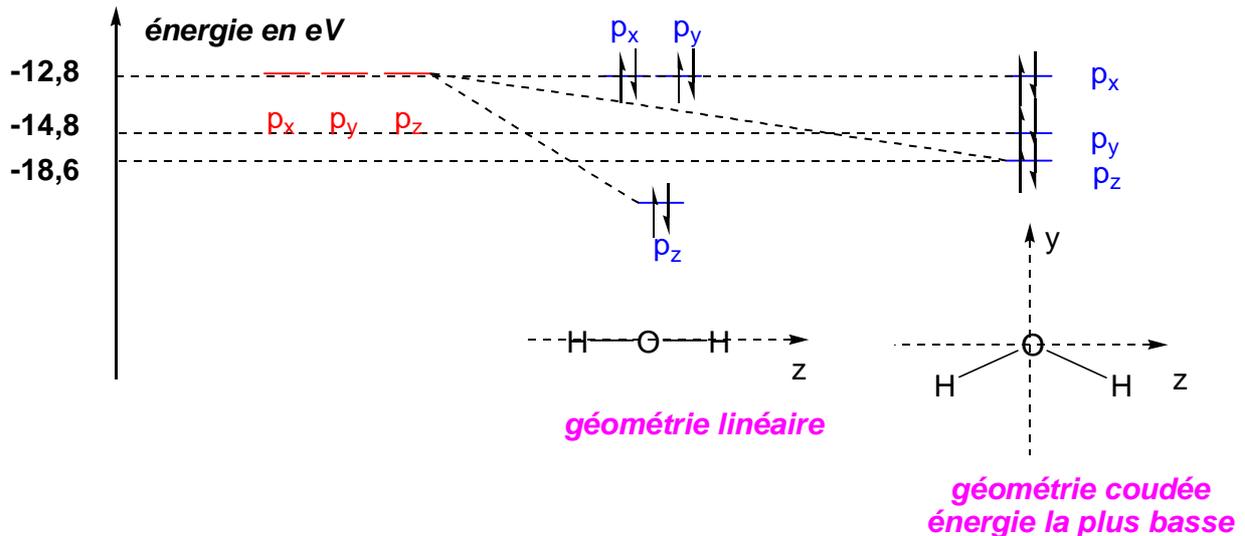
Théorie du champ cristallin appliquée aux molécules AH_2 coudée

3.4) Pour la molécule BeH_2 , la géométrie de la molécule prévue par la théorie VSEPR est linéaire puisque de structure de type AX_2 . Par application de la théorie du champ cristallin, il est possible de retrouver ce résultat. En effet, l'ion Be^{2-} a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 2 électrons dans les orbitales p. Une géométrie de type linéaire conduit à une très forte stabilisation d'une orbitale p qui pointe directement dans la direction d'approche des protons (soit la $2p_z$ si l'axe internucléaire est zz'). Pour une géométrie coudée, la stabilisation de l'orbitale $2p_z$ est moins importante que pour la géométrie précédente, puisque cette orbitale ne pointe plus directement dans la direction d'approche des protons. Le remplissage du diagramme conduit à l'occupation de cette orbitale par 2 électrons, de plus basse énergie pour la géométrie linéaire :



Prévision de la géométrie linéaire de BeH_2 par la théorie du champ cristallin

- 3.5) Dans le cas de l'eau, l'ion O^{2-} a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$ soit 6 électrons dans les orbitales 2p. L'énergie électronique la plus basse est obtenue dans la théorie du champ cristallin pour une structure coudée, puisque 2 orbitales 2p sont stabilisées alors qu'une seule l'est dans une géométrie linéaire. L'eau est donc à géométrie coudée d'après cette théorie :



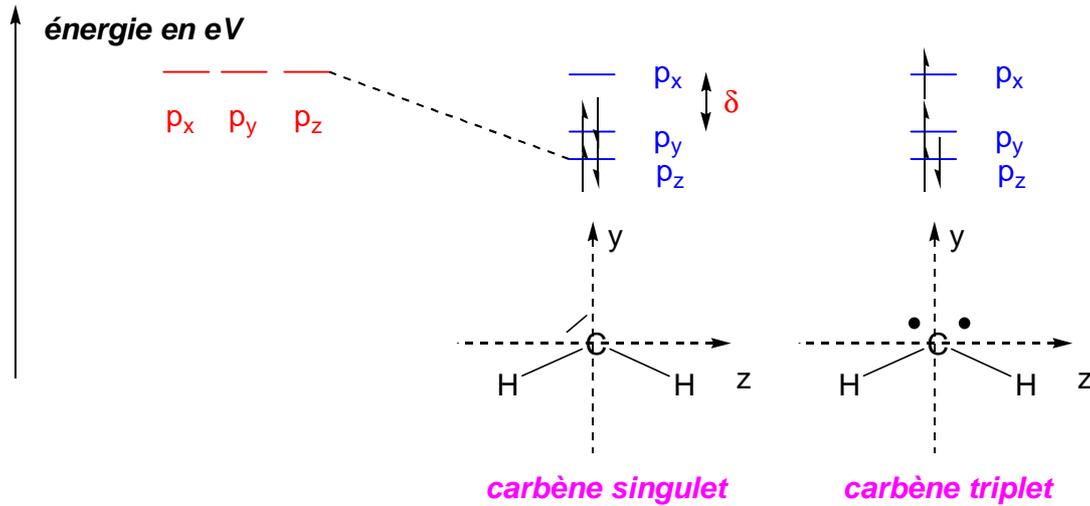
Prévision de la géométrie coudée de OH_2 par la théorie du champ cristallin

Ce résultat est bien sur confirmé par la spectroscopie de photoélectrons qui met en évidence 3 niveaux distincts pour les orbitales p, l'orbitale $2p_z$ d'énergie $-18,6$ eV, l'orbitale $2p_y$ d'énergie $-14,8$ eV et l'orbitale $2p_x$ d'énergie $-12,8$ eV. A partir de ces valeurs d'énergie, il est possible de calculer l'énergie électronique de chacune de géométrie et de montrer à nouveau que l'énergie la plus faible est obtenue pour une géométrie coudée :

$$E_{\text{coudée}}^{e-} = 2 \times (-18,6) + 2 \times (-14,8) + 2 \times (-12,8) = -92,4 \text{ eV}$$

- 3.6) Pour le carbène, la géométrie est de type AX_2E dans l'état singulet où 2 électrons sont appariés dans un doublet non-liant, soit un angle valenciel inférieur à 120° puisque la géométrie de base est de type AX_3 , soit trigonale plane, le doublet non-liant générant des répulsions importantes sur les doublets d'électrons liants, l'angle valenciel est inférieur à cette valeur. Dans l'état triplet, la géométrie est de type $AX_2(E_{1/2})_2$, 2 électrons occupant 2 orbitales distinctes, soit une géométrie de base de type AX_4 , avec un angle valenciel voisin de 109° . On est assez loin des valeurs expérimentales.

3.7a L'application du modèle du champ cristallin au carbène CH₂ de géométrie coudée conduit aux diagrammes suivants, l'ion O²⁻ étant de configuration électronique 1s² 2s² 2p⁴, soit 4 électrons dans les orbitales 2p_z et 2p_y à spins opposés dans l'état singulet et 2 électrons dans l'orbitale 2p_z à spins opposés et 1 électron dans les orbitales 2p_y et 2p_x, à spins parallèles :



Etude du carbène singulet et triplet dans la théorie du champ cristallin

3.7b La différence d'énergie entre les états singulet et triplet vaut :

$$\Delta E = E_T - E_S = \left(2 \times \epsilon_{2p_z} + \epsilon_{2p_y} + \epsilon_{2p_x} \right) - \left(2 \times \epsilon_{2p_z} + 2 \times \epsilon_{2p_y} \right)$$

$$\text{avec } \epsilon_{2p_x} = \epsilon_{2p_y} + \delta$$

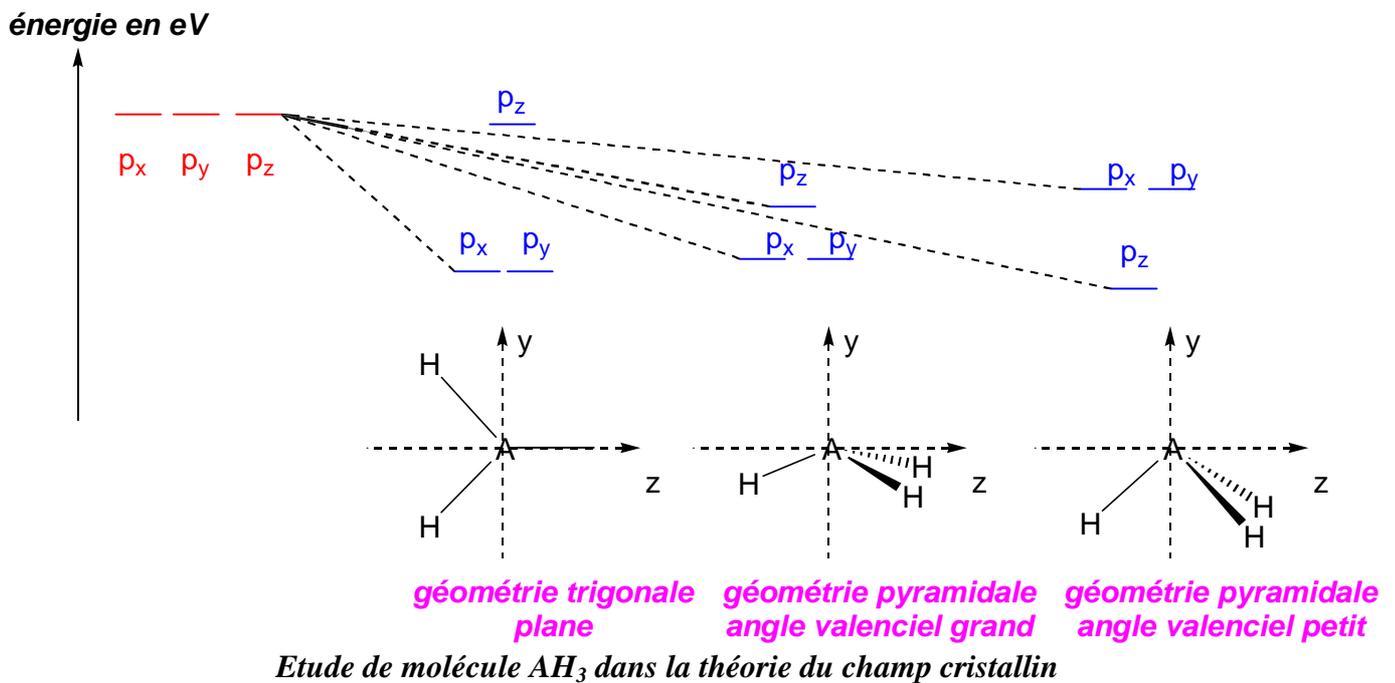
$$\text{d'où } \Delta E = E_T - E_S = \delta - P$$

3.7d Dans l'état singulet, si l'angle valenciel diminue, l'énergie de l'orbitale 2p_y, ϵ_{2p_y} , occupée par 2 électrons, diminue alors que celle de la 2p_z, ϵ_{2p_z} , occupée par 2 électrons, augmente, la diminution de l'orbitale 2p_y pouvant compenser éventuellement l'augmentation de l'orbitale 2p_z.

Dans l'état triplet, si l'angle valenciel augmente, l'énergie de l'orbitale $2p_z$, ϵ_{2p_z} , diminue alors que celle de la $2p_y$, ϵ_{2p_y} , augmente. Cette dernière orbitale étant remplie à 1 électron, globalement, l'énergie électronique diminue lorsque l'angle augmente.

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

4.1) Dans le modèle du champ cristallin, l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de la molécule n'est pas affectée par l'approche des protons alors que les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ sont stabilisées tout en demeurant dégénérées. On en déduit le diagramme suivant :



4.2) Dans le cas d'une molécule pyramidale, l'orbitale $2p_z$ est d'autant plus stabilisée que l'angle valenciel diminue, les protons pointant alors dans la direction de l'axe z. On obtient 2 types de diagramme en fonction de l'angle valenciel.

4.3a) Dans le cas d'une molécule AH_3 plane, l'angle θ vaut 90° et l'angle ϕ vaut 0° , 120° et 240° . On obtient les valeurs suivantes pour les énergies des orbitales $2p$:

$$\epsilon_{2p_x} = -\frac{3}{2} \cdot k ; \epsilon_{2p_y} = -\frac{3}{2} \cdot k ; \epsilon_{2p_z} = 0$$

- b- La géométrie pyramidale étant considérée comme résultant d'une distorsion de la géométrie plane, les liaisons AH forment alors chacune un angle α avec le plan (x,y), soit $\theta = \frac{\pi}{2} + \alpha$.

On obtient alors les niveaux d'énergie :

$$\epsilon_{2p_x} = \epsilon_{2p_y} = -\frac{3}{2} \cdot k \cdot \cos^2 \alpha ; \epsilon_{2p_z} = -3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha$$

On montre alors que lorsque α tend vers $\frac{\pi}{2}$, l'orbitale $2p_z$ passe en dessous des orbitales $2p_x$ et $2p_y$.

- c- Pour une géométrie trigonale plane, l'énergie électronique du radical CH_3 est (l'ion C^- a une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, soit 5 électrons dans les orbitales $2p$) :

$$E_{\text{trigonale plane}}^{e-} = 2 \times \epsilon_{2p_x} + 2 \times \epsilon_{2p_y} + 1 \times \epsilon_{2p_z} = -6 \cdot k$$

Pour une géométrie pyramidale et une configuration $(2p_x)^2 (2p_y)^2 (2p_z)^1$, l'énergie électronique du radical CH_3 est :

$$E_{\text{pyramidalee}}^{e-} = 2 \times \epsilon_{2p_x} + 2 \times \epsilon_{2p_y} + 1 \times \epsilon_{2p_z} = -6 \cdot k \cdot \cos^2 \alpha - 3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha$$

Cette énergie est supérieure à celle trouvée pour une géométrie trigonale plane.

Pour une géométrie pyramidale et une configuration $(2p_z)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1$, l'énergie électronique du radical CH_3 est :

$$E_{\text{pyramidalee}}^{e-} = 2 \times \epsilon_{2p_z} + 2 \times \epsilon_{2p_x} + 1 \times \epsilon_{2p_y} = -3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha - \frac{9}{2} \cdot k \cdot \cos^2 \alpha$$

Cette énergie est supérieure à celle trouvée pour une géométrie trigonale plane.