

Examen Atomistique

Janvier 2011

Durée 45mn

Discussion autour de la géométrie de la molécule d'eau

Préambule : En règle générale une molécule adopte une géométrie qui minimise son énergie. Pour prédire cette géométrie on peut utiliser la méthode VSEPR (programme de première année). Dans l'exercice qui suit nous allons utiliser l'approche orbitale pour déterminer la géométrie préférentielle adoptée par une molécule. Cette méthode consiste à construire un diagramme de corrélation, encore appelé Diagramme de Walsh. Le principe est simple : il s'agit d'étudier l'évolution énergétique de chaque Orbitale Moléculaire (OM) du diagramme d'orbitale moléculaire (DOM) en fonction d'un paramètre géométrique caractérisant la déformation étudiée.

Nous allons illustrer la méthode des diagrammes de corrélation sur la molécule d'eau pour laquelle nous envisagerons une géométrie linéaire ou coudée (figure 1). Le paramètre géométrique caractérisant la déformation est l'angle θ entre les liaisons.

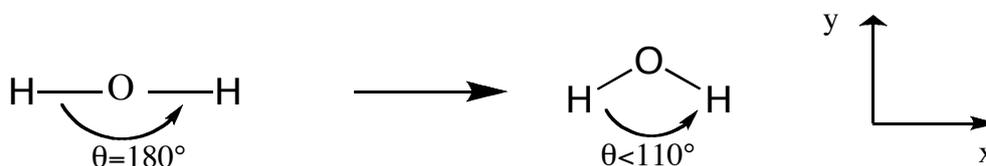


Figure 1 : Perturbation géométrique permettant de passer de H₂O linéaire à H₂O coudée

Première partie : DOM de H₂O linéaire

On va utiliser la méthode des OM de fragment pour construire le DOM de H₂O linéaire.

Un choix judicieux consiste à découper la molécule d'eau en 2 fragments :

-un fragment atomique constitué de l'oxygène ($Z=8$)

-un fragment moléculaire constitué de H₂.

a- rappeler le DOM de H₂, dessiner les 2 OM générées et donner leur symétrie par rapport aux trois plans (xoy), (xoz) et (yoz) (voir figure 1).

b-Dessiner les orbitales atomiques de l'atome d'oxygène et indiquer leur symétrie par rapport au trois plans de symétrie déjà cités.

c-Quelles orbitales de ces 2 fragments interagiront entre elles ?

d- Représentez le DOM de H₂O linéaire. Dessiner les OM obtenues par interaction des 2 fragments sur la figure 2 (**à rendre avec votre copie**). Vous préciserez le caractère liant, non liant ou antiliant des OM obtenues.

e- Donner la configuration électronique moléculaire de H₂O linéaire.

Deuxième partie : DOM de H₂O coudée.

La figure 3 rassemble les OM de H₂O coudée ; elles ont été obtenues par la méthode des OM de fragment.

- Quel est le plan de symétrie qui a disparu par rapport aux plans évoqués dans la première partie. Quelles sont les interactions qui ont permis de générer ces OM ?
- Reporter les OM de H₂O coudée proposées figure 3 sur la figure 2, après les avoir reclassées par ordre d'énergie croissant. On précise que l'OM la plus antiliante est celle issue de l'interaction à 3 orbitales. Justifier vos réponses.
- Vous préciserez le caractère liant, non liant ou antiliant des OM obtenues.
- La figure 2 représente le diagramme de corrélation de H₂O linéaire → H₂O coudée.

Les lignes en pointillées permettent de suivre l'évolution énergétique des OM suite à la perturbation géométrique. Dans tout ce qui suit on se focalisera sur l'évolution énergétique des OM occupées.

Commentez et expliquez l'évolution énergétique des OM occupées lorsque l'angle θ diminue. (Suivre l'évolution des recouvrements peut être un critère suffisant)

- A partir du diagramme de corrélation proposé figure 2, donner des arguments en faveur d'une géométrie coudée pour la géométrie de la molécule d'eau.
- Ken'ichi Fukui (prix Nobel de chimie en 1981) a proposé que suivre l'évolution énergétique de l'OM la plus haute occupée était un critère suffisant pour discuter de la stabilité de la géométrie d'une molécule. Qu'en pensez vous ?

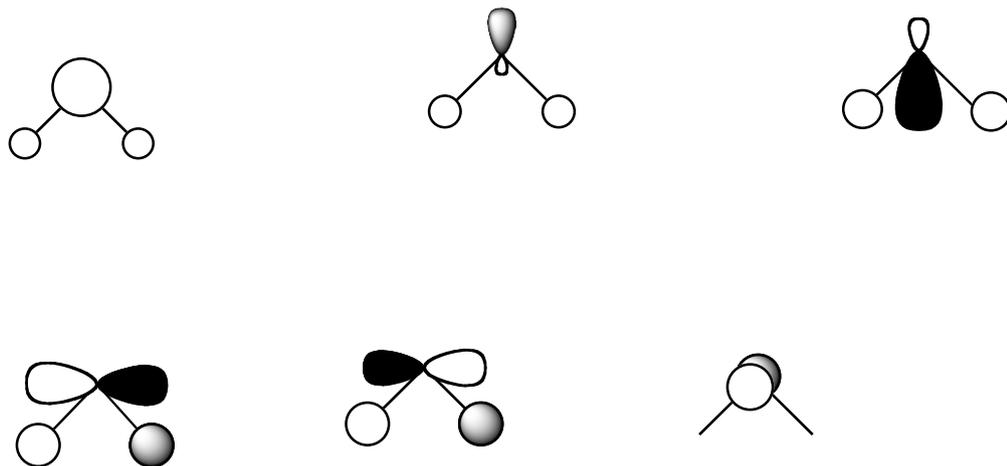


Figure 3 : OM de H₂O coudée

N° d'anonymat :

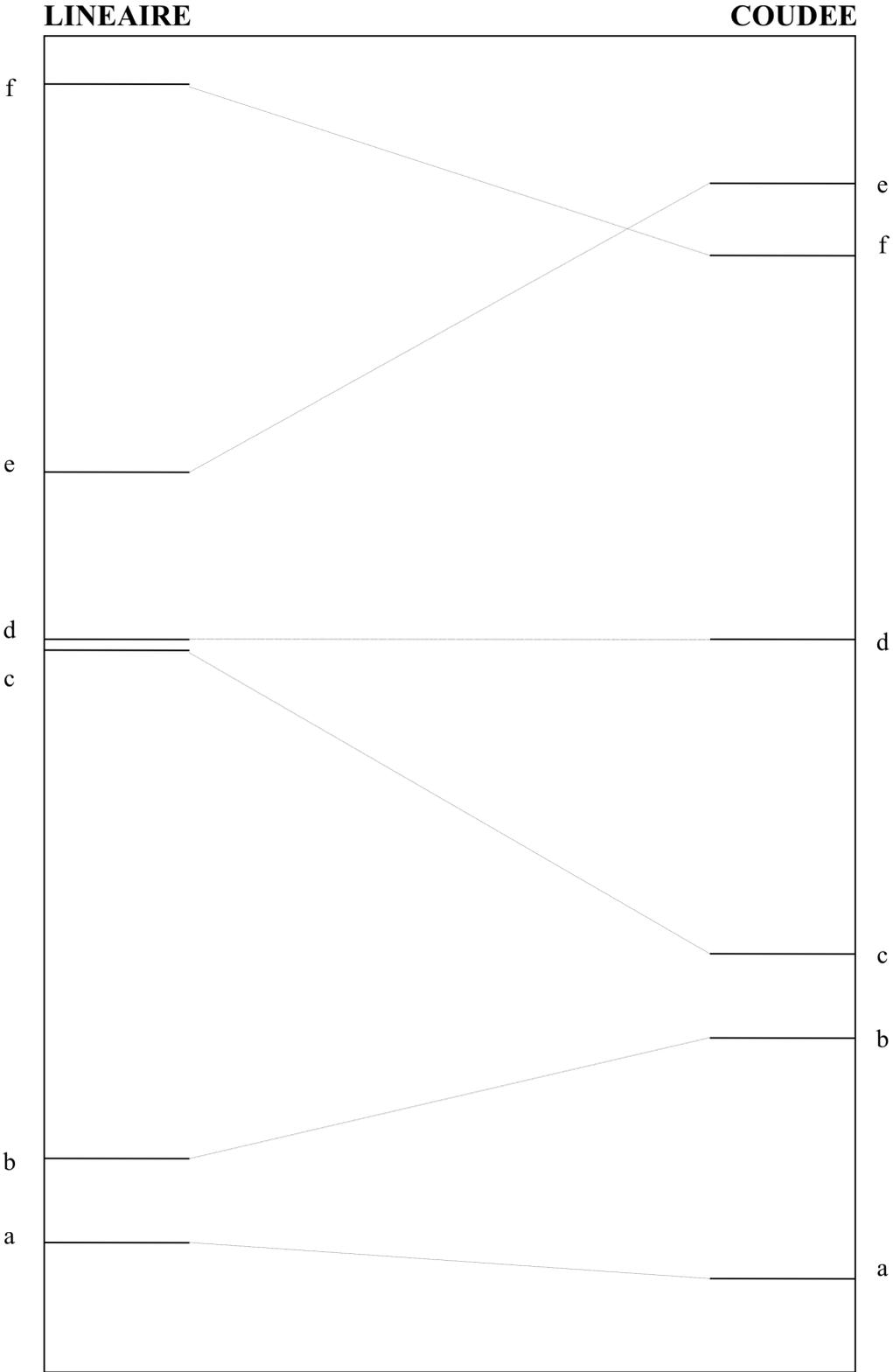


Diagramme de Walsh

Figure 2 : Diagramme de corrélation des OM de H₂O linéaire → H₂O coudée