L'ammoniac

La molécule d'ammoniac a pour formule brute NH_3. On se propose d'établir son diagramme d'OM à l'aide de la méthode des fragments.

1. Donner la configuration électronique des atomes $_1$H et $_7$N.

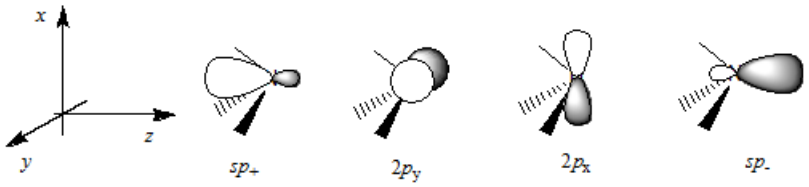
> **Solution:** Les configurations électroniques des atomes H et N sont : $1s^1$ et $1s^2 2s^2 2p^3$.

2. Quelles sont les orbitales atomiques à prendre en compte pour former les orbitales moléculaires de la molécule d'ammoniac ?

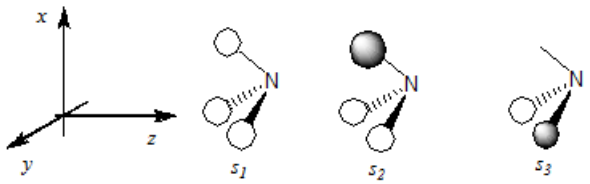
> **Solution:** Il faut prendre en compte les orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène, ainsi que les OA $2s$ et $2p$ de l'atome d'azote.

On considérera d'une part le fragment azote et d'autre part le fragment H_3 constitué des trois atomes d'hydrogène de la molécule.

Les orbitales du fragment azote à prendre en compte sont :



Les orbitales du fragment H_3 à prendre en compte sont :



3. A partir de quelles OA sont formées les orbitales hybrides sp_+ et sp_- ?

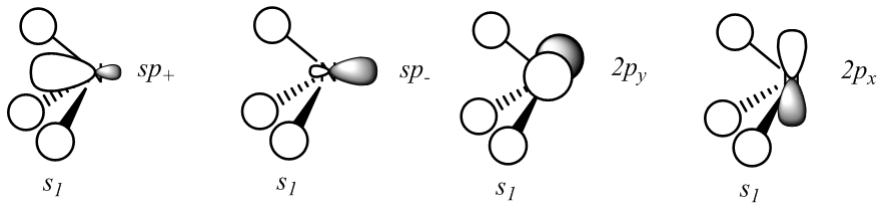
> **Solution:** Les orbitales hybrides sp_+ et sp_- sont formées à partir des OA $2s$ et $2p_z$ de l'atome d'azote. La combinaison des deux OA va former les deux nouvelles orbitales hybrides.

4. Justifier que les orbitales de fragments $2p_y$ et $2p_x$ sont dégénérées.

Solution: Les orbitales de fragments $2p_y$ et $2p_x$ sont dégénérées car les orbitales $2p$ ont toutes le même niveaux d'énergie pour un même atome.

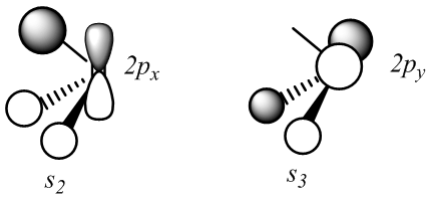
5. Déterminer les interactions possibles entre les orbitales des deux fragments. Justifier pourquoi l'orbitale de fragment sp_- est non liante.

Solution: Les orbitales de fragments qui peuvent interagir sont celles qui ont la même symétrie. Ainsi, l'orbitale de fragment s_1 n'interagira qu'avec les orbitales sp_+ et sp_- :

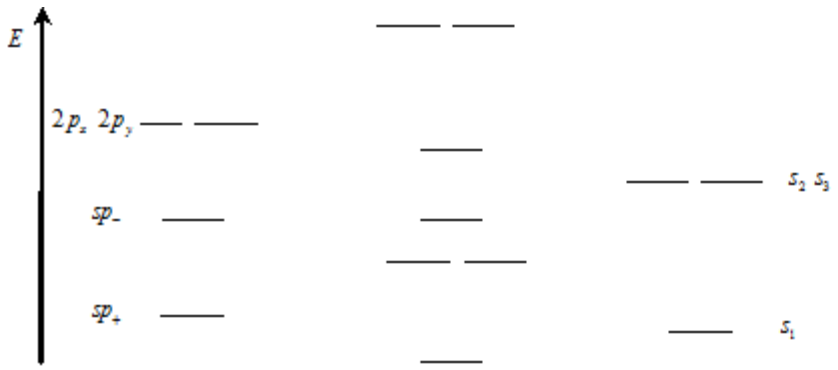


On peut remarque que les recouvrement est beaucoup plus important avec le fragment sp_+ qu'avec le fragment sp_-. Ainsi cette orbitale de fragment sp_- correspond à l'orbitale non liante précisée dans l'énoncé. Le recouvrement est globalement nul avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ car le recouvrement du fragment s_1 avec le lobe positif de l'orbitale $2p$ se compense totalement avec le recouvrement entre le fragment s_1 et le lobe négatif de l'orbitale $2p$.

On procède de même avec les fragment s_2 et s_3. Une seule orbitale possède la même symétrie que l'orbitale s_2 : il s'agit de l'OA $2p_x$. L'orbitale s_3 ne se recouvre qu'avec une seule autre orbitale également : il s'agit de l'OA $2p_y$.

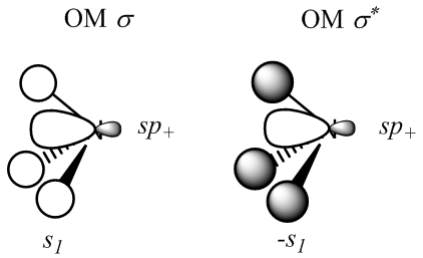


6. Compléter le diagramme d'orbitales moléculaires suivant. Procéder à son remplissage et comparer à la formule de Lewis de l'ammoniac.

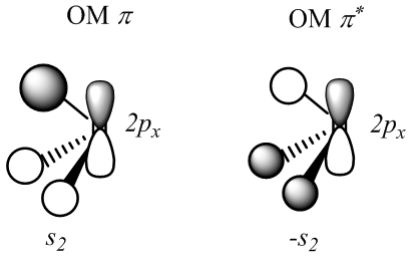


Solution: D'après la question précédente, en résumant les interactions que nous avons déterminées :

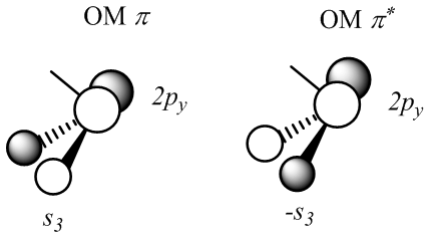
– les orbitales sp_+ et s_1 vont former deux OM : une liante σ et une antiliante σ^* :



– les orbitales $2p_x$ et s_2 vont former deux OM : une liante π et une antiliante π^* :



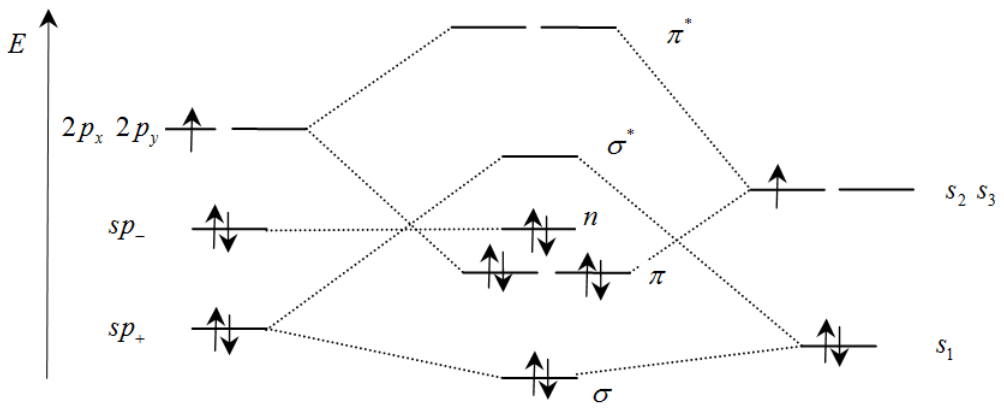
– les orbitales $2p_y$ et s_3 vont former deux OM : une liante π et une antiliante π^* :



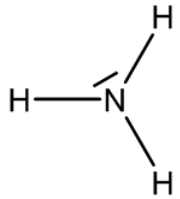
- l'orbitale sp_- est non liante n.

D'après le diagramme de l'énoncé, deux niveaux d'énergie sont dégénérés : il s'agit des OM formés par les fragments à recouvrement latéral. Les OM π et π^* formées à partir des orbitales $2p_x$ et s_2 et des orbitales $2p_y$ et s_3 sont donc dégénérées.

On peut proposer le diagramme d'énergie suivant, en le remplissant à l'aide des cinq électrons de l'atome d'azote et des trois électrons du fragment H_3 :



La structure de Lewis de l'ammoniac est :



Les trois liaisons N-H correspondent aux trois OM σ et π tandis que le doublet non liant correspond à l'OM non liante n.