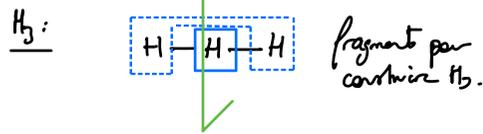
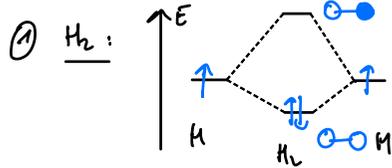




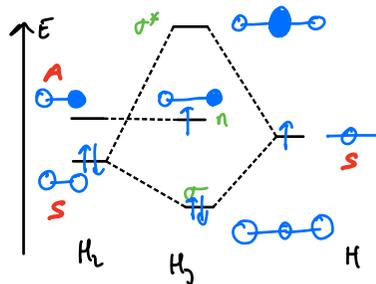
C22 - Méthode des fragments

1- ÉCRITES HYDROGENES

H₃ linéaire



Evale de symétrie par rapport au plan médian.



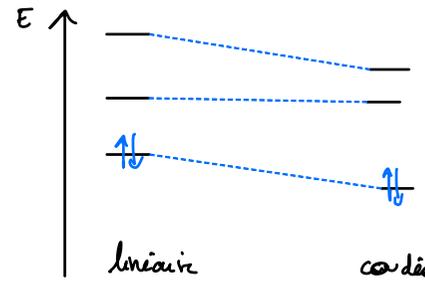
Prise en compte de la différence d'énergie des orbitales par dissymétrie des contributions dans les MO

L'or σ^* de H₂, seule orbitale AS, devient non liante par H₃

② Rapprocher les atomes périphériques en courbant la molécule versant à augmenter un recouvrement liant par σ et $\sigma^* \Rightarrow$ énergie ↓



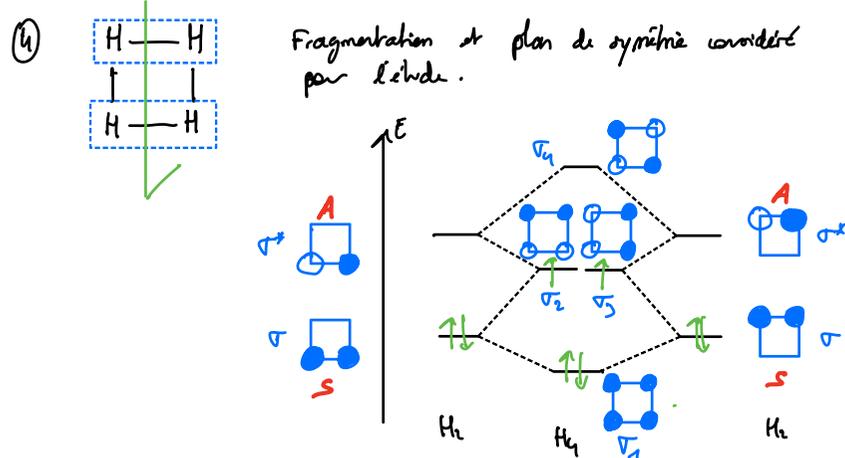
③



H₃⁺ courbe car cette géométrie conduit à ↓ abaissement énergétique électronique.

Une diminution supplémentaire d'angle conduirait à des réplétions entre noyaux (même si le recouvrement liant aurait tendance à augmenter). La réplétion entre noyaux à courte distance est trop destabilisante.

H_4 carré

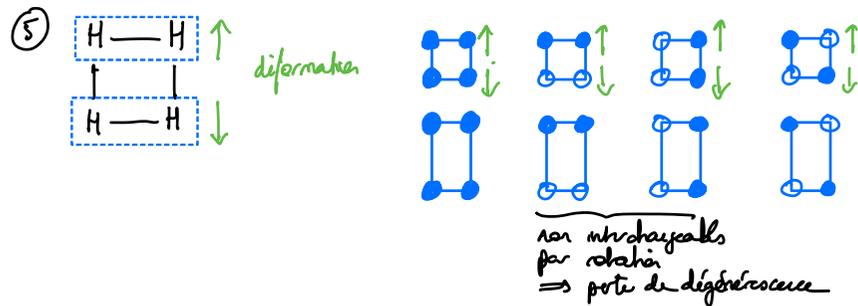


σ_1 : interaction liante des σ .
 σ_2 : interactions anti-liante des σ .
 σ_3 : interaction liante des σ^* .
 σ_4 : interactions anti-liante des σ^* .

σ_2 et σ_3 interchangeables par rotation donc dégénérés.

Plans nodaux : σ_1 : 0 σ_2 et σ_3 : 1 σ_4 : 2

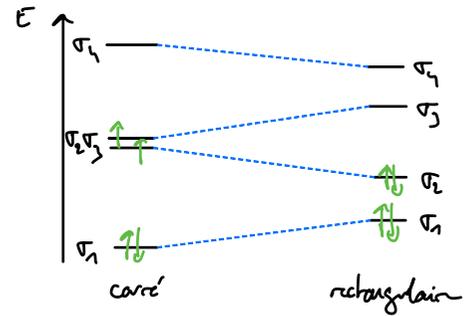
↳ cohérent avec ordre énergétique.



Rocournement impacté par distance inter-nucléaire

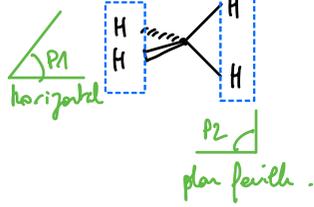
Réduction d'une interaction:

- liante \Rightarrow déstabilisant ET: σ_1 et σ_3
- anti-liante \Rightarrow stabilisant ED: σ_2 et σ_4

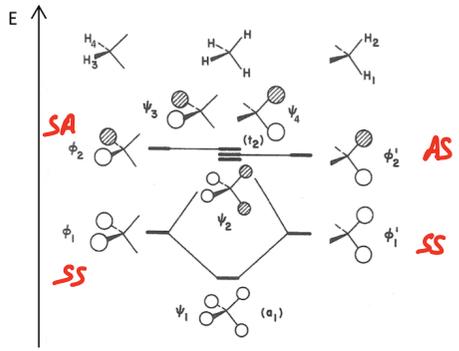


La géométrie rectangulaire tend à minimiser l'énergie de la MO.
 Cette géométrie est favorisée.

H₄ tétraédrique



fragmentation envisagée et plans de symétrie.



- ① ψ_1 liant
- ψ_2 anti-liant
- ψ_3 et ψ_4 non liants.

ψ_1 et ψ_2 seuls dans les groupes de symétrie \Rightarrow non liants par H₄.

Reg ψ_2 était une anti-liant par H₄ mais le qualificatif retenu ici (non liant) caractérise son rôle dans le moule d'édifice. Les qualificatifs sont donc associés à 1 édifice donné.

② $H_4^{2+} : (\psi_1)^2$

stabilisé par rapport aux fragments \Rightarrow pourrait exister.

$H_4 : (\psi_1)^2 (\psi_2 \psi_3 \psi_4)^2$

déstabilisation + forte q- stabilisation \Rightarrow n'existe pas.

③ ψ_1 et ψ_1' ne sont pas orthogonaux et ils sont proches en E.

④ ψ_1 et analogue à la combinaison $\psi_3 + \psi_4$ ayant subi une rotation.



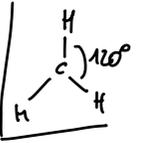
Toute combinaison d'orbitals dégénérés conduit à une orbitale de n énergie

⑤ En gardant la disposition de l'énergie

ψ_4	ψ_1
ψ_2	ψ_3

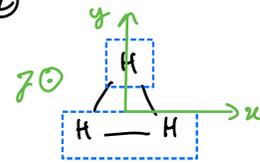
2 - CARBOCATION METHYLE

① $N_{ev} = 4 + 3 - 1 = 6$
3 doublets.

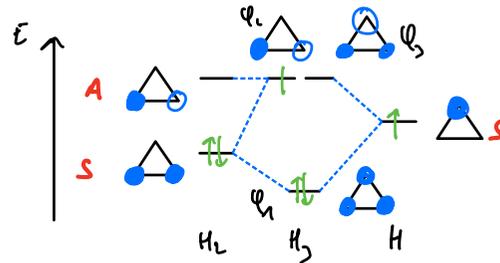


⚠ Symbolisme de la lacune électronique pour signifier le défaut d'un doublet par rapport à l'octet.

②



Fragmentation et opérations de symétrie considérées \rightarrow plan (xy_g)



③ Par C, utilisation des OA de valence 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z.



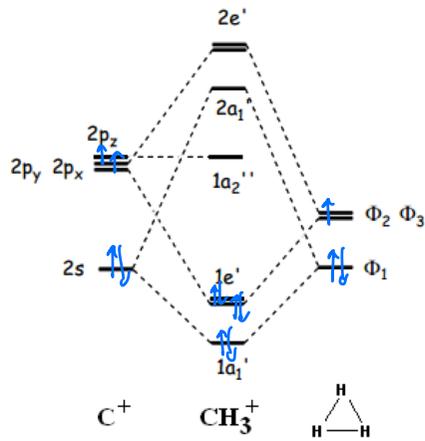
④ Etude des symétries.

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
xy_g	S	S	S	S	S	S	A
yz_g	S	A	S	S	A	S	S
G_g	S	NS	NS	S	NS	NS	S

Intraactions envisagées : 2s avec ψ_1
2p_x avec ψ_2
2p_y avec ψ_3

2p_z deviendra non liant par CH₃⁺

(c) (d)



Interaction	liant	antiliant
ϕ_1 avec $2s$		
ϕ_i avec ϕ_j		
ϕ_j avec $2p_z$		

σ (les 3 axes de liaison C-H sont des axes de révolution)
 σ (axe de révolution sur O_x)
 σ (axe O_y)

Et les $2p_z$ non liant

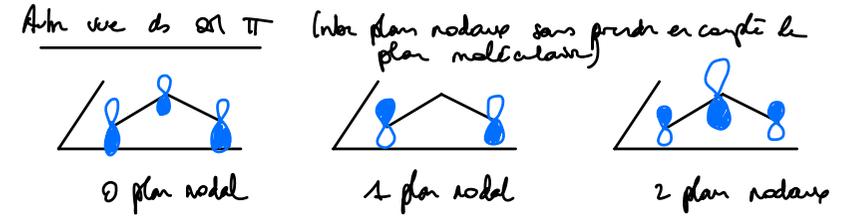
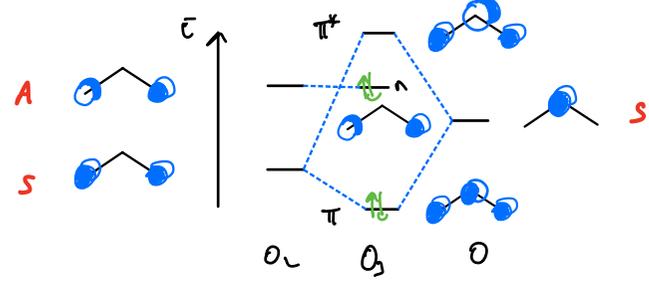
(c) La BSR sur l'orbitale $2a_1''$: il s'agit de la $2p_z$ de carbone. Elle est normale au plan de l'édiptère et développée exclusivement sur C. doit précéder "les" d'approche par les 2 phases
 ↳ comme l'axe sur le schéma de Lewis

3- SYSTEMES π

Ozone
 (1) $N_{e^-} = 3 \times 6 = 18 \rightarrow 5$ orbitales
 Pas de déplacement d'orbitale avec O (sur N, F, C).
 $\left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right] \leftrightarrow \left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right]$
 les électrons délocalisés (2 doublets) \Rightarrow système π à 4e⁻

(2) Conjugaison \Rightarrow planarité forcée. le système π est obtenu par combinaison des OA normales au plan moléculaire

 \Rightarrow interaction d'at $2p_z$.
 Symétrie par axe plan (xz)

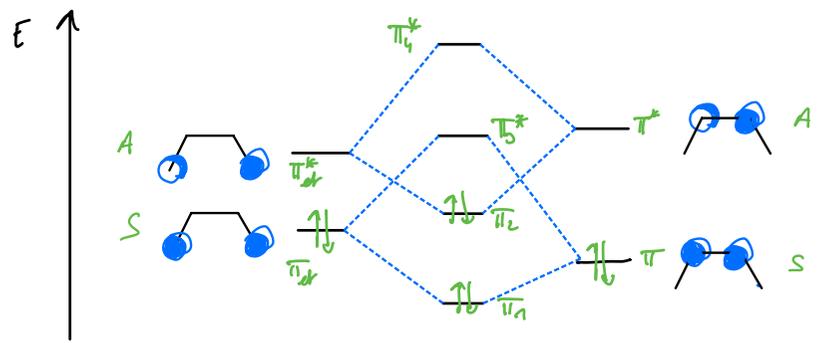


Butadiène



fragmentation et plan de symétrie par l'échelle

Le système π de chaque fragment "C₂" est celui de l'éthène.
Les OR du fragment éthère sont plus proches en énergie (accouplement mouche)



En tenant compte de la dissymétrie énergétique, les OR doivent être représentés polarisés.

	π_1	π_2	π_3	π_4
vue de dessus				
vue de face				
	0 plan nodal	1 plan nodal	2 plans nodaux	3 plans nodaux
	liaison π/π (+ proche de π)	liaison π^*/π (+ proche de π^*)	antiliason π/π (+ proche de π)	antiliason π^*/π (+ proche de π^*)

4- ETHANE.

① Il suffit de choisir les contributions des OA de carbone.



②

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
xz	S	A	S	S	S	A	S
rotation $\pi/2$	S	NS	NS	S	NS	NS	S

Groupe de 3 orbitals, ψ_1 avec $2s$ et $2p_z$. (SS)
Groupes de 2 orbitals: ψ_2 avec $2p_y$ (A-NS)
 ψ_3 avec $2p_x$. (S-NS)

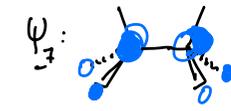
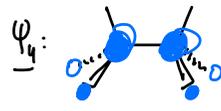
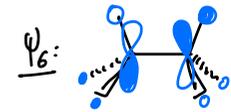
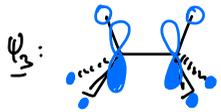
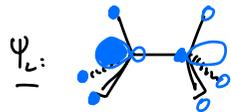
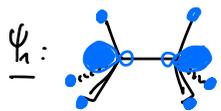
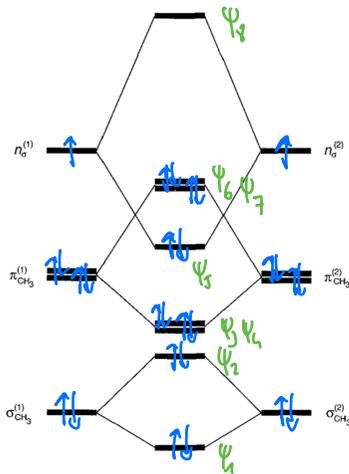
La combinaison de 2 groupes d'at dégénérés (groupe ψ_2/ψ_3 avec $2p_x/2p_y$) conduit à 2 groupes d'OR dégénérés (2 OR liants et 2 OR anti-liants).

③ Le caractère liant entre C et H est matérialisé par l'absence d'un nœud nodal entre ces atomes (un nœud nodal \Rightarrow interaction antiliante)



④ l'OR $2a_1$ est quasi-non-liant car le recouvrement entre les OA des hydrogènes et les OA de carbone est très faible.

⑤ $CH_3 = 7e^-$ de valence
 $\Rightarrow 14e^-$ pour l'éthane



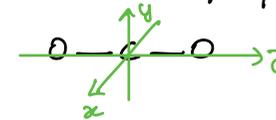
⑥ L'orbitale ψ_1 est de symétrie de révolution autour de l'axe intermédiaire. une torsion ne modifie pas son énergie. C'est elle qui est la principale contributrice liante entre les atomes de carbone (interaction σ). Les orbitales ψ_2 et ψ_3 sont elles impaires par une torsion mais ces orbitales sont anti-liantes entre les atomes de carbone. La torsion n'est donc pas destabilisante du point de vue des orbitales les plus hautes en énergie.

5- DIOXYDE DE CARBONE.

① O_2 = édifice diatomique homonucléaire de la 2^{ème} période.
 * Écart d'énergie 2s/2p suffisamment important pour négliger l'interaction 2s/2p \Rightarrow diagramme simple.

a	b	c	d	e	f	g	h
SSS	ASS	SSS	SSA	SAS	ASA	AAS	ASS

② O_x , C et O_z sont symétriques par rapport aux plans xy , yz et xz .



P_1 P_2 P_3
 ordre de prise en compte.

	$2s_C$	$2p_x C$	$2p_y C$	$2p_z C$
	SSS	SAS	SSA	ASS

Interactions possibles:

σ_s, σ_p et $2s_C$. (SSS) $\sigma_{11}(L)$ $\sigma_{14}(ML)$ $\sigma_{13}(AL)$

σ_s^*, σ_p^* et $2p_z C$ (ASS) $\sigma_{15}(L)$ $\sigma_{18}(ML)$ $\sigma_{12}(AL)$

π_y et $2p_y C$ (SSA) $\sigma_{16}(L)$ $\sigma_{10}(AL)$

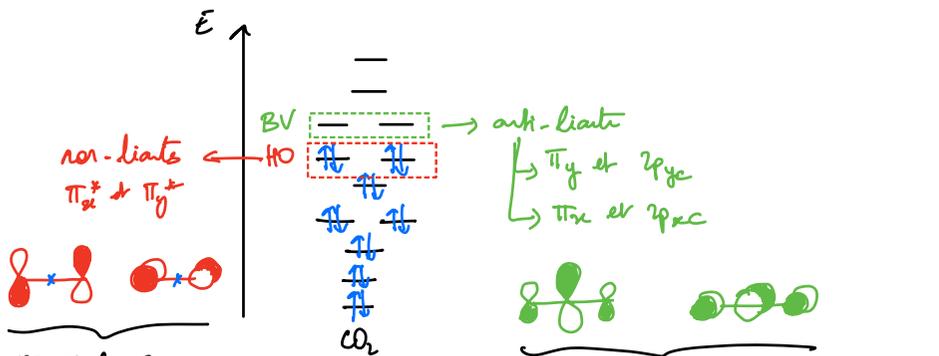
π_x et $2p_x C$ (SAS) $\sigma_{12}(L)$ $\sigma_{11}(AL)$

π_x^* et π_y^* n'interagissent pas \Rightarrow orbitales non liantes.

\downarrow \downarrow
 σ_{17} σ_{13}

Reconnaissance des orbitales libres à la conservation de symétries (expt: $\sigma_{11} = SSS$) et décompte de plans nodaux pour les classer.

④ C apporte 4 e⁻ de valence
 O — 6 e⁻ —) CO₂ a 16 e⁻ de valence.

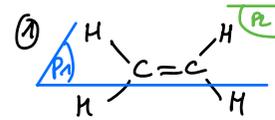


HO développées
 exclusivement sur les
 atomes d'oxygène.
 Ce sont les sites
 nucléophiles de CO₂.

Le carbone contribue plus
 aux BV : c'est le site électrophile.

cohérent
 avec prévisions
 du modèle de
 Lewis.

6-011 DE L'ETHÈNE.



Plusieurs orbitals des fragments CH₂
 présentent des propriétés de symétrie
 analogues.

- ψ_1 : SS
- ψ_2 : AS
- ψ_3 : SS
- ψ_4 : SA
- ψ_5 : SS
- ψ_6 : AS

Une interaction à 6 orbitals (ψ_1, ψ_2 et ψ_5 par chaque fragment)
 et envisageable, ainsi qu'une interaction à 4 orbitals
 (ψ_4 et ψ_6 par chaque fragment).

②

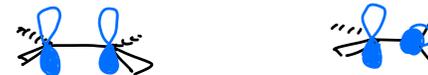
	liants	anti-liants
ψ_1 avec ψ_1	ϕ_1	ϕ_2
ψ_2 avec ψ_2	ϕ_3	ϕ_5
ψ_3 avec ψ_3	ϕ_4	ϕ_{12}
ψ_4 avec ψ_4	ϕ_6	ϕ_7
ψ_5 avec ψ_5	ϕ_9	ϕ_{10}
ψ_6 avec ψ_6	ϕ_8	ϕ_{11}

③ Système π = sur ϕ_6 et ϕ_7 .

l'éthène a 12 e⁻ de valence \Rightarrow HO sur l'orb ϕ_6
 BV sur l'orb ϕ_7

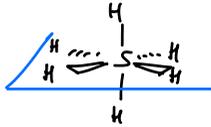
le système π contribue bien les orbitals frontalières de l'éthène

④ dans la géométrie totalement plane, la HO sur l'orb π liant ϕ_6 .
 Toute rotation autour de l'axe intermédiaire diminue le
 recouvrement latéral liant stabilisant. Ce recouvrement s'annule
 dans la géométrie "orthogonale"

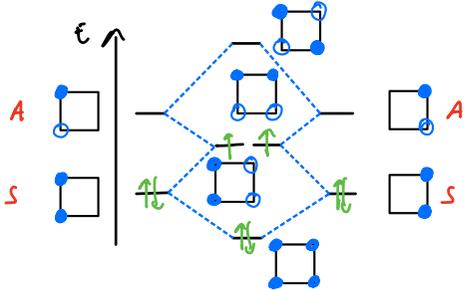
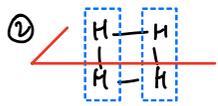


7 - HYPERVALENCE DU SOUFRE.

① $N_{ev} = 6 + 6 \times 1 = 12 \Rightarrow 6$ liaisons

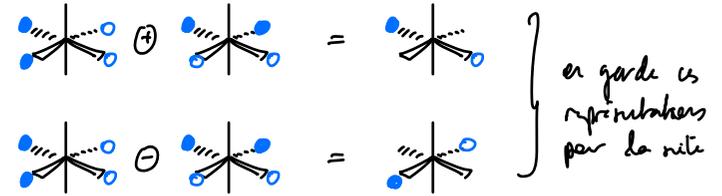


géométrie octaédrique
angle valenciaux : 90°

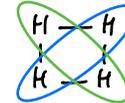


Remarque: les 3 orbitaires non liés sont dégénérés. En effet, une combinaison de ces orbitaires non liés permet de retrouver une orbitaire identique à celle à l'origine non liée.

Toutes combinaisons des orbitaires dégénérés fournissent des orbitaires à énergie égale à celle des orbitaires combinés.

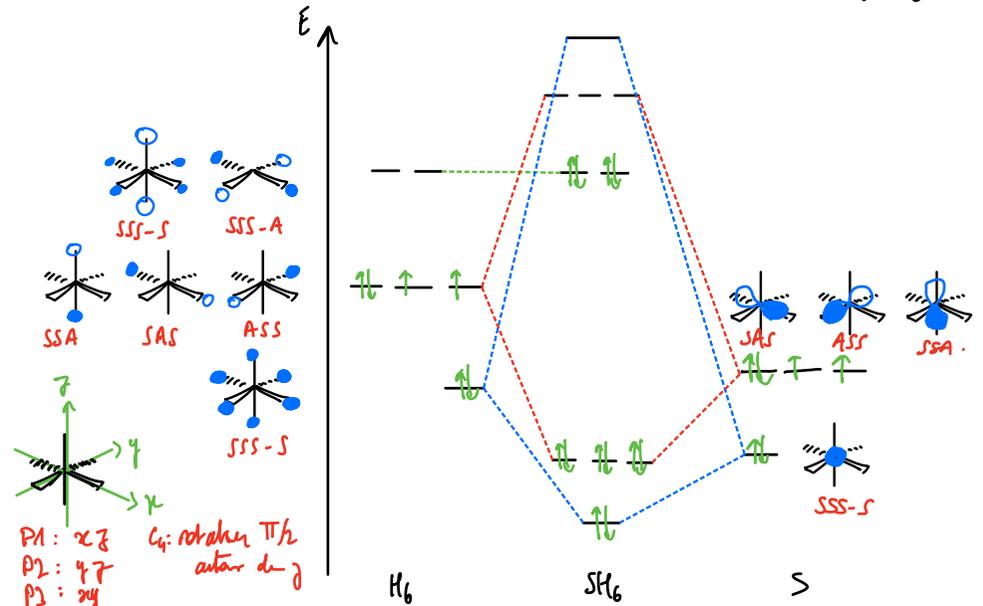
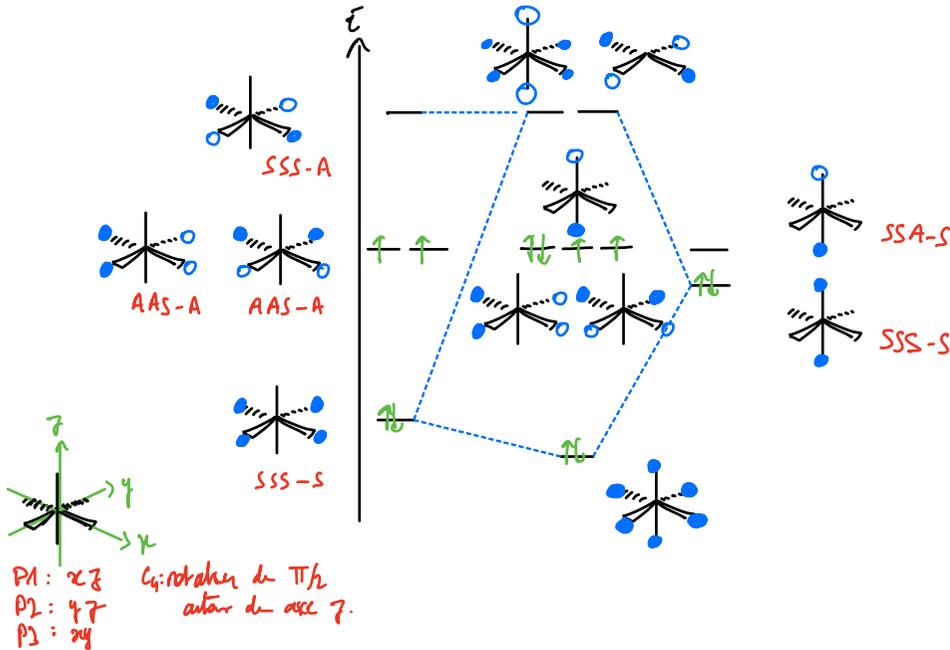


Une fragmentation de H_2 selon le fragment diagonal aurait conduit plus directement à ce résultat

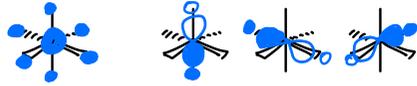


Passage à H_6 : interaction de H_4 carré avec H_2 axial.

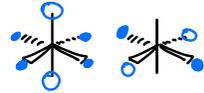
③ On utilise a priori les orbitales de valence de soufre : $3s/3p_x/3p_y/3p_z$.



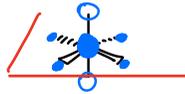
ON liés :



ON non liés



⑤ La 1^{ère} ON non liée pourrait a priori être combinée avec l'OA 3s du soufre si l'on se contentait d'une approche "symétrique". En réalité, le recouvrement total est nul car les coefficients des OA représentés en blanc valent le double de ceux des OA de la plan.



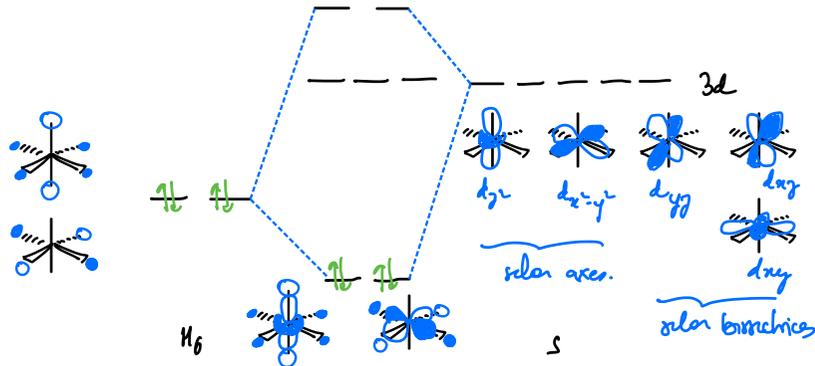
2 recouvrements en phase dans le plan et compensés par 4 recouvrements en opposition de phase sur la verticale.

Pour la 2^{ème} ON non liée, l'ajustement est plus dur. Cette ON est orthogonale aux OA du soufre.

⑥ 8 e⁻ dans des ON liés
4 e⁻ ——— ON non liés

⇒ aucune ON anti liée n'est possible → existence probable

⑦

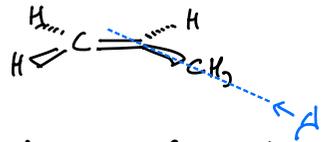


Les ON liées de H₆ ont des symétries compatibles avec 2 OA d du soufre, la d_{xy} et la d_{x²-y²} développés selon les axes de liaison.

Ces ON ne sont donc pas réellement non-liées, car leur interaction avec les OA d du soufre permet qu'elles contiennent partiellement des nouvelles ON liées obtenus par cette combinaison.

On trouve donc parfois l'explication de l'hybridation possible du soufre par la proximité énergétique des OA 3p et 3d permettant l'intervention de ces OA.

3 - CONFORMATIONS EN PROPENE.

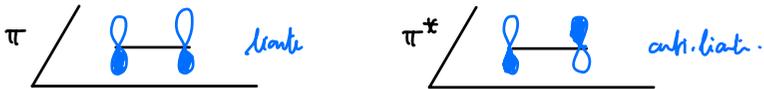


La rotation autour de la liaison C₂-C₃ permet de générer 2 conformations (en évitant les conformations éclipsées).

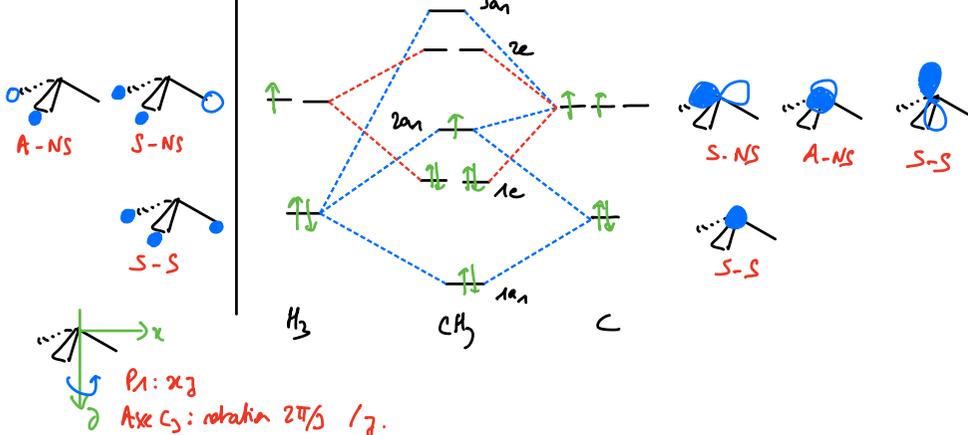


a priori plus stable (dicalée > éclipsée)

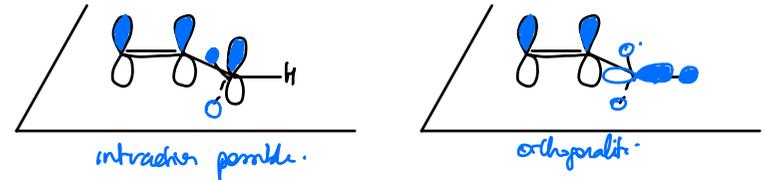
② Système π : interaction de 2 OA p orthogonaux au plan moléculaire.



③ (a) (b)



④ Par interférence avec le système π de l'éthène, il faut une orbitale anti-symétrique par rapport au plan moléculaire.



Seul et peuvent interférer avec le système π.

On considère des interactions donc des interactions de 2 orbitals à la fois (π avec 1e ou π* avec 2e car une interaction à 4e⁻ conduirait à remplir l'OA liante et l'OA anti-liante résultants)

