



C22 – Méthode des fragments

1. Édifices hydrogénés

Édifice H₃ linéaire

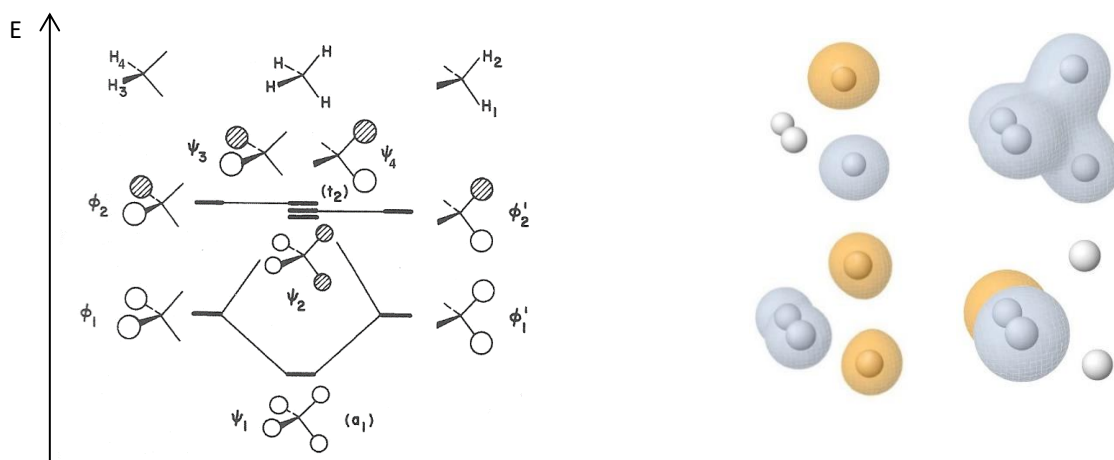
1. Rappel le diagramme d'OM de H₂. En déduire le diagramme d'OM de H₃ linéaire par la méthode des fragments.
2. On passe de la géométrie linéaire à la géométrie coudée en diminuant l'angle entre les liaisons H–H de manière à rapprocher les atomes d'hydrogène aux extrémités. En raisonnant sur la modification des interactions orbitales que génère cette déformation, indiquer comment sont modifiées les énergies des OM obtenues pour la géométrie linéaire lorsqu'on passe à la coudée (diagramme de Walsh).
3. Une étude de 1978 a montré que l'ion H₃⁺ a une géométrie coudée (l'angle H–H–H valant environ 60°). Justifier cette observation. Pourquoi l'angle ne peut-il pas diminuer à des valeurs encore plus faibles ?

Édifice H₄ carré puis rectangulaire

4. Établir le diagramme d'OM de H₄ carré en considérant deux fragments H₂ parallèles. On montrera que les deux OM d'énergie intermédiaire sont dégénérées.
5. On passe de la géométrie carrée à la géométrie rectangulaire en allongeant les liaisons H–H dans une direction et en diminuant celles dans la direction orthogonale. En raisonnant sur la modification des interactions orbitales que génère cette déformation, indiquer comment sont modifiées les énergies des OM de la géométrie carrée quand on passe à la géométrie rectangulaire. En déduire la géométrie la plus stable.

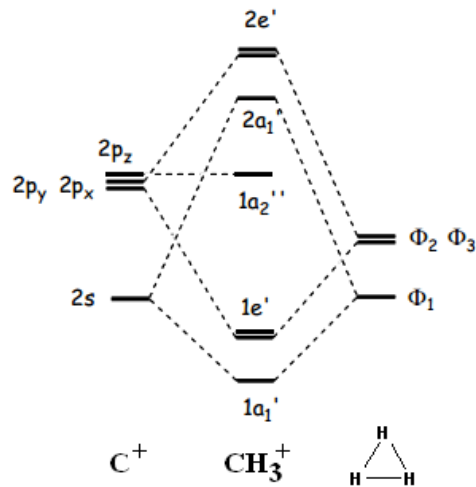
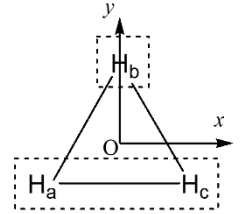
Édifice H₄ tétraédrique

6. On considère cette fois une géométrie tétraédrique pour H₄. L'édifice constitué par 4 atomes d'hydrogène disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La fragmentation envisagée est indiquée sur le diagramme d'OM représenté ci-après (les OM ψ_2 , ψ_3 et ψ_4 dégénérées).
 - a) Qualifier chaque orbitale moléculaire au moyen d'un terme choisi parmi : liante, anti-liante et non-liante.
 - b) Donner la configuration électronique de H₄²⁺ et de H₄. Peut-on envisager l'existence de ces deux espèces ?
 - c) Justifier la possible interaction entre les orbitales ϕ_1 et ϕ_1' .
 - d) Justifier que ces trois OM ψ_2 , ψ_3 et ψ_4 sont dégénérées.
 - e) Associer à chaque OM sa surface d'isodensité.



2. Carbocation méthyle CH_3^+

1. Ecrire le schéma de Lewis de CH_3^+ . Déterminer sa géométrie.
2. Soient trois atomes d'hydrogène H_a , H_b et H_c localisés au sommet d'un triangle équilatéral. Construire le diagramme d'interaction en utilisant la fragmentation ci-contre. Représenter les OM Φ_i de cet édifice à l'aide de la méthode des fragments. On admettra que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées.
3. On étudie les OM du carbocation CH_3^+ en faisant interagir les orbitales du fragment précédent avec celles du fragment atomique C placé à l'origine du repère.
 - a. Quelles sont les orbitales de fragment à considérer pour C ? Les représenter.
 - b. Etudier les propriétés de symétrie de toutes les orbitales de fragment par rapport aux éléments de symétrie suivants : les plans xy et yz et rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe Oz .
 - c. En déduire les interactions à prendre en compte. Représenter schématiquement toutes les OM obtenues après interaction. Caractériser les OM σ et π .
 - d. Compléter le diagramme d'OM suivant en y répartissant les électrons.
 - e. Identifier la BV du carbocation CH_3^+ ? Comparer aux prévisions du modèle de Lewis.



3. Systèmes π

Ozone

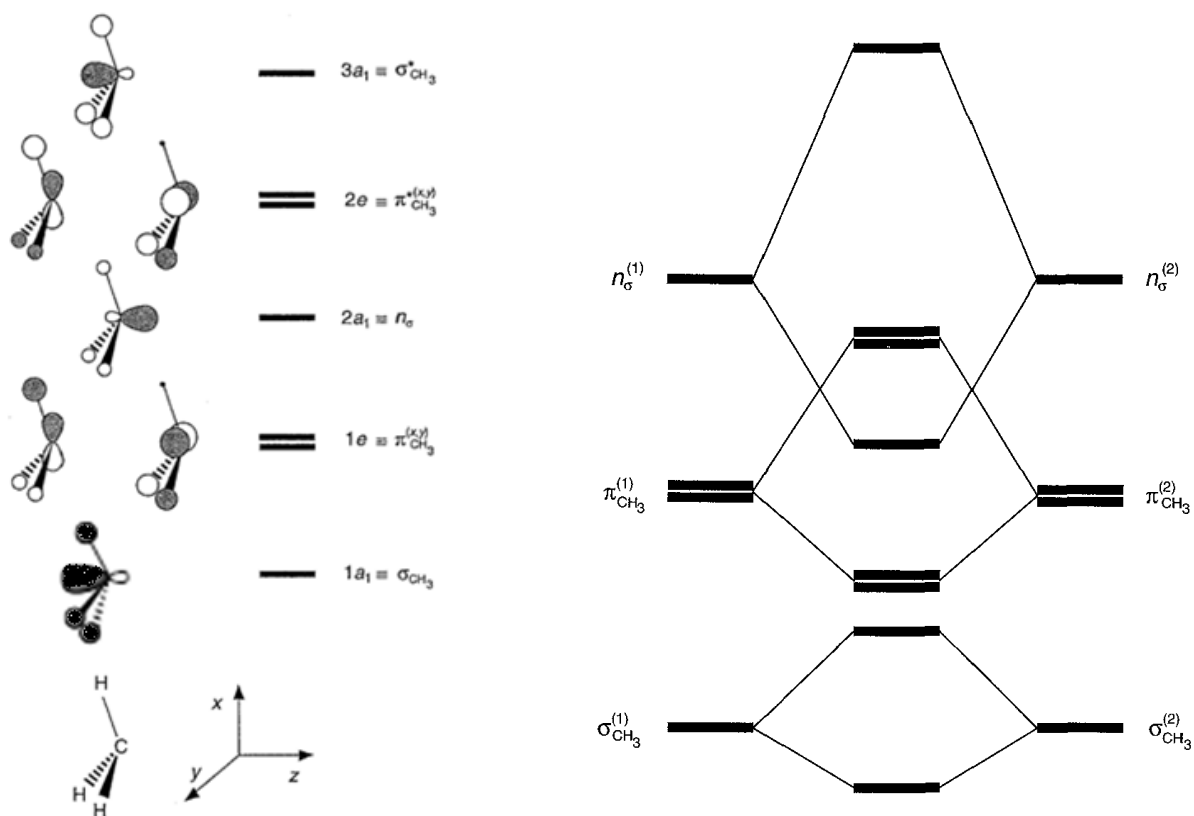
1. Proposer une représentation de Lewis de l'ozone O_3 sachant que cette molécule n'est pas cyclique.
2. Construire les OM du système π de cette entité chimique à partir d'une fragmentation faisant intervenir d'une part une entité de dioxygène O_2 étirée et d'autre part, un atome d'oxygène.

Butadiène

3. Proposer une représentation topologique du butadiène.
4. Construire les OM du système π de cette entité chimique à partir d'une fragmentation faisant intervenir deux fragments éthène, l'un étiré et l'autre non étiré.

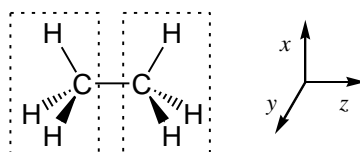
4. Éthane

L'objectif de cet exercice est de construire les OM de l'éthane en le décomposant par combinaison des orbitales de deux fragments CH_3 pyramidal dont on donne les orbitales de fragments ci-dessous.



1. Déduire du diagramme d'OM du fragment CH_3 pyramidal les orbitales de H_3 triangulaire.
2. Procéder à une analyse des symétries des OA du carbone d'une part, et des orbitales du fragment H_3 triangulaire d'autre part, pour construire le diagramme d'interaction complet menant aux OM de CH_3 pyramidal.
3. Identifier les orbitales du fragment CH_3 qui présentent un caractère liant entre le carbone et les atomes d'hydrogène.
4. Justifier pourquoi l'orbitale n_σ est qualifiée de non liante.

La construction des OM de l'éthane est envisagée dans le cadre de la conformation éclipsée représentée ci-dessous par combinaison de deux fragments CH_3 pyramidal.



5. Compléter d'OM de l'éthane en conformation éclipsée. Représenter les OM peuplées.
6. Proposer une explication à la valeur relativement faible de la barrière d'énergie ($\sim 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) liée à la rotation autour de la liaison CC alors qu'elle est forte ($\sim 270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans le cas de l'éthène.

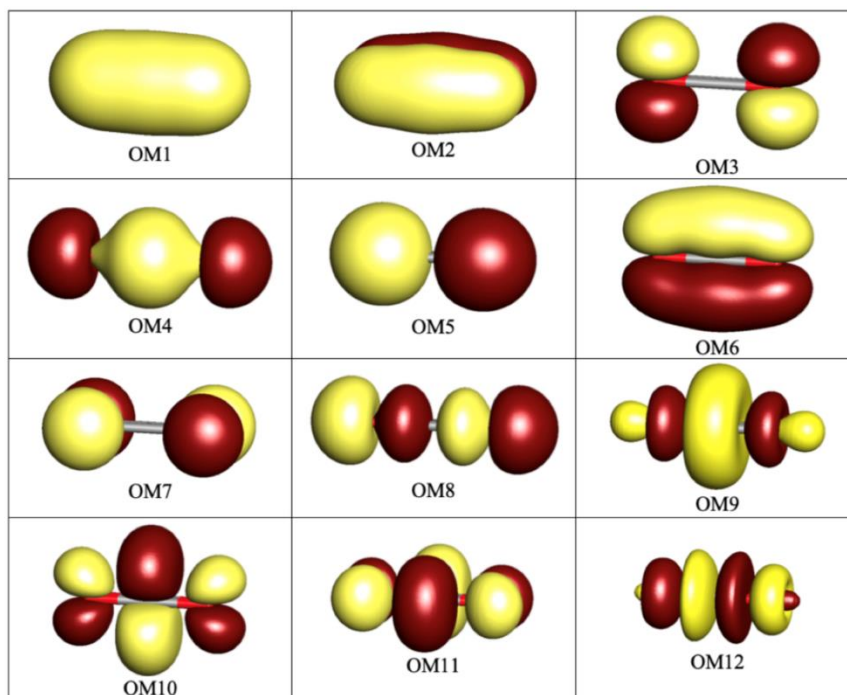
5. Dioxyde de carbone

Les énergies (en eV) des OM des fragments « O₂ étiré » et « atome C » et celles des OM de la molécule de CO₂ sont fournies ci-après.

| | | |
|-------------------------------|----------|-------|
| Fragment O ₂ étiré | <i>a</i> | -34,2 |
| | <i>b</i> | -33,7 |
| | <i>c</i> | -18,5 |
| | <i>d</i> | -17,3 |
| | <i>e</i> | -17,3 |
| | <i>f</i> | -16,3 |
| | <i>g</i> | -16,3 |
| | <i>h</i> | -14,2 |
| Fragment C | <i>i</i> | -19,3 |
| | <i>j</i> | -11,0 |
| | <i>k</i> | -11,0 |
| | <i>l</i> | -11, |

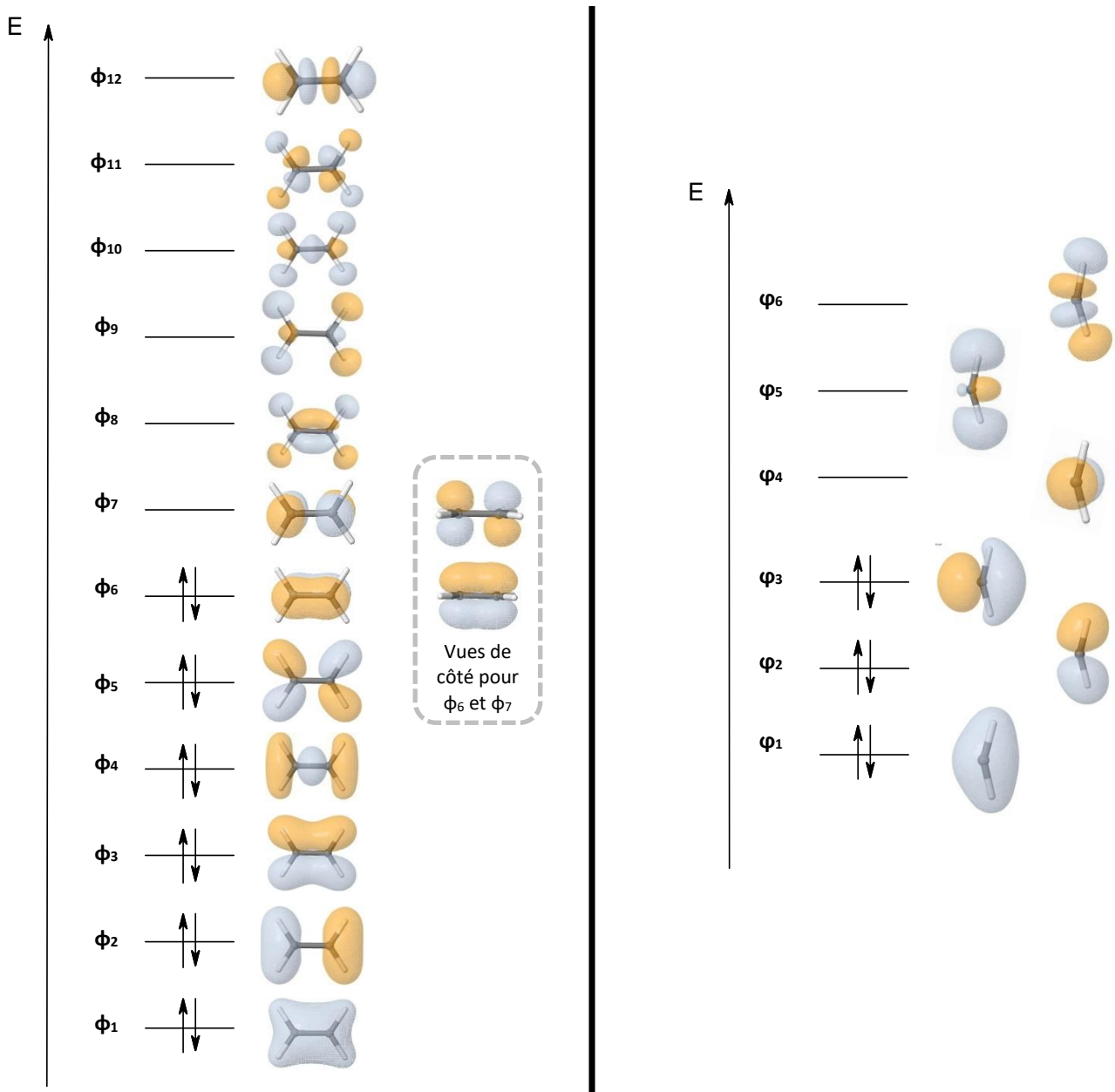
| | | |
|--------------------------|----|-------|
| Molécule CO ₂ | 1 | -41,8 |
| | 2 | -40,6 |
| | 3 | -22,1 |
| | 4 | -21,5 |
| | 5 | -21,5 |
| | 6 | -18,9 |
| | 7 | -16,3 |
| | 8 | -16,3 |
| | 9 | 4,8 |
| | 10 | 4,8 |
| | 11 | 67,0 |
| | 12 | 119 |

1. Proposer une représentation conventionnelle des OM du fragment O₂ étiré.
2. Analyser les symétries relatives des OM et OA des fragments et prévoir toutes les interactions possibles.
3. Analyser les surfaces d'isodensité (les indices 1, 2, ... 12 ne correspondent pas à ceux apparaissant dans le tableau des énergies) pour associer chacune à un groupe d'interaction entre orbitales de fragments.
4. Identifier les orbitales frontalières et en proposer des représentations conventionnelles.

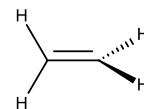
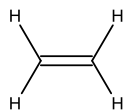


6. OM de l'éthène

Les OM de la molécule d'éthène $H_2C=CH_2$ peuvent être obtenues par combinaison des OM de deux fragments CH_2 plans. L'allure des diagrammes d'orbitales moléculaires de l'éthène et du fragment CH_2 plan ont été reproduites ci-après. Les énergies ont été placées de façon arbitraire. Les OM de l'éthène sont nommées ϕ_i ($i = 1$ à 12), celles de CH_2 , φ_i ($i = 1$ à 6).



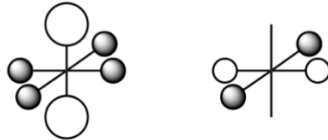
1. Montrer que des interactions impliquant plus de deux orbitales sont envisageables lors de la construction du diagramme d'OM de l'éthène.
2. En admettant que la structure électronique de l'éthène est assez correctement décrite même si on se limite à ne considérer que des interactions à deux orbitales, identifier les orbitales de fragment φ_i combinées pour obtenir chaque OM ϕ_i de l'éthène.
3. Identifier les OM du « système π » de l'éthène. Constituent-elles les orbitales frontalières de l'éthène ?
4. La méthode VSEPR prévoit une géométrie triangulaire plane (AX_3) autour de chaque atome de carbone, mais elle ne permet pas de trancher entre les deux géométries ci-après. Justifier, à partir du diagramme d'OM, que la géométrie totalement plane est de nature à stabiliser la molécule.



7. Hypervalence du soufre

On cherche à établir le diagramme d'OM de SH_6 (le soufre, comme l'oxygène, sont des chalcogènes).

- Donner une représentation de Lewis de SH_6 . Nommer sa géométrie et représenter l'entité dans l'espace en précisant les valeurs des angles valenciers. Le soufre y respecte-t-il l'octet ?
- Établir le diagramme d'OM de H_4 carré. En déduire celui de H_6 octaédrique. On précise que les deux OM représentées ci-dessous sont dégénérées et correspondent au niveau d'énergie le plus élevé pour H_6 .



- Pour construire le diagramme d'OM de SH_6 , quelles OA considérer pour le soufre ? On placera les 3 OA de valence dégénérées du soufre approximativement au même niveau que les 3 OM dégénérées de H_6 .
- Proposer un diagramme d'OM pour SH_6 . On précise que toutes les OM liantes (respectivement anti-liantes) sont plus basses (respectivement hautes) que toutes les OM des fragments de départ et que les deux OM les plus hautes de H_6 sont non-liantes dans SH_6 . Donner les représentations conventionnelles des OM liantes et non-liantes.
- Justifier qualitativement que les deux OM les plus hautes de H_6 sont non-liantes dans SH_6 .
- Peupler le diagramme d'OM. D'après ce diagramme, combien y a-t-il d'électrons dans les OM liantes entre le soufre et les atomes d'hydrogène ? Justifier la possibilité d'un tel édifice.
- Montrer que les deux orbitales de H_6 traitées précédemment comme non liantes peuvent interagir avec des orbitales atomiques 3d du soufre, plus hautes en énergie. Modifier en conséquence le diagramme d'OM précédent et représenter les OM liantes obtenues. Proposer un argument supplémentaire pour justifier ce que le modèle classique nommée hypervalence du soufre.

8. Conformations du propène

- Représenter les deux conformations les plus stables du propène. On précise que dans ces deux conformations, un des atomes H du groupe méthyle se trouve dans le même plan xz que les 3 atomes de carbone. Quelle est, a priori, la conformation la plus stable ?
- Représenter les deux OM π_y du fragment éthylénique et préciser leur caractère liant ou antiliant.
- On veut déterminer les orbitales du fragment CH_3 .
 - Le fragment H_3 est un triangle équilatéral. Représenter les OM du fragment H_2 puis celles du fragment H_3 sachant que les deux OM de plus haute énergie sont dégénérées.
 - Le fragment CH_3 est représenté ci-dessous muni d'un repère dans lequel l'axe y n'est pas représenté. A représente l'atome de carbone.



Montrer que la construction des OM de CH_3 pyramidal se ramène à deux interactions à deux orbitales (les OM résultantes seront étiquetées e) et à une interaction à trois orbitales (OM étiquetées a_1).

Le diagramme des OM du fragment CH_3 a même allure que celui de la molécule d'ammoniac représenté ci-après.

- Quelles orbitales du fragment CH_3 peuvent interagir avec les OM π_y du fragment éthylénique ? Indiquer l'occupation électronique de ces orbitales.
- Représenter et comparer les interactions entre ces orbitales pour les deux conformations.
- En déduire la conformation la plus stable du propène.