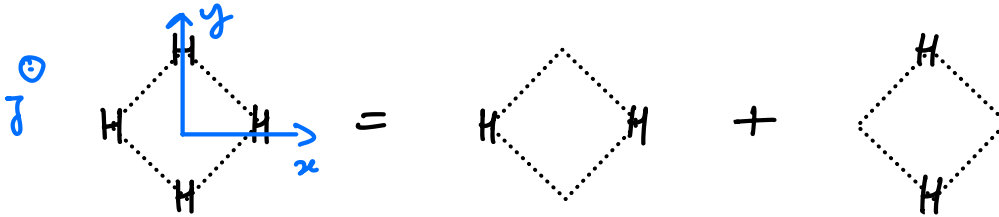




DNS11 – Orbitales moléculaires - Fragments

A- OM de H₄ plan carré

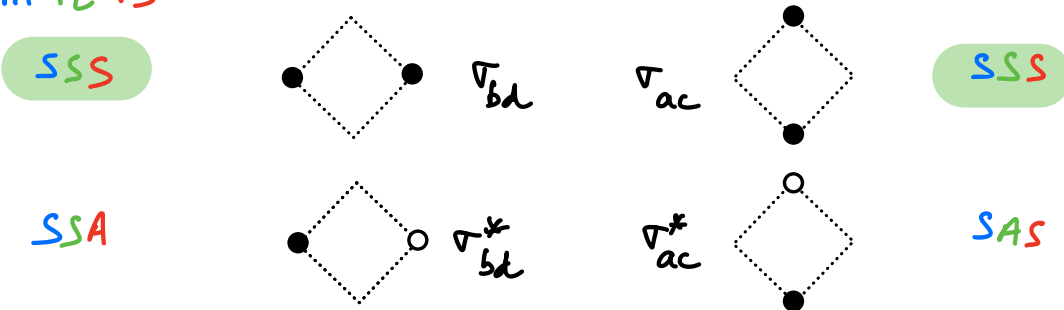
(A1)



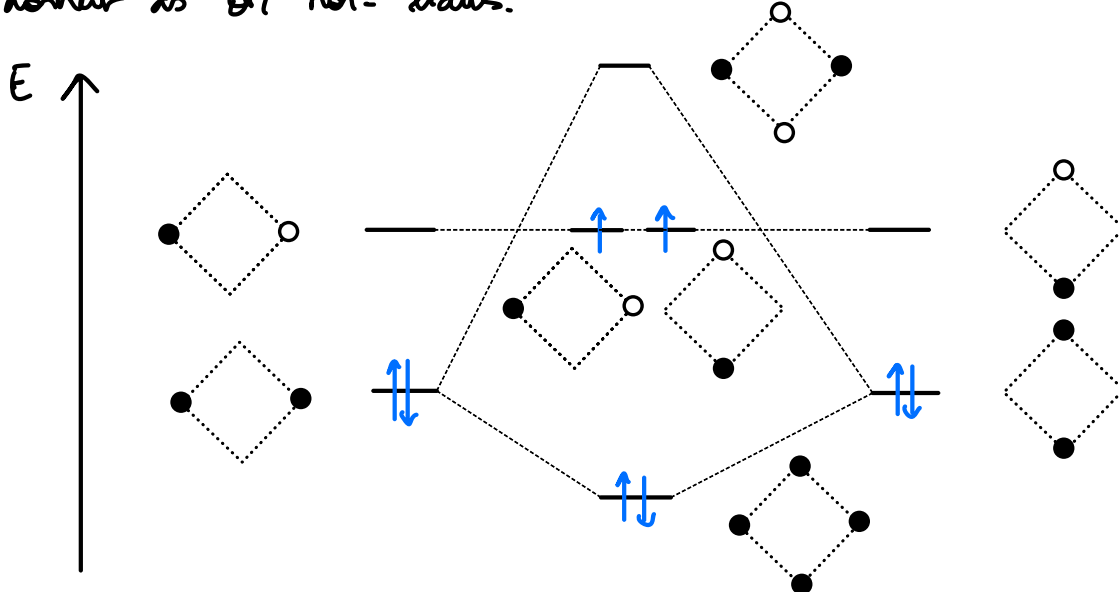
| | | | | |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| | Symétrique par rapport aux plans | Symétrique par rapport aux plans | Symétrique par rapport aux plans | } les 3 plans sont considérés pour l'étude. |
| P ₁ | xy | xy | xy | |
| P ₂ | xz | xz | xz | |
| P ₃ | yz | yz | yz | |

Étude des propriétés de symétrie des OM de fragments par rapport à ces 3 plans.

P₁ P₂ P₃



Seules les OM σ peuvent être combinées, les OM σ^* et σ^* donnent des OM non-liants.

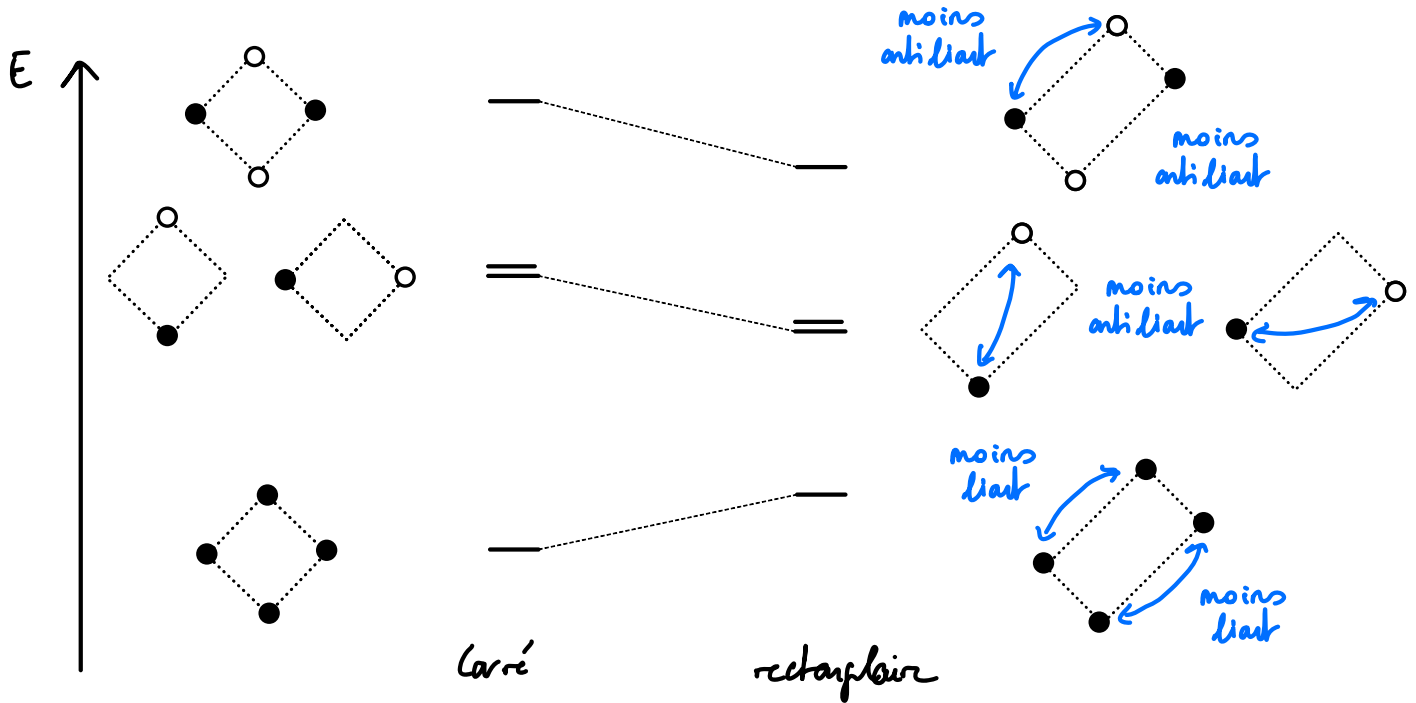


(A2)

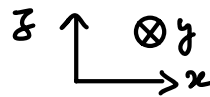
En éloignant H_a et H_b par rapport à \perp édifice rectangulaire, les interactions mettant en jeu les atomes H_a et H_b d'une part, et H_d et H_c d'autre part, vont être modifiées.

x écarte deux OA entre lesquels s'établit une interaction liante déstabilise l'orbitale.

x écarte deux OA entre lesquels s'établit une interaction anti-liante stabilise l'orbitale.



B - OA du fragment H_6



(B1) OA de H_4 carré de la nouvelle géométrie

| | xy | xz | yz |
|--|----|----|----|
| | S | S | S |
| | S | S | A |
| | S | A | S |
| | S | S | S |

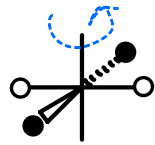
OA de H_2 ($H_e - H_f$)

| | xy | xz | yz |
|--|----|----|----|
| | A | S | S |
| | S | S | S |

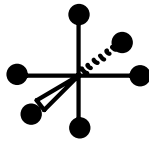
3 orbitales sont non-liantes car seules dans leur groupe de symétrie respectif (elles sont orthogonales aux autres orbitales).

D'autre part, elles sont interchangeables par des rotations. Elles sont, par conséquent, dégénérées.

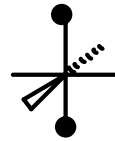
(B2) Les 3 orbitales de fragment restants appartiennent au groupe S_{22} , mais elles n'ont pas le même comportement vis-à-vis de la rotation d'angle $\pi/2$ autour de l'axe des z .



variable



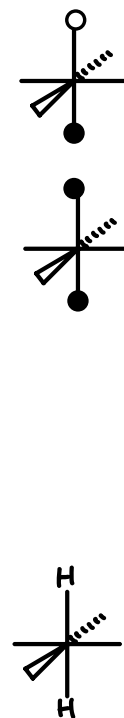
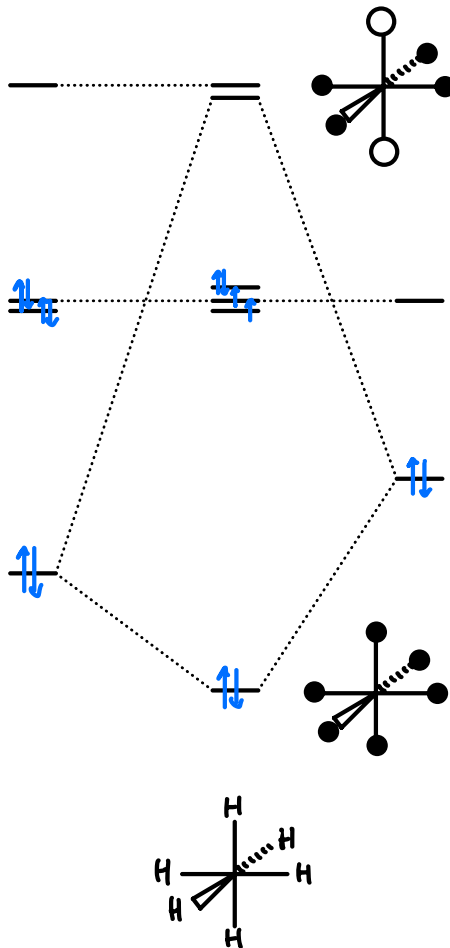
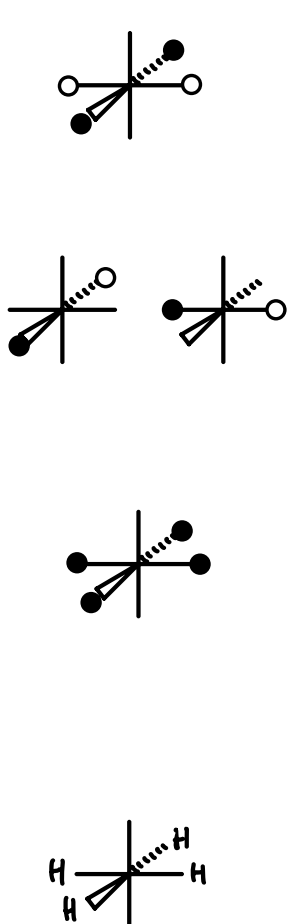
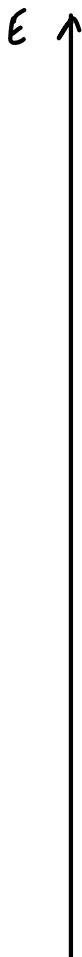
invariante



invariante.

\Rightarrow orthogonale
aux 2 autres.
 \Rightarrow non liante.

(B2)



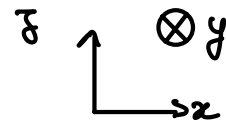
C - Construction des OA de AlH_6

(C1)

(C2)

| | xy | xz | yz | rotat° $\pi/2$ |
|--|----|----|----|----------------|
| | S | S | S | i |
| | S | S | S | v |
| | S | S | A | |
| | S | A | S | |
| | A | S | S | |
| | S | S | S | i |

| | xy | xz | yz | |
|--|----|----|----|---|
| | S | A | S | |
| | S | S | A | |
| | A | S | S | |
| | S | S | S | i |



i : invariante par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe Oz .
 (v : variante)

Chaque OA z_p interagit avec une OA du fragment H_6 , orbitale avec laquelle elle partage une propriété d'anti-symétrie avec \perp plan.

L'orbitale élipsoïde $SSSV$ est non liante, car orthogonale aux autres.

(C3)

Étudions les interactions entre l'OA z_5 et les OA restantes de H_6 .

avec \rightsquigarrow Recouvrement non-nul

$(1, 1, 1, 1, 1, 1)$

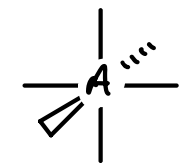
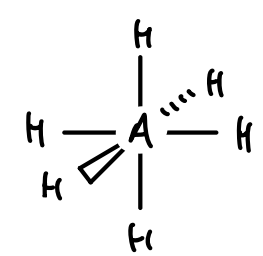
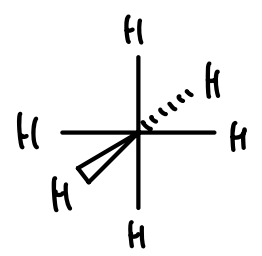
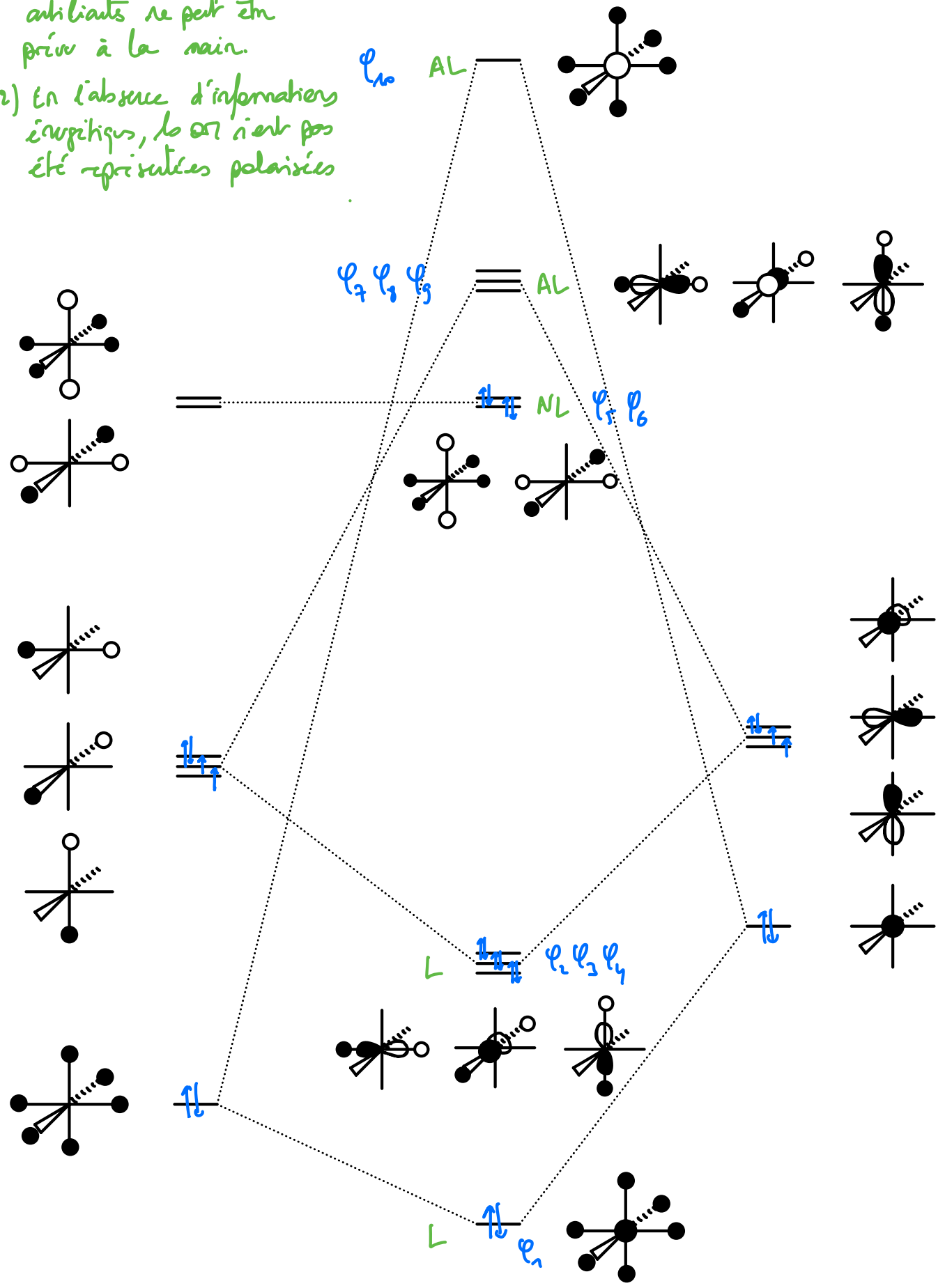
avec \rightsquigarrow Recouvrement nul par compensation (coefficients doubles pr les OA selon Oz).

$(1, 1, 1, 1, -2, -2)$

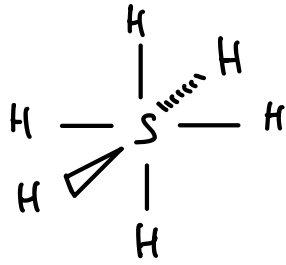
\hookrightarrow cette OA sera donc non liante.

E ↑

1) L'ordre énergétique des orbitales ne peut être prévu à la main.
 2) En l'absence d'informations énergétiques, les orbitales ne peuvent pas être représentées polarisées.



(C4) (a) $N_{ev} = 6 + 6 \times 1 = 12 \rightarrow 6$ doublets -



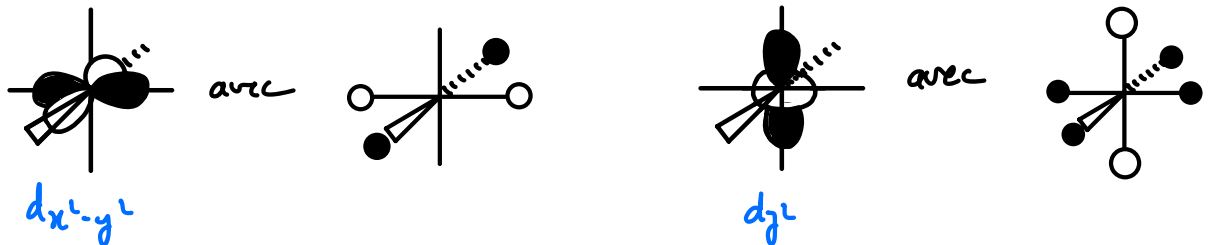
un schéma de Lewis ne nécessite pas le positionnement spatial des atomes.

(b) Configuration électronique $(\varphi_1)^2 (\varphi_2 \varphi_3 \varphi_4)^6 (\varphi_5 \varphi_6)^4$

(c) 4 σ liaisons sont peuplées avec 8 électrons de valence.
2 σ non-liants sont également peuplés.

(d) Les 2 orbitales de H_6 devenues non-liantes dans AlH_6 peuvent interagir avec 2 OA de du soufre.

Sans faire une étude exhaustive des symétries, il suffit de les observer pour arriver à cette conclusion



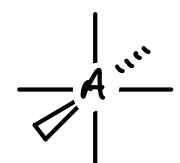
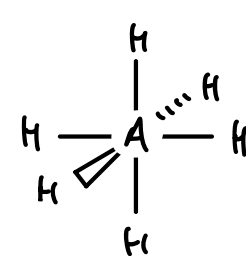
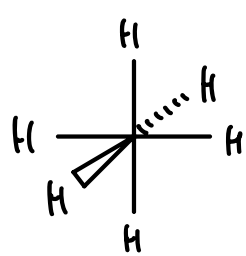
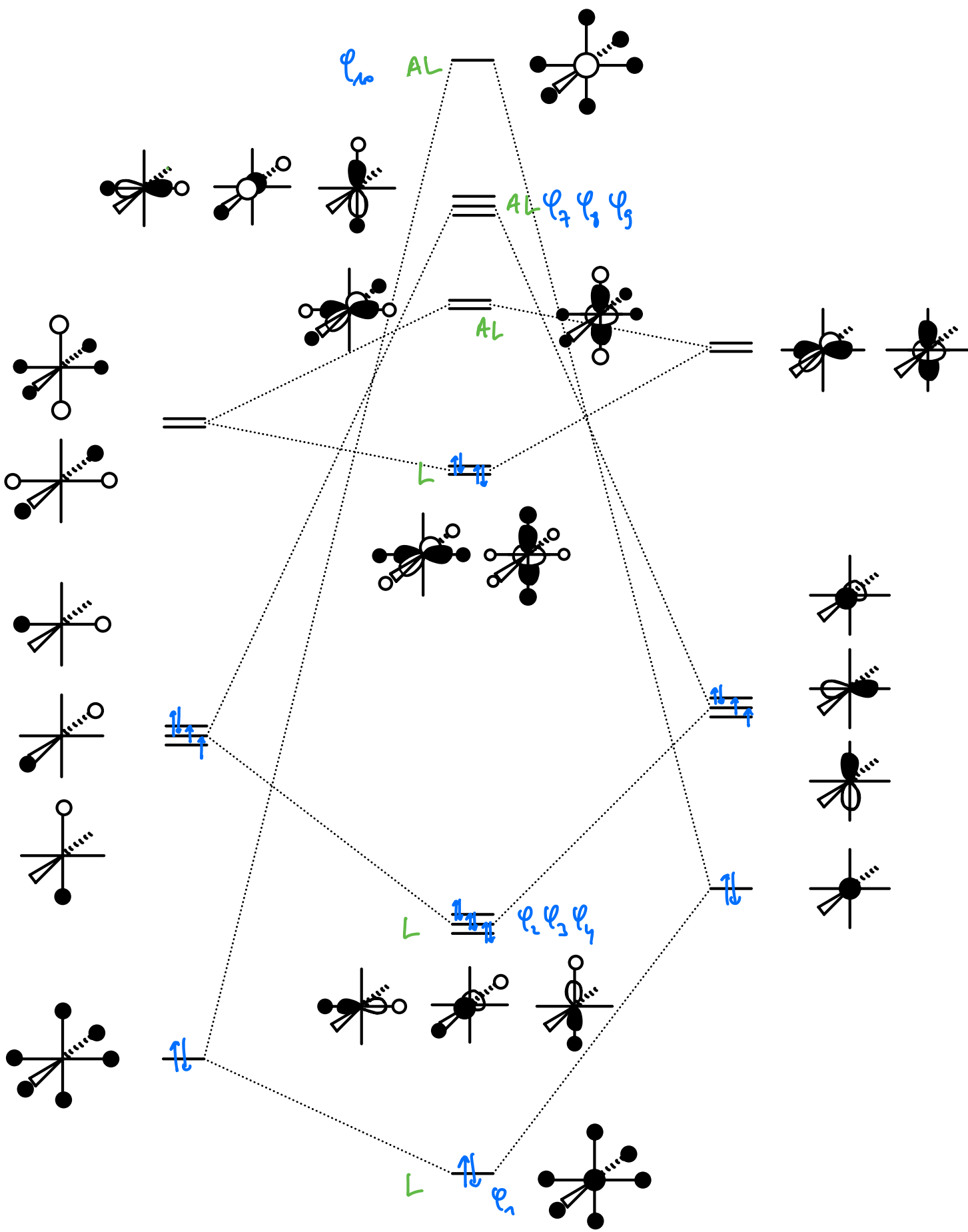
Des interactions anti-liantes ont été représentées mais il faut se souvenir que lorsque 2 orbitales interagissent, on forme une σ liante et 1 σ anti-liante.

Dès lors, ces 2 interactions à 2 orbitales supplémentaires conduisent à 4 nouvelles σ : 2 liantes et 2 anti-liantes.

Les 4 électrons peuplant précédemment les σ non-liants φ_5 et φ_6 peuplent désormais 2 σ liantes, ce qui permet de rapprocher le diag. d' σ du schéma de Lewis.

L'hypervalence est ainsi observée par des éléments chimiques dont les OA de sont suffisamment proches des orbitales de "substituants" pour permettre la construction d' σ liantes supplémentaires.

E ↑



D - Retour sur le fragment H_2 corré.

(D1) Soient ψ_1 et ψ_2 deux orbitales dégénérées associées à l'énergie $E_1 = E_2 = E$.

Soit ψ une OR construite par combinaison linéaire de ψ_1 et ψ_2 .

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2.$$

$$H(\psi) = H(C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2) = C_1 H(\psi_1) + C_2 H(\psi_2) \quad \text{par linéarité de l'hamiltonien.}$$

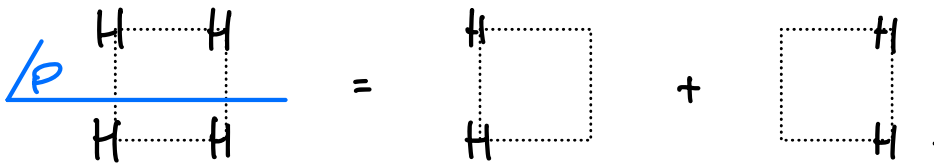
$$= C_1 \cdot E_1 \psi_1 + C_2 \cdot E_2 \psi_2$$

$$= E \cdot (C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2)$$

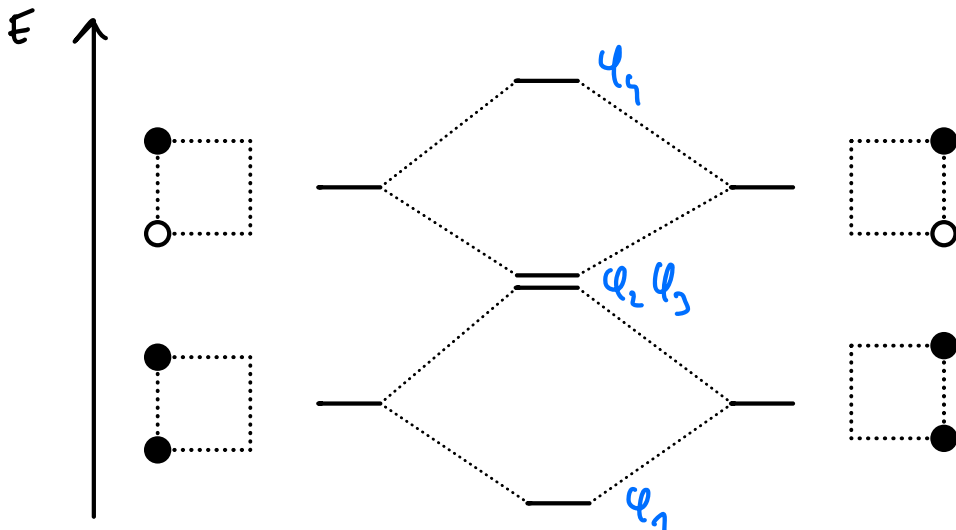
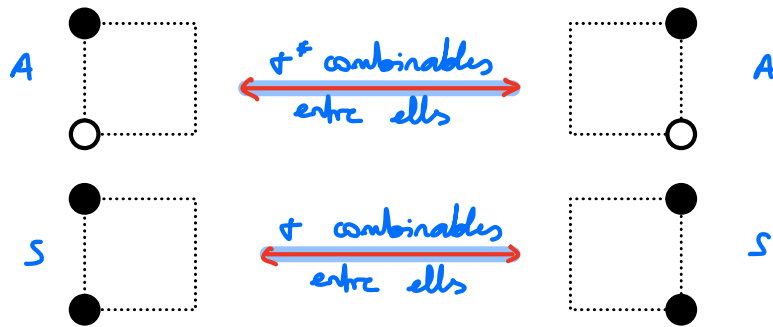
$$H(\psi) = E \cdot \psi$$

ψ est également associée à l'énergie E .

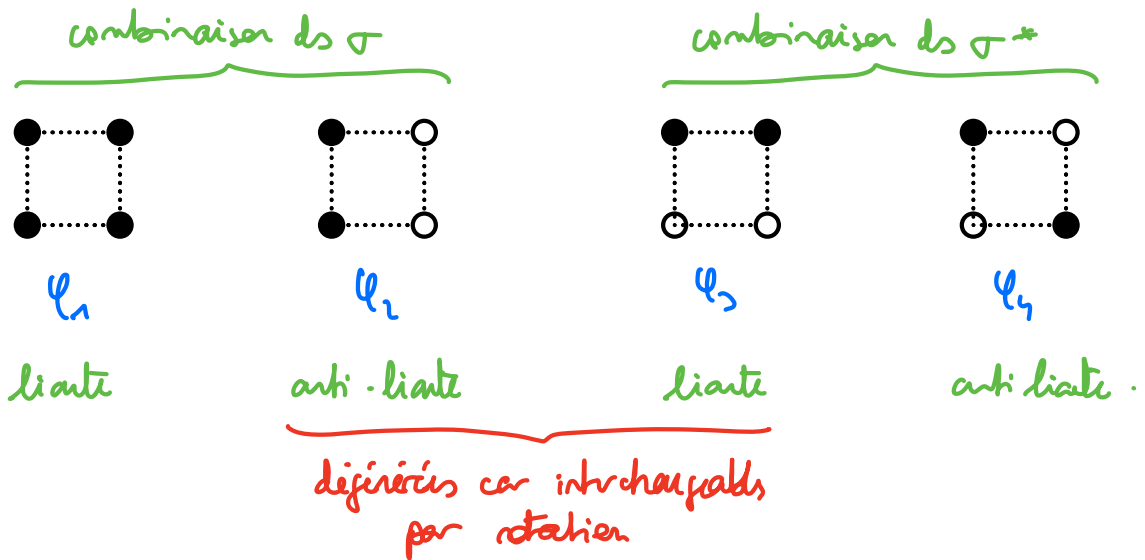
(D2)



Orbitales de fragments et propriétés de symétrie par rapport au plan P, seul plan de symétrie commun à H_2 et aux 2 fragments.



Représentation des σ .

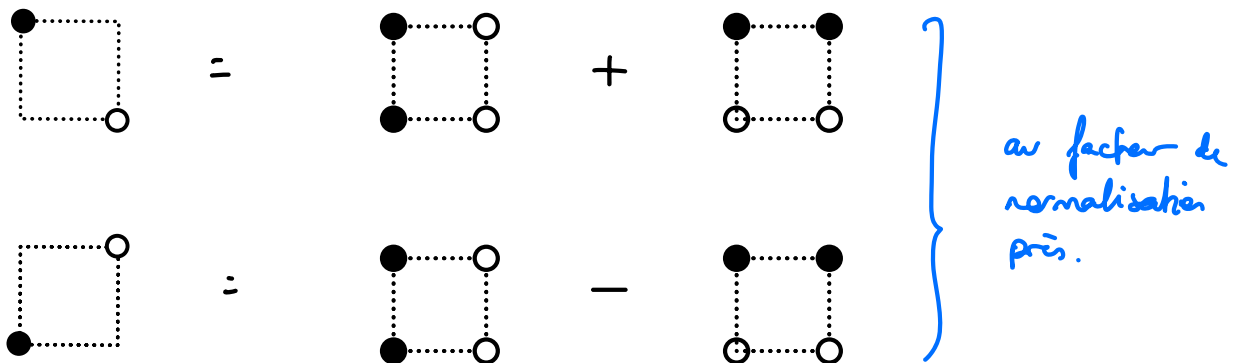


① Dans la 1^{ère} fragmentation, les σ dégénérés d'énergie intermédiaire étaient non-liants, alors qu'ils sont ici, pour l'un qualifié de liant, pour l'autre qualifié d'anti-liant.

⚠ Cela traduit le caractère relatif de ces termes : ils n'ont de sens que dans le contexte d'une fragmentation particulière.

D'après ①, toute combinaison de ψ_1 et ψ_3 (σ dégénérés) conduit à des σ de même énergie que ψ_2 et ψ_4 .

C'est le cas pour les σ obtenus avec la fragmentation "diagonale":



Les 2 diagrammes sont alors équivalents : la forme des σ diffère simplement parce que les bases dans lesquelles elles ont été exprimées diffèrent.