



DNS11 – Orbitales moléculaires - Fragments

Orbitales moléculaires d'un édifice octaédrique AH₆

A. OM de H₄ plan carré

On se propose de construire les OM de H₄ plan carré, en utilisant le système d'axes donné ci-dessous (origine O du repère au centre du carré et atomes sur les axes x ou y),

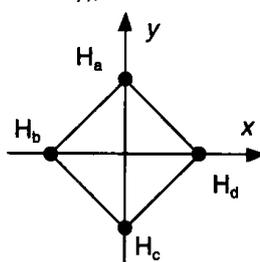


Figure 1

à partir d'une fragmentation qui regroupe $\begin{array}{c} H_a \\ \vdots \\ H_c \end{array}$ d'une part et $H_b \text{-----} H_d$ d'autre part.

- A.1.** Construire, en explicitant la démarche, le diagramme d'orbitales moléculaires de H₄ en géométrie carrée. On précise que les éventuelles OM anti-liantes sont plus hautes que les éventuelles OM non-liantes.
- A.2.** On s'intéresse à l'effet d'une déformation de l'édifice consistant à éloigner les atomes H_a et H_d de manière donner une forme rectangulaire à l'édifice. Prévoir l'évolution énergétique de chacune des OM.

B. OM de H₆ octaédrique

On cherche à établir les OM du système H₆ dans lequel chaque atome d'hydrogène se trouve au sommet d'un octaèdre. Les OM de H₆ sont construites par interaction entre les OM des fragments carré H_aH_bH_cH_d et d'un fragment dihydrogène étiré H_e–H_f. Pour le fragment plan carré, on utilisera les OM déterminées dans la partie précédente. Les OM seront impérativement représentées en respectant les axes et le mode de représentation de l'octaèdre de la figure 2.

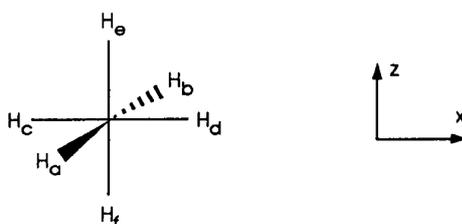


Figure 2

- B.1.** Analyser les symétries des orbitales des deux fragments H₄ carré et H₂ vertical par rapport aux plans xy, xz et yz. En déduire l'existence de trois OM dégénérées dans le système H₆.

- B.2.** Pour discriminer les orbitales restantes, montrer que l'étude de leur comportement (invariance ou modification) vis-à-vis d'une rotation de 90° autour de l'axe Oz permet de conclure à l'existence d'une OM non-liante.
- B.3.** Dédurre des questions précédentes le diagramme d'OM complet de H_6 octaédrique en sachant que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées.

C. Construction des OM de AH_6 octaédrique

On cherche enfin à construire les OM de AH_6 dans une géométrie octaédrique, l'atome A étant placé au centre du repère (figure 3). Les OM de AH_6 seront construites par interaction des OA de valence s et p de l'atome A avec les OM du fragment H_6 qui ont été établies dans la partie précédente. Dans un premier temps, A est un élément de la deuxième période du tableau périodique.

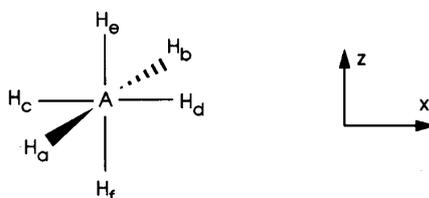


Figure 3

- C.1.** Analyser la symétrie de toutes les orbitales des fragments (H_6 et A) par rapport aux plans xy, xz et yz. En déduire la forme et les énergies relatives de six OM de AH_6 .
- C.2.** On considère à nouveau la rotation de 90° autour de l'axe Oz pour discriminer les orbitales restantes. Montrer que cette opération permet d'affirmer l'existence d'une OM non liante pour AH_6 .
- C.3.** Il reste à déterminer trois OM de AH_6 qui résultent de l'interaction de deux orbitales sur le fragment H_6 avec une OA de l'atome A. On admettra que, pour le fragment H_6 , les deux orbitales restantes présentent des coefficients sur les atomes $H_a, H_b, H_c, H_d, H_e, H_f$ égaux à $(1,1,1,1,1,1)$ et $(1,1,1,1,-2,-2)$ à un coefficient de normalisation près.
- Associer chaque jeu de coefficients à une orbitale de fragment de H_6 .
 - Montrer que l'une des deux orbitales restantes de H_6 est orthogonale à l'OA restante de A.
 - En déduire le diagramme d'OM complet de AH_6 . On précise que toutes les OM antiliantes sont plus hautes en énergie que toutes les orbitales de fragment de départ.
- C.4.** Considérons la molécule SH_6 dans laquelle l'atome de soufre présente une hypervalence.
- Donner la structure de Lewis de SH_6 .
 - À partir du diagramme d'OM de AH_6 établi précédemment, préciser la configuration électronique fondamentale de cette molécule.
 - Dénombrer les électrons de valence peuplant des OM liantes dans SH_6 .
 - En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ du soufre S avec les deux orbitales du fragment H_6 les plus hautes en énergie, montrer que l'on peut rationaliser l'écriture d'un schéma de Lewis avec 6 liaisons S-H. On précise que les OA 3d de S ont une énergie supérieure à toutes les autres orbitales des deux fragments.

D. Retour sur le fragment H_4 plan carré

- D.1.** Démontrer que si deux OM sont dégénérées, alors toute combinaison linéaire de ces deux OM est aussi solution de l'équation de Schrödinger du système et associée à la même énergie.
- D.2.** Construire en expliquant la démarche le diagramme d'OM de H_4 plan carré en prenant comme fragmentation les deux fragments diatomiques $H_b\text{---}H_a$ et $H_c\text{---}H_d$ (cf Figure 1).
- D.3.** Montrer que le diagramme construit selon cette fragmentation est cohérent avec celui obtenu selon la fragmentation retenue dans la partie A.