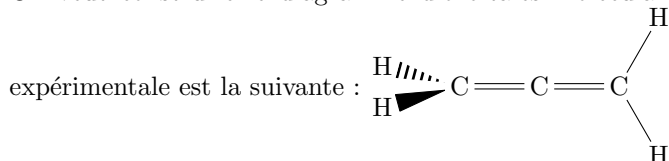


TD 4 : Diagrammes orbitales des systèmes polyatomiques, Molécules hypervalentes

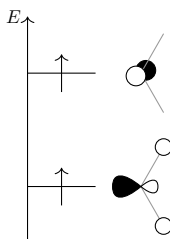
Le tableau ci-dessous donne les énergies (en eV) des orbitales de valence des atomes des quatre premières lignes des blocs s et p du tableau périodique :

| | | | | | | | | |
|----|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1s | H -13.6 | | | | | | | He -24.6 |
| 2s | Li -5.4 | Be -9.3 | B -14.0 | C -19.4 | N -25.6 | O -32.3 | F -40.2 | Ne -48.5 |
| 2p | | | | | | | | |
| 3s | Na -5.1 | Mg -7.6 | Al -11.3 | Si -14.9 | P -18.8 | S -20.7 | Cl -25.3 | Ar -29.2 |
| 3p | | | | | | | | |
| 4s | K -4.3 | Ca -6.1 | Ga -12.6 | Ge -15.6 | As -17.6 | Se -20.8 | Br -24.1 | Kr -17.5 |
| 4p | | | | | | | | |

1. On veut construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule d'allène C_3H_4 dont la structure



Dans cette molécule, la distance entre deux atomes de carbone est de 1.31 Å. Pour faire le diagramme d'orbitales, on fera interagir les orbitales atomiques du carbone central avec celles d'un fragment $[H_2C \cdots CH_2]$ composé de deux fragments CH_2 situés à 2.62 Å l'un de l'autre. Les deux orbitales frontières du fragment CH_2 sont représentées ci-dessous.



- Justifiez la forme des orbitales frontières.
 - Construisez le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment $[H_2C \cdots CH_2]$.
 - Construisez le diagramme d'orbitales moléculaires de l'allène en faisant interagir un carbone avec le fragment $[H_2C \cdots CH_2]$.
 - Refaites la même démarche pour une structure hypothétique plane de l'allène. Pourquoi cette structure est-elle moins stable que la structure observée expérimentalement ?
2. On se propose de déterminer les orbitales moléculaires de la molécule hypervalente SH_6 via l'interaction entre les orbitales de valence $3s$ et $3p$ du soufre et les six orbitales moléculaires d'un octaèdre formé par six atomes d'hydrogène. Ces six orbitales seront elles-mêmes déterminées via l'interaction entre les orbitales d'un fragment plan carré H_4 et un fragment H_2 .

- (a) Orbitales de H_4

Les orbitales du fragment H_4 peuvent être obtenues en faisant interagir les orbitales de deux fragments H_2 étirés disposés en croix. Construisez le diagramme d'orbitales moléculaires de H_4 à partir de la figure 1.

(b) Orbitales de H_6

Les orbitales du fragment H_6 peuvent être obtenues en faisant interagir les orbitales du fragment H_4 déterminée précédemment et un fragment H_2 orthogonal. Construisez le diagramme d'orbitales moléculaires de H_6 à partir de la figure 2.

(c) Orbitales de SH_6

Les orbitales de SH_6 peuvent maintenant être obtenues en faisant interagir les orbitales du fragment H_6 déterminées précédemment avec les orbitales $3s$ et $3p$ du soufre placé au centre de l'octaèdre. Construisez le diagramme d'orbitales moléculaires de SH_6 à partir de la figure 3.

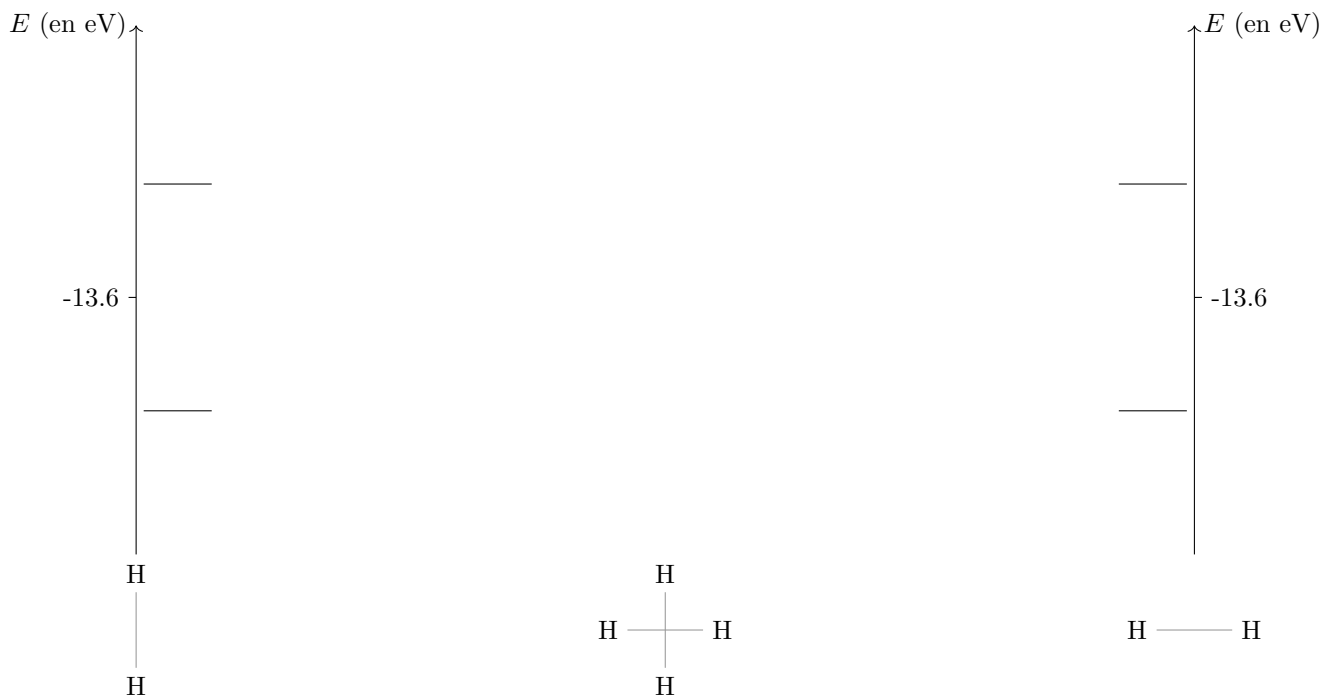


Figure 1 : Diagramme d'orbitales du fragment H_4

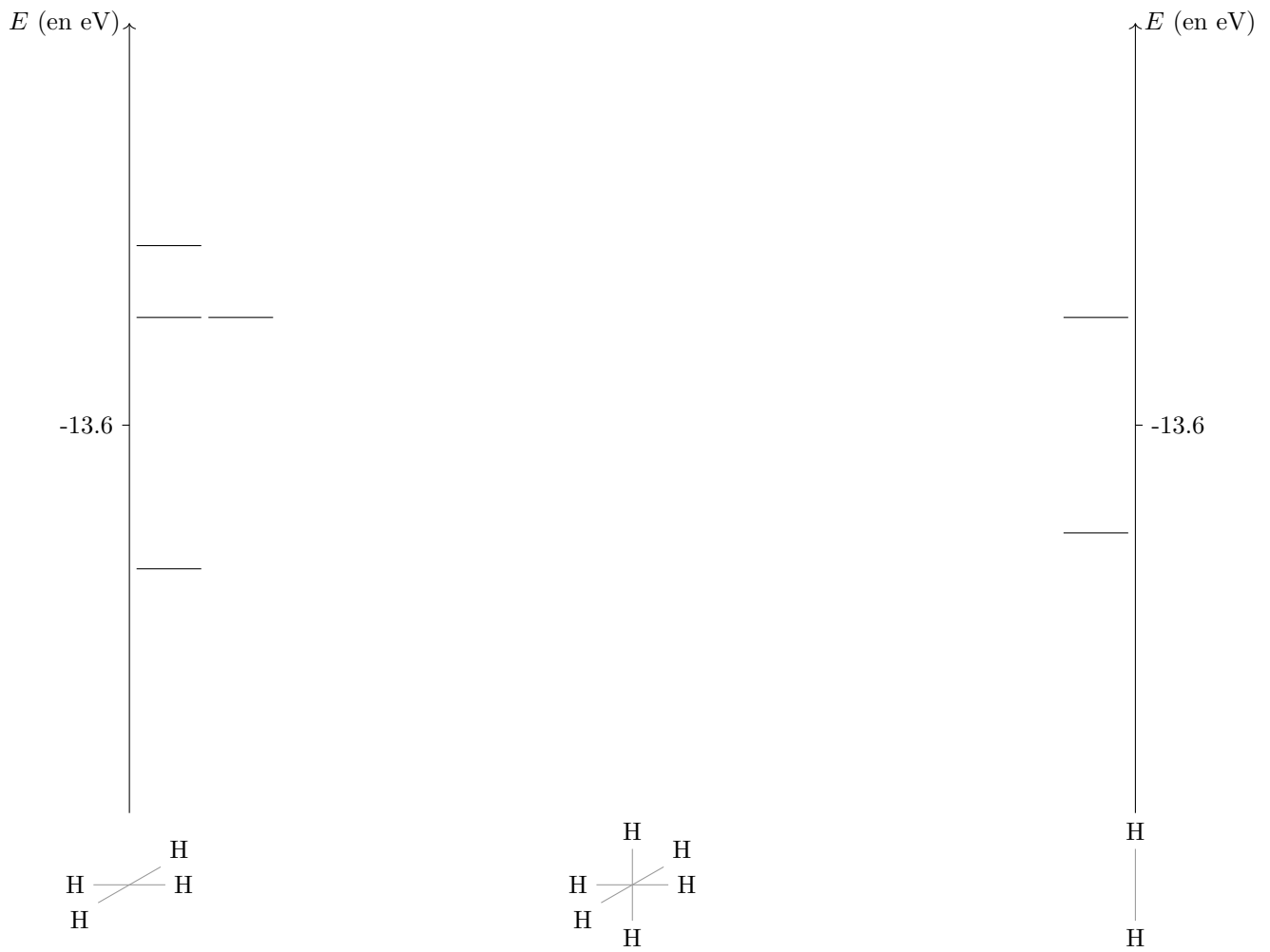


Figure 2 : Diagramme d'orbitales du fragment H_6

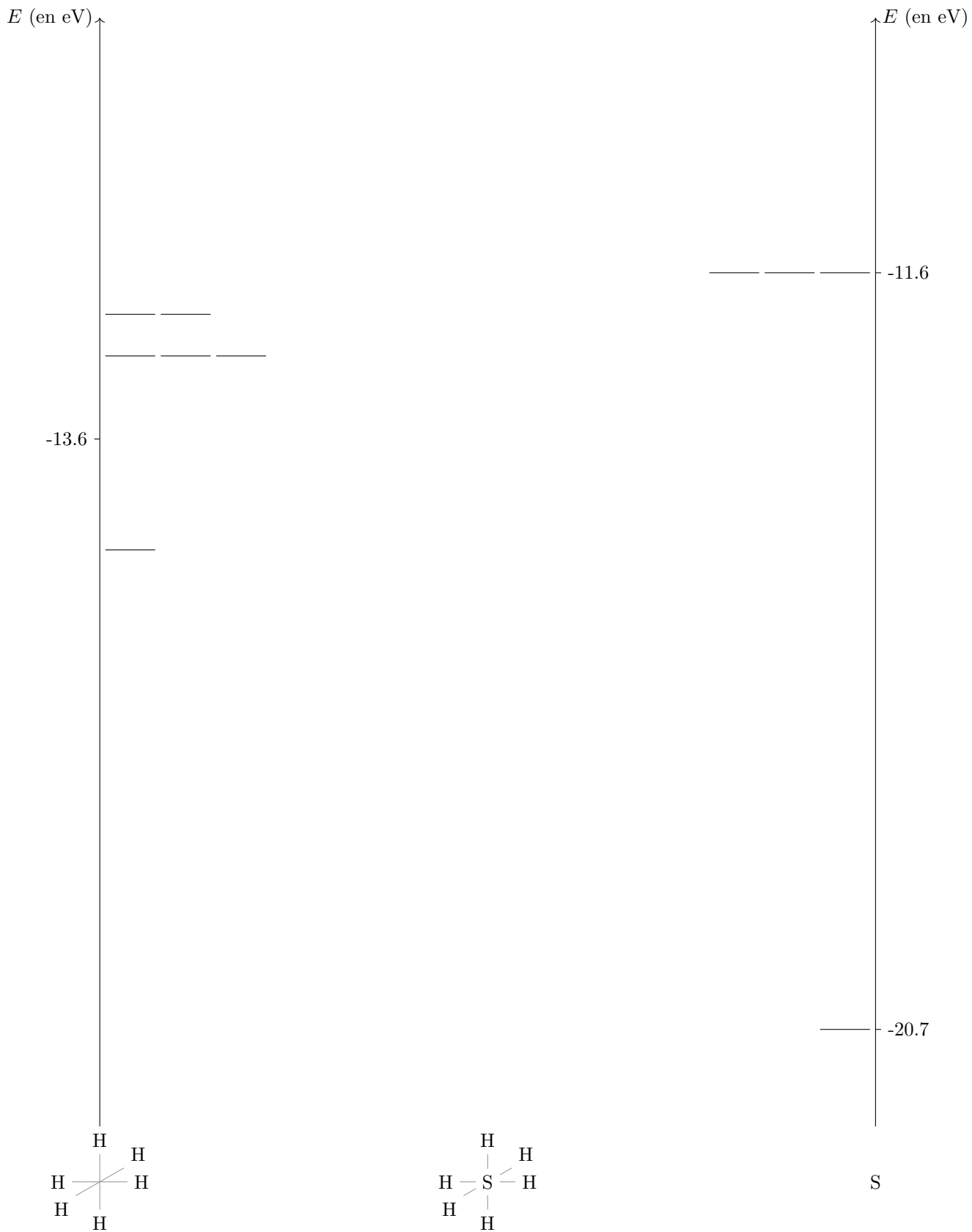


Figure 3 : Diagramme d'orbitales de SH_6