

LC 6 - Méthode des fragments et applications

Niveau L2

Prerequis

- * Orbitales atomiques / moléculaires
- * Règle de remplissage
- * Géométrie des molécules
- * Recouvrement
- * Approximation en chimie Q.t.Q. (Born Opp...)
- * Notion de réactivité avec HO et BV
- * Diagramme orbitalaire des atomiques

Bibliographie

- * Cours Orbitalaire. TIV
- * Introdu^s chimie Quantique - Trong-Ahn.

Introduction Pédagogique

- * Cours au niveau L2 car nécessite d'avoir des notions de chimie orbitale et de bien maîtriser le concept d'orbitales
- * Ce cours vient après un cours sur l'étude des molécules diatomiques homo et hétéronucléaires
- * Les élèves sont donc familiers avec les OA, les OR, les diagrammes orbitaux, ainsi que la réactivité en fonction de la HO et la BV
- * Les élèves sont aussi familiers avec les approximations que l'on fait en chimie orbitale (Born Opp, monoélectronique, CCA), ainsi qu'avec la géométrie des molécules organiques et les notions de recouvrement, on en aura besoin pour établir les diagrammes de corrélation.
- * Dans ce cours on a fait le choix de prendre des molécules simples pour rendre la compréhension la plus facile possible
- * Une difficulté est de comprendre comment on construit un diagramme
- * Par palier à sa on donnera une méthode systématique pour obtenir les diagrammes et on appliquera la méthode étape par étape par le premier diagramme ainsi que par le premier diagramme de corrélation
- * On fait le choix de montrer des diagrammes sans les avoir construits par les étudiants, mais on reconstruira ces diagrammes en TD avec les élèves
- * On établira aussi en TD peu à peu des diagrammes de corrélation pour retrouver les géométries qu'ils connaissent
- * Le but est que l'élève ~~comprend~~ comprenne que la méthode des fragments permet d'obtenir un diagramme assez facilement, à la fin il devrait être capable de retrouver seul des molécules simples
- * On arrivera à la fin du cours sur la réactivité par introduire le cours suivant sur la méthode de Hückel
- * Pour familiariser au maximum l'élève avec les fragments on essaiera d'en voir au maximum en cours et en TD
- * TD : orbital du tétraèdre par fragments + complexes

Introduction

- * Dans le cours précédent on a vu comment combiner les OA de deux atomes pour obtenir un diagramme d'OM
- * On a vu qu'avec des calculs théoriques on peut aussi obtenir ça
- * Mais avec des molécules plus complexes ce n'est pas possible
- * Il nous faut une nouvelle méthode : la méthode des fragments.

Objectif : Être capable de construire un diagramme orbitalaire à l'aide de la méthode des fragments.

Déterminer une géométrie grâce aux diagrammes de corrélation

I - Methodes des fragments

A - Présentation de la méthode

* Dans cette méthode on va utiliser des morceaux de molécules qu'on va appeler des fragments. Et on va faire interagir tout les fragments entre eux

* Par exemple pour BeH_2 par le calcul c'est trop compliqué, on va donc découper la molécule en fragments pour les quels on connaît les orbitales.

↳ ici " $\text{H}-\text{Be}-\text{H} = \text{H}-\text{H} + \text{Be}$ "

↳ on a 2 fragments dont on connaît les OA/OA (projo)

* Les fragments n'ont pas forcément de réalité physico, c'est juste un découpage théorique pour obtenir les orbitales

↳ j'aurais pu faire $\text{H} + \text{Be} = \text{BeH}$ puis $\text{BeH} + \text{H} = \text{BeH}_2$.

* En soit on part des atomes et on construit les fragments : $\text{H} + \text{H} = \text{H}-\text{H}$

* Les orbitales des fragments ont les mêmes hypothèses que des orbitales moléculaires

- Born Oppenheimer
- Approximation monoélectronique
- Approximation CLAP

* Les orbitales de fragments suivent les mêmes règles que les orbitales atomiques dans le cas des molécules diatomiques

• Il faut des recouvrements non nuls $\Rightarrow$ même symétrie

↳ il doivent avoir la même géométrie que la molécule $\text{H}-\text{H} \neq \text{H} \diagup \text{H}$

• Seul les orbitales avec des écarts d'énergie assez faibles ($< 10 \text{ eV}$) interagissent

Transition : On a vu le principe de la méthode et ce qu'était un fragment, mais comment on obtient le diagramme énergétique ?

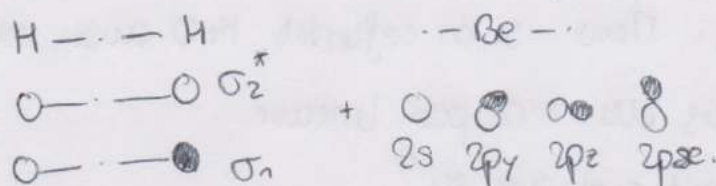
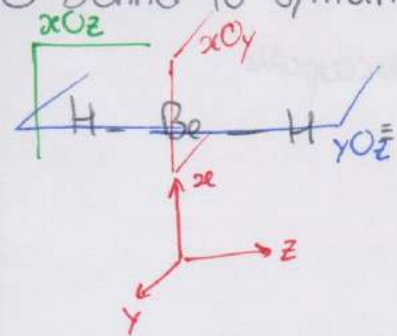
B. Construction du diagramme

* On va voir la methode pour obtenir le diagramme en faisant interagir les fragments

① Découper la molecule en fragments

↳ au grand A: $\text{H} - \text{Be} - \text{H} = \text{H} - \cdots - \text{H} + \text{Be}''$

② Donner la symetrie des orbitales de chaque fragment.

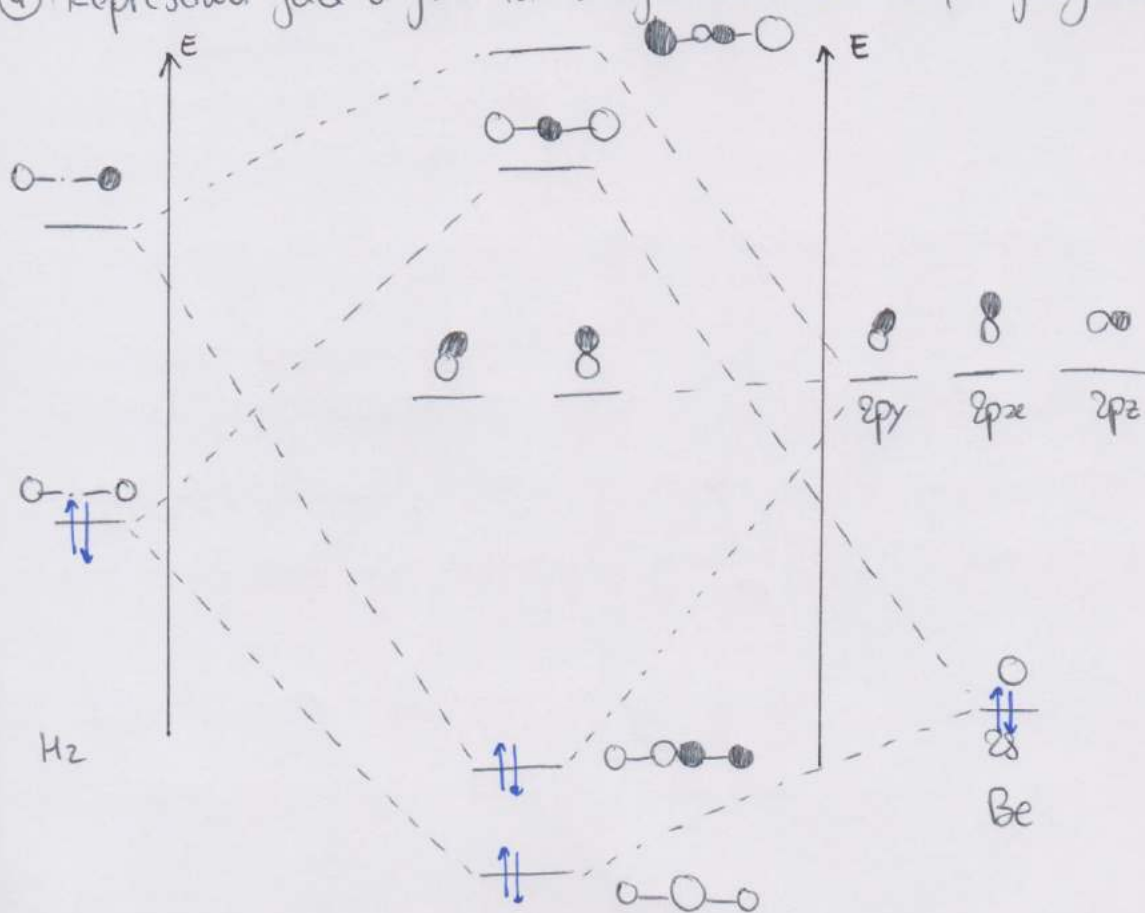


↳ projo tableau avec sym

③ Determiner les fragments qui interagissent (même sym)

↳ projo : $2s$ avec σ et $2p_z$ avec σ^*

④ Représenter face à face les diagrammes de chaque fragments



⑤ faire interagir les fragments $\Rightarrow$ on peut vérifier ses orbitales

⑥ On peut faire le remplissage électronique

↳ compte par les molécules diatomiques

↳ Pauli et Hund

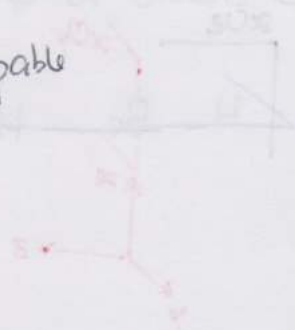
⇒ On peut noter que BeH_2 est $\oplus$ stable que Be seul et H_2 seul

Transition : Avec la méthode des fragments on peut obtenir le diagramme

énergétique de BeH_2 . Mais si on réfléchit H_2O aussi est découplable

en H_2 et $\text{O}_2 \Rightarrow$ mais elle n'est pas linéaire

↳ est ce qu'on peut expliquer ça ?



II. Applications de la méthode des fragments

A. Détermination de géométries

* Pour comprendre ce qu'il se passe avec H_2O , qui a une géométrie courbée, il faut faire interagir les OA $2s$ et $2p_x$ de l'oxygène

* On parle d'orbitales hybrides sp



* On fait les interactions avec ces nouveaux fragments.

* Mais le plus intéressant c'est de regarder le diagramme de corrélation ou diagramme de Walsh

↳ On déforme la molécule linéaire en une molécule courbée et on regarde l'évolution des énergies des OA

* Recouvrements liants augmentent $\Rightarrow$ énergie diminue

* Recouvrements antiliants augmentent $\Rightarrow$ énergie augmente

↳ propo 1 par 1 avec explications (Tring. Ahn p 67)

* On peut parler du croisement évité.

* Maintenant on a les diagrammes par chacune des géométries, mais comment on sait laquelle est la plus favorable ?

↳ Règle de Walsh : la molécule adopte la géométrie qui minimise l'énergie de la MO

* La molécule BeH_2 à 4 électrons, l'énergie est minimale par linéaire

* La molécule H_2O à 8 électrons, l'énergie de la MO ne change pas

↳ on regarde la MO -1 $\Rightarrow$ favorable par courbée $\Rightarrow$ tout est OK

* Ce qui pourrait être intéressant c'est de regarder par d'autres molécules,

on construira les diagrammes en TD, mais si on regarde par CH_4 , on a toujours admis qu'il était tétraédrique, mais pourquoi pas plan carré ?

* Si on regarde les deux diagrammes par les deux geometries

↳ propo

* CH_4 a 8 electrons

- en tetraedrique : HO est sous les O et p du carbone
- en plan carré : HO est au niveau O et p du carbone

⇒ bien favorable pour le tetraedrique

⇒ En TD on pourra grâce à ça retrouver les geometries de VSEPR

Transition : En regardant l'évolution de l'énergie du la HO on peut connaître

la géométrie d'une molécule, mais on sait aussi que les molécules réagissent par leur HO et BV ⇒ peut on rationaliser des réactivités ?

B- Etude de la reactivité

* On a déjà vu que la HO était responsable de la nucléophilie du groupe et la BV de l'électrophilie

* Si on regarde pour H_2O :
HO : Situé sur l'oxygène
BV : Situé sur l'hydrogène $\Rightarrow OK$

↳ on peut regarder orbital (Orbital)

* Si on veut aller un peu plus loin on peut regarder des molécules plus complexes comme l'éthène

↳ construction avec 2 fragments CH_2 (à faire en TD)

↳ Seconet Valation $2p57$

* Si on regarde la HO et la BV, et avec orbital

↳ elles sont situées sur le système π

$\Rightarrow$ Justification de l'introduction Hückel

Conclusion : La méthode des fragments est une méthode très puissante qui nous permet de construire des diagrammes de molécules complexes grâce à des fragments $\oplus$ simples qu'on connaît déjà

On peut grâce aux diagrammes de corrélation déterminer la géométrie de molécules, et même prédire leur réactivité grâce à la forme de la HO et la BV

↳ En TD on étudiera d'autres systèmes et on fera le parallèle avec la réactivité

(Contrôle orb au charge avec Hückel?)