

LC.2 Méthodes des fragments et applications

Naia

| Élément imposé – Diagramme de Walsh

Niveau : L2

Pré-requis :

- Théorie VSEPR
- Théorie des groupes (pas forcément nécessaire)
- Equation de Shrodinger, approximations pour la résoudre
- Principe et règles de construction des diagrammes orbitales, diagramme de H2
- Forme des OA principales
- lien entre l'énergie des orbitales et l'électronégativité

Difficultés :

- prendre en compte tous les paramètres pour la construction du diagramme orbitale (énergie, recouvrement)

Activité :

- TD : méthode de fragment AH₂, AH₄
- TD : prévoir la géométrie de la molécule
- TD : Utilisation de la théorie des groupes

Biblio :

- Jean et volatron tome 2
- Chaquin et volatron
- Cours Lilian

Plan proposé

| | | |
|-----|--|---|
| 1 | Méthode des fragments | 2 |
| 1.1 | Système H ₃ trigonal | 2 |
| 2 | Système AH ₃ trigonal plan | 3 |
| 3 | Vers une détermination de la géométrie des molécules | 4 |
| 3.1 | Règles de tracé | 4 |
| 3.2 | Géométrie de NH ₃ | 4 |

Intro pédagogique

Moitié de séquence de chimie théorique, début de la chimie orbitale

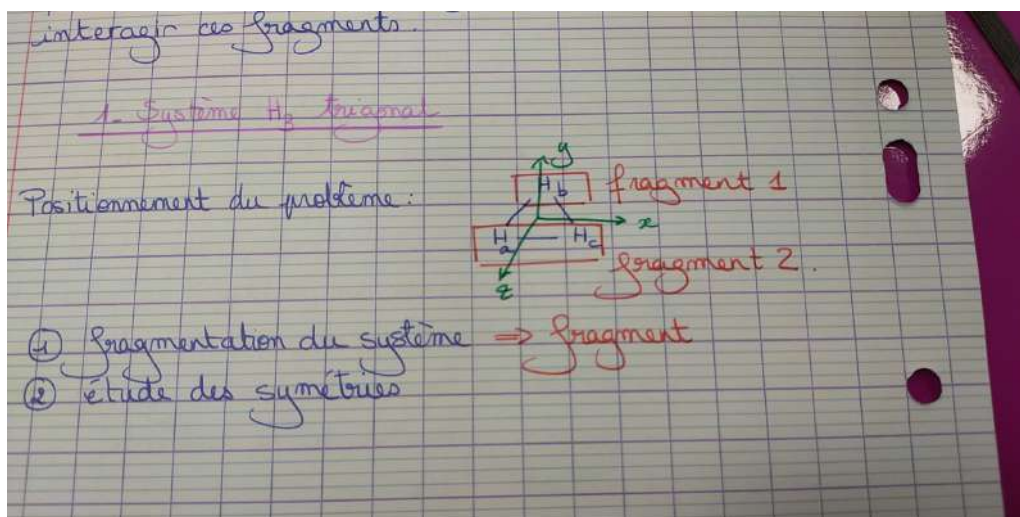


Figure 1 – Caption

Évaluation diagnostique
 Leçon très qualitative mais indispensable
 Cours TD pour la théorie des groupes

Leçon

Intro

Propriétés des espèces et entre espèces : ANTICIPER agencement spatial et réactivité
 Etude de l'électron, car chimie régit par les nuages électroniques : chimie orbitale
 donne ces données

Objectifs :

- Construire des diagrammes orbitales de systèmes complexes
- Déterminer la géométrie des molécules

1 Méthode des fragments

Etude qualitative qui sépare en 2 parties le système

1.1 Système H_3 trigonal

Système simple, et fragment utile pour d'autres systèmes

Fragmentation du système, puis étude de symétrie

OA 1s pour fragment 1, OM σ et σ^* pour H_2

Il faut que l'élément de symétrie soit un élément de symétrie du système

| | | | |
|------------|----------|------------|----|
| OA/OM | σ | σ^* | 1s |
| Plan (Oxy) | S | S | S |
| Plan (Oyz) | S | A | S |

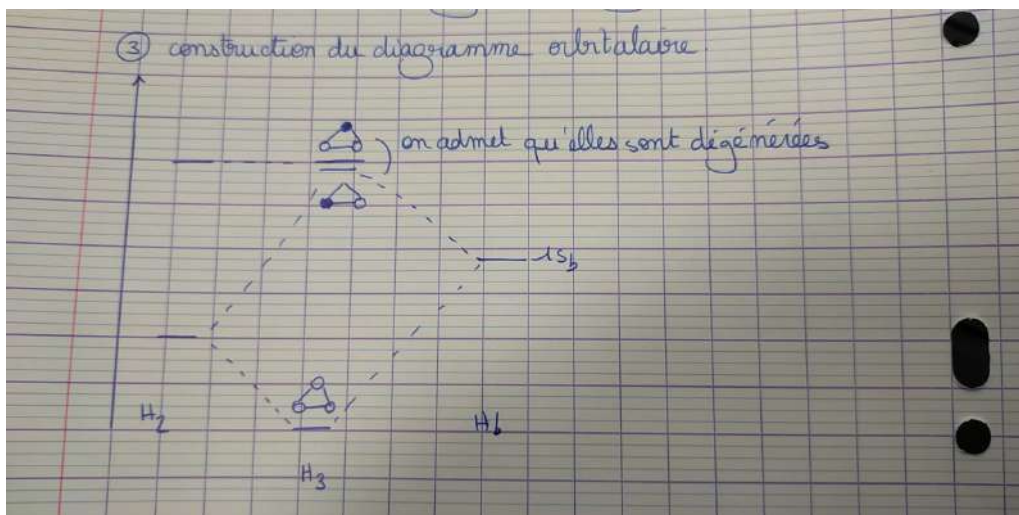


Figure 2 – Caption

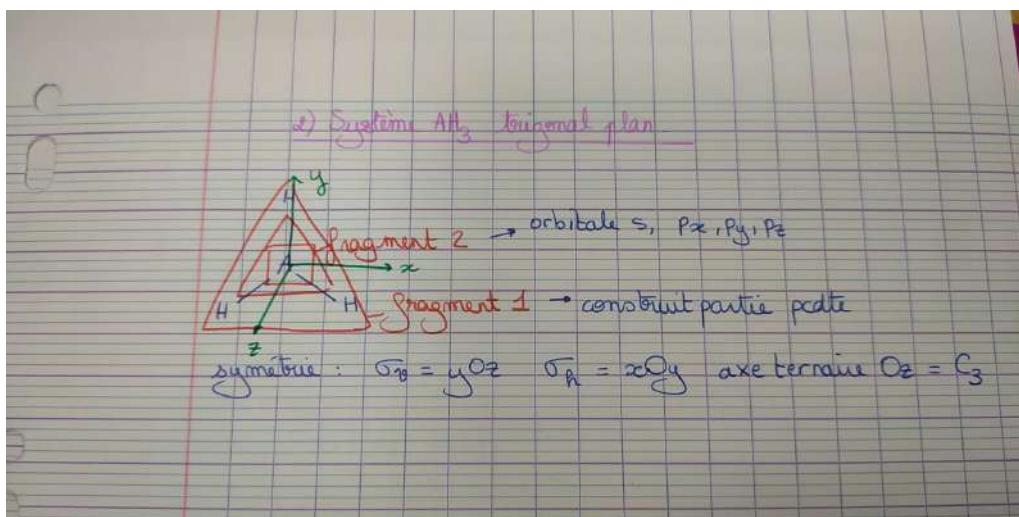


Figure 3 – Caption

Construction du diagramme (en admettant que les 2 orbitales de plus haute énergie sont dégénérées)

2 Système AH_3 trigonal plan

Fragmentation du système, puis étude de symétrie

[orbitales projetées : les 3 OM de H_3 , et ns, np_x, np_y, np_z de A]

| OA/OM | Φ_1 | Φ_2 | Φ_3 | ns | np_x | np_y | np_z |
|----------|----------|----------|----------|------|--------|--------|--------|
| Plan Oxy | S | S | S | S | S | S | A |
| C_3 | S | NS | NS | S | NS | NS | S |
| Plan Oyz | S | A | S | S | A | S | S |

[diagramme final projeté]

Pour systèmes compliqués : théorie des groupes

Géométrie de la molécule d'ammoniac ?

3 Vers une détermination de la géométrie des molécules

Une molécule adopte une géométrie qui minimise son énergie

VSEPR a une limite au delà de la troisième ligne, donc méthode orbitale : **Diagramme de Walsh**

Règle de Walsh : Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle la HO a son énergie la plus basse

3.1 Règles de tracé

On compare la variation des interactions liantes et antiliantes. Exemple pour H₂ : liaison étirée, orbitale liante destabilisée, orbitale antiliante stabilisée

Conservation de la symétrie des OM

Règle de non-croisement des OM de même symétrie

3.2 Géométrie de NH₃

Comparaison trigonale plane et pyramidale

Element de symétrie *conservé* : C₃ (axe ternaire) et plan σ_v

[Diagramme de corrélation projeté Jean et volatron tome 2]

Remplissage électronique et détermination règle e walsh

Conclusion

Géométrie et réactivité des complexes

Questions/Réponses

| Questions | Réponses |
|--|---|
| <i>H₃ stable ?</i> | Bof... Difficile à dire |
| <i>2 orbitales H3 dégénérées ?</i> | Même étiquette de symétrie et même nombre de plans nodaux. Chacune des orbitales seule ne suffit pas : c'est une base associée à une énergie de dimension 2 |
| <i>Electronégativité baisse les énergies</i> | electrons rapprochés du noyau donc énergie electrostatique augmente en valeur absolue |

L. Titre

| | |
|---|--|
| <i>Règle de Walsh si HO ne varie pas</i> | HO-1 |
| <i>Règle de non-croisement</i> | Variation d'énergie pour une perturbation : les niveaux se repoussent au lieu de converger |
| <i>Qu'est ce qu'une bonne fragmentation ?</i> | fragments simples à construire et max de sym |
| <i>Application de Walsh aux complexes</i> | tétraédrique et plan carré, effet Jahn Teller |

Debrief

L3 mieux, et pas besoin de théorie des groupes