

LC 2 : Méthode des fragments et applications

Naia

16/03/22

Element imposé

Diagramme de Walsh

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Théorie VSEPR
- Théorie des groupes
- Element de chimie théorique (équation de Shrodinger, approximations liées à la résolution de l'équation de Schrodinger)
- Principe et règles de construction d'un diagramme orbitalaire (symétrie, recouvrement)
- Formes des OA principales
- Diagramme orbitalaire de la molécule H_2
- Lien entre l'énergie des orbitales et de l'électronégativité de l'espèce

Difficultés : Prendre en compte tous les paramètres pour la construction du diagramme orbitalaire

Biblio :

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

Activités liées

- TD : Méthode des fragments pour le système AH_2 , AH_4 , prévoir la géométrie de molécules, utilisation de la théorie des groupes.

Introduction

"Chimie : comprendre et anticiper les propriétés des espèces. Tout pars des électrons"

Objectif : Construire les diagrammes orbitaux de systèmes complexes Déterminer la géométrie de molécules

1 Méthode des fragments

1.1 Système H_3 trigonal

"H3 curieux mais sera un fragment pour plus tard"

Position du pb : Dessin de H3 avec les axes

1) Fragmentation du système

2) Etude des symétries Fragment 1 : H_b Fragment 2 : $H_2 H_a - H_c$

Elements de symétrie : plan (O,x,y) Plan (O,y,z)

3) Construction du diagramme orbitalaire Voir Annabelle (schéma)

1.2 Système AH_3 trigonal plan

Dessin fragment AH3 avec A au centre et axes

1) fragmentation du système 2) Etude de symétrie du système Définition des plans de symétrie intéressant (nommé sigma v et h) et tableau de symétrie. Projection diagramme orbitalaire

remarques à l'oral :

— Dépend de l'élément A mais aspect global conservé

— On a négligé des éléments de symétrie, faire attention au fait qu'on en ai assez

Transition : NH3 pas plan, pourquoi ? Comment l'expliquer ?

2 Vers une détermination de la géométrie des molécules

Une molécule adopte une géométrie qui minimise son énergie. "VSEPR pas fou car marche pas après la troisième ligne, pb notamment pour les métaux de transition"

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

2.1 Règles de tracé

Projetées sur le projo : Si interaction liantes augmente/ antiliantes diminuent : orbitale stabilisée... etc

Exemple du H2 où on éloigne les deux H dessiné au tableau.

Règle de non-croisement avec exemple projeté. Element de même symétrie ne peuvent pas se croiser.

2.2 Géométrie de NH_3

Element de symétrie à prendre en compte "(ceux qui sont conservés)" donc axe C3 et plan σ_v

Le diagramme de corrélation est affiché au tableau

3 Conclusion

Ce qu'on a vu, prochaine séance : en inorganique avec les complexes et leurs réactivités.

Ou cyclobutadiène

4 Questions

— Molécule H3 stable ? Existe ? Existe pas. Mais H3+ existe (ion le plus abondant dans le milieu inter-stellaire)

- Pourquoi la non liante et l'antiliante ont la même énergie? La symétrie a été brisée en faisant le traitement car on a choisit un fragment H₂ et un H. En plus on doit trouver quelque chose de stable par les opérations de symétrie car on doit obtenir une base de représentation irréductible. Ici on a donc des orbitales dégénérées.
- Pourquoi plus d'électronégativité est élevée plus l'énergie est basse? Augmentation de la charge du noyau partiellement compensé par l'écrantage.
- Quel phénomène physique explique l'électronégativité en physique? La polarisabilité, écrantage qui augmente.
- Quelle énergie pour la configuration qui diminue l'énergie? Energie du système global.
- Si la HO change pas d'énergie en changeant de géométrie?
- Reexpliquer la règle de non croisement : lorsqu'on modifie la géo 2 orbitales de même symétrie ne peuvent se croiser
- D'où ça vient? De la théorie de perturbation

4.1 Commentaire

Diagramme de Walsh plutôt à utiliser pour des changements de géométrie (pas de changement de longueur de liaison).

Explication de la règle de non croisement? Théorie des perturbations.

explication de l'orbitales la plus basse dans NH₃? Les trois H se rapprochent et comme celle de N est s il y a pas de direction préférentielle.

Plus insister sur ce qu'est une bonne fragmentation