

# LC 6 : Méthode des fragments et applications.

Niveau : L2

Prérequis :

- Orbitales atomiques (L1)
- Approximations de Born - Oppenheimer, monoélectronique, CLOA (L2)
- Diagrammes d'orbitales de molécules diatomiques. (L2)

Intro péda :

→ Inscrit dans une séquence de chimie orbitalaire après une première approche avec les molécules diatomique.

→ Dans le but d'augmenter progressivement la difficulté, on commence avec  $\text{AH}_2 \Rightarrow$  donner les bases de la méthode.

→ Difficulté : outil qui paraît abstrait mais il est important de faire comprendre aux élèves l'intérêt des OH et ce, tout au long de la séquence.

→ On réutilise les règles développées dans le cours précédent pour les diatomiques.

Objectif : que les élèves puissent appliquer la méthode

TD : construction de  $\text{CH}_2$  et étude de sa géométrie

TP : utilisation de Orbimol

Intro: → Rappel des approximations.

→ Interaction entre 2 orbitales si elles ont même symétrie  
→ Méthode appliquée dans le cas de molécules diatomiques, mais comment faire pour des molécules polyatomiques ?

Objectifs: \* Appliquer la méthode des fragments à des molécules polyatomiques  
\* Déterminer la géométrie grâce au diagramme de Walsh.

## I - De la méthode des fragments au diagramme de Walsh.

### A) Choix des fragments

→ Décomposition de la molécule en parties plus simples dont les orbitales sont connues ou facilement calculées



→ Les fragments n'ont pas à être des entités moléculaires réelles

→ Les orbitales de ces fragments sont des orbitales de fragment.

→ Même règle d'interaction que dans le cas des molécules diatomiques :

- $S \neq 0$  donc elles doivent avoir même symétrie
- DE faible.

Tr: Maintenant qu'on a déterminé les fragments, il faut construire les orbitales de chacun et analyser leur symétrie.

## B) Application au diagramme d'OM de $\text{BeH}_2$ .



→ Diagramme de  $\text{H}_2 \Rightarrow \sigma$  et  $\sigma^*$

→ Analyse des symétries (plans  $Oxy$ ,  $Oyz$  et  $Oxz$ )

⇒ Diagramme d'OM avec remplissage

Tr:  $\text{H}_2\text{O}$  devrait avoir les mêmes OM et pourtant c'est une molécule courbée. Comment expliquer sa géométrie?

## C) Diagramme de Walsh.

→ Diagramme de  $\text{H}_2\text{O}$  courbée: HNTA p. 46

hybridation:  $sp^+$ :   $sp^-$ : 

Slide avec diagramme.

+ Orbital.

⇒ gros lobe éloigné de  $\text{H}_2$  donc recouvrement faible.

→ Diagramme de corrélation: HNTA p. 66

la conformation la plus stable est celle pour laquelle  $E_{\text{HO}}$  est plus faible (ou  $E_{\text{HO}-1}, \dots$ )

⇒  $\text{BeH}_2$  linéaire et  $\text{H}_2\text{O}$  courbée

Tr: L'énergie de la HO permet donc de connaître la forme (géométrie) la plus stable. Mais les orbitales peuvent aussi renseigner sur la réactivité

### III - Vers le diagramme d'OM de réactif organique.

→ Diagramme de l'éthylène: Jean et Volatron 2 p. 57

OM et BV de type  $\pi$  donc composé qui réagit par sa double liaison.

seide avec diagramme

Conclusion: → Grace à la méthode des fragments, on peut construire les diagrammes d'OM de molécules complexe en retombant sur le cas classique d'interaction à 2 orbitales.

Une fois construite, ces orbitales nous servent à prédire la géométrie et la réactivité.

Ouverture: pour les molécules encore encore plus grosse, on développe des méthodes comme la méthode de Hückel pour le système  $\pi$  des molécules conjuguées.

Biblio:

- Fosset PC / PC\*
- Hiberth (Jaune)
- Jean et Volatron 2.