

LC2 : Méthode des fragments et applications

Leçon par Naia

Élément imposé : Diagramme de Walsh

Niveau : L2

Prérequis :

- Théorie VSEPR
- Théorie des groupes
- Éléments de chimie théorique : équation de Schrödinger, Approximations liées à la résolution de l'équation de Schrödinger
- Principes et règle de construction d'un diagramme orbitalaire (symétries, recouvrement)
- Forme des OA principales : s, p
- 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 par la construction du diagramme orbitalaire

Séquence pédagogique

- TD Méthode des fragments pour le système AH_2 , AH_4
- TD prévoir la géométrie de la molécule
- TD Utilisation de la théorie des groupes

Leçon très qualitative mais donne une première approche de la chimie orbitalaire pour les molécules Jean et Volatron, Chaun et Volatron, cours Lilian

Introduction

But en chimie : comprendre et anticiper les propriétés des molécules donc leur organisation spatiale et réactivité. Donc on s'intéresse aux électrons. Car la chimie consiste en la modification des nuages électroniques. On cherche donc à :

Objectifs :

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

On utilise alors la méthode des fragments :

1 Méthode des fragments

Etude qualitative des diagrammes orbitalaires en séparant le système en deux parties constituées d'OM déjà connues. On fait alors interroger les OM de chaque fragments.

Commençons par étudier le système H_3 trigonal.

1.1 Système H3 trigonal

Système curieux mais le plus simple pour la méthode des fragments et aussi lui-même un fragment. On place alors les axes. sur les trois hydrogènes.

- Fragmentation du système : On sépare alors le système en deux fragments : H2 sur l'axe x et un troisième hydrogène sur y
- Étude de symétrie du système : le fragment 2 (H₂) est alors connu, on a σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ Le fragment un a une seule 1s On choisit des éléments de symétrie de l'édifice mais qui sont aussi commun aux fragments. On a alors le plan (O,x,y) appelé σ_H et le plan (O,y,z) appelé σ_V on attribue alors les étiquettes de symétries : SS, SA et SS
- Construction du diagramme orbitalaire : On fait alors interagir les orbitales de même symétrie. On admet que les deux orbitales les plus hautes en énergie sont dégénérées.

On s'intéresse maintenant à un système AH3 trigonal plan:

1.2 Système AH3 trigonal plan

Avec A un atome à partir de la 2e période.

On suppose que toutes les longueurs AH sont égales et qu'on ne prend en compte que les orbitales de valence pour les atomes donc les ns et np de A.

- On a donc un premier fragment H₃ et le deuxième fragment 2.
- Étude de symétrie du système : les éléments de symétries sont donc $\sigma_H\sigma_V$ et l'axe de rotation ternaire C₃ On appelle une orbitale non symétrique si elle ne se transforme ni en elle même ni en son opposé par l'op sym.
- On construit ensuite le diagramme d'interactions. On notera que l'énergie des orbitales va changer avec l'électronégativité de A. On n'a pas pris tous les éléments de symétrie, ici, C₂. Mais il faut faire attention au nombre d'éléments de symétrie que l'on choisit car on ne veut pas passer à côté d'informations importantes. Pour une étude plus complexe, on passera par la théorie des groupes.

Mais on peut se demander la géométrie de systèmes comme NH₃ et BH₃

2 Vers une détermination de la géométrie des molécules.

Une molécule adopte une géométrie qui minimise son énergie. On utilisait la méthode VSEPR mais elle a des limites car ne permet pas d'aller au delà de la 3e période. On utilise donc la méthode orbitalaire : celle des diagrammes de corrélation ou diagrammes de Walsh.

On utilise alors la **règle de Walsh** qui dit que la molécule adopte en général la géométrie pour laquelle la **HO a son énergie la plus basse**

2.1 Règles de travail

Stabilisation et déstabilisation des OM par les déformations géométriques.

Par exemple, on prend H₂ et on étire ce qui diminue l'interaction liante de la sigma et diminue l'interaction antiliante de la sigma étoile.

Conservation de la symétrie des OM : les symétrie par rapport aux éléments de symétrie sont conservés au cours de la transfo.

Non croisement : deux orbitales moléculaires de même symétrie ne se croisent pas.

2.2 Géométrie de NH3

C'est un système AH3 dont on a déterminé le diagramme d'OM précédemment. On va étudier ses géométrie pyramidale et trigonale plane.

Elements de symétrie à prendre : L'axe ternaire et conservé, ainsi que le plan σ_V Mais le plan σ_H n'est pas conservé.

Conclusion

Question :

- Est-ce que H_3 existe ? On a trois électrons donc on devrait calculer les énergies mais qualitativement il existe mais n'est probablement pas très stable. H_3^+ serait de manière sûre stable.
- comment convaincre que les orbitales du haut sont dégénérées ? On résout l'équation de Schrödinger. On pourrait savoir grâce à la théorie des groupes car les OM ne forment pas des bases de représentation irréductibles toutes seules car elles ne sont pas stables pas les op sym.
- Évolution de l'énergie des OA en fonction de l'électronégativité ? Plus l'élément est électronégatif, plus il attire les électrons donc plus ses OA sont basses. Quel phénomène physique explique l'évolution de l'électronégativité dans la classification périodique ? C'est l'augmentation de la charge nucléaire compensé seulement partiellement par l'écrantage.
- De quelle énergie on parle quand on parle d'énergie minimale dans la configuration la plus stable ? Energie globale du système quand on résout l'équation de Schrödinger.
- Quand la HO ne change pas d'énergie pendant la transfo, qu'est-ce qu'on fait ? Pas de géométrie préférentielle si on ne regarde que la HO. On regarde alors la HO-1.
- Dans le cas de la molécule H_2 , quelle géométrie est préférentielle ? On utilise la règle de Walsh et on voit alors que H_2 est plus stable que $2H$. On ne regarde les diagrammes de Walsh que pour des changements de symétrie et pas de longueurs.
- Réexpliquer la règle de non-croisement.
- Qu'est-ce qu'une bonne fragmentation ?
- Diagramme pour les complexes ? Effet Jahn-Teller.

Retour

- Placer en L3 pour éviter les larmes de sang.