

LC : Liaison covalente (Elément imposé : Diagramme d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques)

Présentée par Timothée/ Correction Margaux Roux

Si vous avez la moindre question : margaux.roux@ens-lyon.fr

I) Plan présenté

Prérequis : atomistique, Lewis, modèle quantique de l'atome, orbitales atomiques, thermochimique, enthalpie de réaction

Biblio : Fosset PC PC*, Atkins, Chimie³, je rajouterais le Miessler et Jean&Volatron

Objectifs : pas clairement énoncé : il faut y penser c'est très important !

Niveau : L2

Plan :

Intro

- I) Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires
 - a) Approximations
 - b) Critères
 - c) Diagrammes d'orbitales moléculaires de H_2
- II) Diagramme d'orbitales moléculaires de O_2
- III) Interprétation d'un diagramme d'orbitales moléculaires

Conclusion. Ouverture sur les diagrammes d'OM hétéroatomiques et méthode des fragments

Commentaire sur la leçon :

- Pas mal pour une première leçon, il faut essayer d'être TRES propre au tableau sur ce genre de leçon. Le tracé des diagrammes d'OM doit être clair et propre (mettez des couleurs).
- Dans cette leçon, au moins un diagramme d'OM doit être élaboré et dessiné d'un bout à l'autre au tableau. Mettre en évidence la méthode (sur une diapo c'était une bonne idée).
- Cette leçon contient une première partie qui à mon sens rentre à la fois trop et pas assez dans les détails. Si elle veut être bien faite, pour montrer toutes les approximations et éventuellement développer certains calculs sur H_2 , il faudrait bien plus de temps. Timothée a tenu 40 min sur la leçon (5 min de trop) et est déjà allé vite sur cette partie (avec plusieurs approximations pas vraiment justifiées et des formules données « comme ça ». Je penserais donc plutôt à mettre en prérequis cette partie-là, en imaginant un cours préliminaire, bien détaillé sur les approximations et la construction du diagramme de H_2 , et se concentrer sur la partie 2 et 3 pour cette leçon. La partie 3 était beaucoup trop rapide et on peut éventuellement rajouter un peu de spectroscopie (couleur etc...) pour étoffer les applications.
- **Attention :** écrire la fonction d'onde polyélectronique comme un produit de Hartree des fonctions d'ondes monoélectroniques est faux ! Il faut prendre en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde et passer par un déterminant de Slater.

Questions possibles :

- Ordre de grandeur de l'écart énergétique entre les niveaux s et p pour O_2 ? 17 eV

- Autre type de magnétisme que para- et diamagnétisme ? *ferri-, ferro-, antiferromagnétisme. Magnétisme décrit par la susceptibilité magnétique. Mesure expérimentale avec la balance d'Evans.*
- Qu'est-ce qu'une fonction d'onde ? *une fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger.*
- Qu'est-ce qu'une orbitale ? *une orbitale est une fonction d'onde antisymétrique solution de l'équation de Schrödinger. Le carré de la fonction d'onde donne la densité de probabilité de présence d'un électron.*
- Comment on retrouve les énergies des orbitales moléculaires de H_2 par le calcul ?
- Est-ce que l'on prend toujours les orbitales de valence ? *pas toujours, dans le cas d'hypervalence par exemple on peut aussi prendre en compte des orbitales atomiques vides (d par exemple)*
- Quels sont les règles de remplissage ? *Klechkowski : le remplissage électronique s'effectue par ordre croissant de $(n+l)$. Pour un même $(n+l)$, on remplira d'abord le niveau énergétique de n le plus grand. Pauli : deux électrons ne peuvent pas posséder les 4 mêmes nombres quantiques, on placera donc au maximum 2 électrons par orbitale avec des spins anti-parallèles. Hund : pour un remplissage électronique donné le terme de plus faible énergie est 1) celui qui maximise S 2) de L (moment cinétique orbital) le plus grand 3) de J (lié au couplage spin orbite) le plus faible lorsque la sous couche externe est remplie à moins de la moitié et de J le plus grand lorsque la sous couche externe est plus de la moitié remplie.*
- Quel autre recouvrement existe à part σ et π ? *δ (facial)*
- Qu'est ce qui se cache derrière Orbimol ? *calcul au niveau AM1 (méthode Hartree-Fock semi-empirique) qui ne traite que les électrons de valence*
- Quand est-ce que sont introduits les nombres quantiques ? *maintenant en seconde*
- Quelle notation utilise-t-on généralement pour noter les OM ? *Théorie des groupes en faisant apparaître le groupe de symétrie et éventuellement g/u qui donne la symétrie par rapport au centre d'inversion.*
- Comment peut-on obtenir expérimentalement l'énergie d'une OM ? *spectroscopie photoélectronique, on arrache un électron grâce à un rayonnement et on regarde son énergie. La méthode XPS utilise notamment les rayons X. Théorème de Koopmans.*
- Pourquoi les orbitales s et p ont cette forme-là ? *il faut étudier la partie radiale de la fonction d'onde*
- Relier les noms des OA ($2p_x$) par exemple aux nombres quantiques ? *2 c'est n , le nombre quantique principal qui donne la couche (et la taille de l'orbitale), p c'est l , le nombre quantique secondaire qui donne la sous couche (et la forme de l'orbitale) et x c'est m_l le nombre quantique magnétique qui indique sur quel orbitale se place l'électron (sur une $2p$ par exemple).*
- Est-ce que la CLOA est vraiment une approximation ? *au départ non, une orbitale moléculaire peut bien se découper en une somme infinie d'orbitales atomiques. L'approximation est au niveau de la troncature de la somme aux orbitales atomiques de valence.*