

PC* 2023/2024

Chimie
Programme de colle n°11

Semaine du 4 au 9 décembre

Cours :

CQ1 – Description quantique de l'atome

Voir détail sur les programmes précédents

CQ2 – Description quantique de la liaison chimique

Nature de la liaison.

Problématique de la description : interactions entre particules.

Approximations pour le calcul de la structure électronique :

- Born-Oppenheimer : séparation des fonctions électroniques et nucléaires
- Approximation orbitale : écrantage, fonctions mono-électroniques : orbitales moléculaires ; normalisation et densité associée.
- Combinaisons linéaires d'OA : idée physique ; troncature de la base de projection

Critères d'interaction de deux OA : interférences d'ondes de matière, recouvrement ; approche graphique du recouvrement par analyse des symétries et anti-symétries par rapport aux surfaces nodales.

Recouvrement liant et antiliant

Interactions σ et π .

Modulation de l'intensité d'interaction par le critère énergétique : proportionnalité à $S^2/\Delta E$

Orbitales moléculaires de H_2 , des diatomiques homonucléaires de la 2^e période, de HF : base de projection, interactions entre OA, diagrammes énergétiques, formes des OM (représentations schématiques et surfaces isodensité). Analyse des cas de diagramme corrélé : hybridation s-p, critère énergétique d'interaction s-p. Notion de polarisation d'une OM pour les diatomiques dissymétriques.

Analyse d'un diagramme d'OM pour une molécule diatomique hétéronucléaire de la 2^e période

Indice de liaison ; lien avec les forces et longueurs de liaisons

Méthode des fragments : construction du diagramme de CH_4 par analyse des symétries et recouvrements. Analyse du diagramme de fragment H_2C ---- CH_2 pour l'obtention du diagramme d'OM de l'éthène.

Systèmes π délocalisés : analyse des OM du butadiène, différentes représentations des systèmes π . Stabilisation par délocalisation ; généralisation de la notion d'indice de liaison (aucune formule n'est exigible) ; effet de la délocalisation sur l'absorption de la lumière.

Interaction d'un fragment méthyle avec un système π : interprétation du diagramme d'interaction des fragments, lien avec les notions classiques d'enrichissement d'un alcène et d'effet inductif donneur des alkyles.

Attention !

Les représentations des OA d ne sont pas au programme ; elles doivent être fournies.

Les formules des énergies et rayons des AO doivent être fournies.

Le calcul de Z^* dans le modèle de Slater est hors-programme

La construction d'un diagramme avec interactions s-p est hors-programme (seule son interprétation est exigible)

Exercices :

CQ1-2