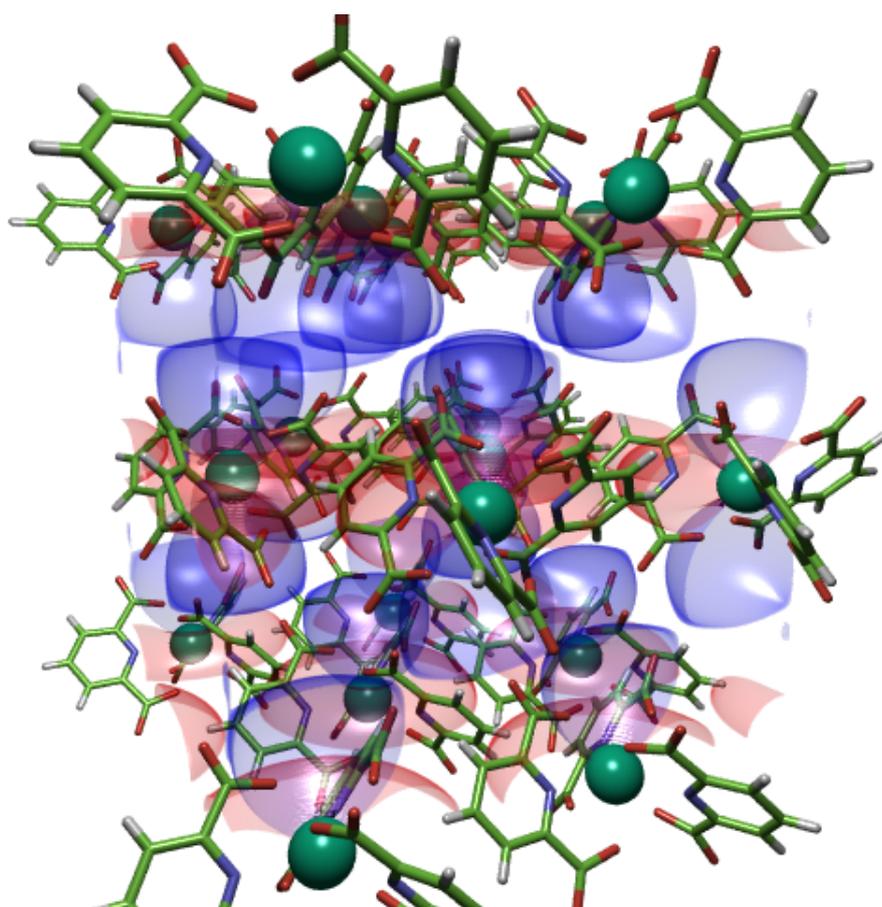

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION INTERNE

COURS DE CHIMIE ORBITALAIRE



Damien Tocqueville - dtocquevillePC@laposte.net
Lycée Baimbridge
2023-2024

Modèle quantique de l'atome	4
I. Rappels sur l'atome	6
I.1 Composition de l'atome	6
I.2 Atome et élément	7
I.3 Interaction lumière-matière	7
I.3.a Absorption et émission de rayons lumineux	7
I.3.b Spectre d'émission de l'hydrogène et diagramme d'énergie	9
II. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes	11
II.1 Équation de SCHRÖDINGER et fonction d'onde électronique	11
II.2 Nombres quantiques	14
II.3 Spin de l'électron	15
II.4 Bilan	16
III. Atomes polyélectroniques	16
III.1 Approximation orbitale	16
III.2 Configuration électronique à l'état fondamental	17
III.2.a Établir la configuration électronique à l'état fondamental	17
III.2.b Électrons de cœur, électrons de valence	21
III.2.c États excités	21
III.3 Utilisation de la classification périodique des éléments	22
IV. Évolution de quelques propriétés	25
IV.1 Évolution de n	25
IV.2 Évolution de la charge effective	25
IV.3 Taille des atomes et des ions	25
IV.4 Électronégativité	27
Méthodes	29
Synthèse	30
Orbitales moléculaires	31
I. Méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)	31
I.1 Cadre de l'étude	31
I.1.a L'approximation de BORN-OPPENHEIMER	31
I.1.b L'approximation orbitale	32
I.1.c L'orbitale moléculaire	32
I.1.d Résumé	32
I.2 Interactions de deux orbitales atomiques : cas de H_2	33
I.2.a Orbitales moléculaires de H_2	33
I.2.b Caractérisation des orbitales moléculaires	35
I.2.c Diagramme énergétique	36
I.2.d Relation diagramme-propriétés	37
I.2.e Énergie de stabilisation	38
I.3 Critères d'interactions entre deux OA	39
I.3.a Critère de recouvrement	39
I.3.b Critère énergétique	40
I.3.c Bilan	40

II. Diagramme d'OM de molécules diatomiques	40
II.1 Molécules de type A_2	40
II.1.a Diagramme de O_2	40
II.1.b Diagramme de N_2	42
II.2 Molécules de type AB	44
II.2.a Cas de HeH^+	44
II.2.b Cas de CO	45
III. Méthode des fragments	47
III.1 Principe	47
III.2 Construction du diagramme de BeH_2	48
III.3 Construction du diagramme de H_2O	49
Méthodes	52
Synthèse	53
Prévision de la réactivité à l'aide des orbitales moléculaires	54
Introduction	54
I. Aspects cinétiques et thermodynamiques d'une réaction chimique	54
I.1 Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel (révisions de PCSI)	55
I.1.a Représentation du profil énergétique d'un mécanisme réactionnel	55
I.1.b Postulat de HAMMOND	56
I.2 Compétition contrôle cinétique/contrôle thermodynamique	58
II. Interprétation du contrôle cinétique	59
II.1 Contrôle orbitalaire	60
II.1.a Théorème de FUKUI	60
II.1.b Facteurs influençant l'interaction	62
II.2 Autres descriptions	64
III. Interprétation orbitale de quelques réactions connues	64
III.1 Cas de la substitution nucléophile d'ordre 2	64
III.2 Cas de l'addition nucléophile sur un carbonyle	68
Méthodes	71
Synthèse	72

MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME

Apparu durant l'Antiquité, le concept d'atome (du grec *átomos*, « insécable ») comme plus petite unité constituant la matière, a été décrié jusqu'au XIX^{ème} siècle, avant de s'imposer au début du XX^{ème} siècle.

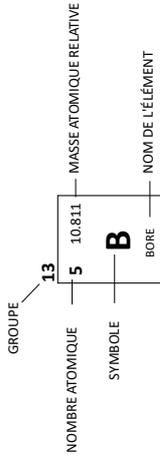
En 1911, le physicien RUTHERFORD découvre que l'atome est principalement constitué de vide, avec en son centre un noyau, et propose un modèle dit « planétaire » : les électrons graviteraient autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Une adaptation de ce modèle par BOHR, restreignant les électrons à des orbites bien précises, permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, mais pas des atomes polyélectroniques. Il faudra attendre la naissance de la mécanique quantique (avec notamment l'équation de SCHRÖDINGER en 1925) pour obtenir une description de l'atome qui permette d'expliquer tous ces phénomènes, c'est le **modèle quantique de l'atome**.



Erwin SCHRÖDINGER
(1887-1961)

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE		18	
1	2	13	14
1 H HYDROGÈNE 1 1.0079	2 He HÉLIUM 2 4.0026	5 B BORE 13 10.811	6 C CARBONE 14 12.011
3 Li LITHIUM 3 6.941	4 Be BÉRYLLIUM 4 9.0122	7 N AZOTE 15 14.007	8 O OXYGÈNE 16 15.999
11 Na SODIUM 11 22.990	12 Mg MAGNÉSIMUM 12 24.305	13 Al ALUMINIUM 13 26.982	14 Si SILICIUM 14 28.086
19 K POTASSIUM 19 39.098	20 Ca CALCIUM 20 40.078	31 Ga GALLIUM 31 69.723	32 Ge GERMANIUM 32 72.64
37 Rb RUBIDIUM 37 85.468	38 Sr STRONTIUM 38 87.62	49 In INDIUM 49 114.82	50 Sn ÉTAIN 50 118.71
55 Cs CÉSURIUM 55 132.91	56 Ba BARYUM 56 137.33	81 Tl THALLIUM 81 204.38	82 Pb PLOMB 82 207.2
87 Fr FRANCIUM 87 (223)	88 Ra RADIUM 88 (226)	83 Bi BISMUTH 83 208.98	84 Po POLONIUM 84 (209)
		17 9 F FLUOR 17 18.998	
		16 8 O OXYGÈNE 16 15.999	
		15 7 N AZOTE 15 14.007	
		14 6 C CARBONE 14 12.011	
		13 5 B BORE 13 10.811	
		12 4 Be BÉRYLLIUM 4 9.0122	
		11 3 Li LITHIUM 3 6.941	
		10 2 He HÉLIUM 2 4.0026	



Lanthanides

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NEODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TÉRBIUM	DYSPROSIUM	HOLIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

Actinides

89	90	91	92	93	94	95	96
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM

I. Rappels sur l'atome

I.1 Composition de l'atome

Un **atome** est composé de deux sous-ensembles aux propriétés radicalement différentes :

- le **noyau**;
- le cortège d'**électrons**.

Définition : noyau

Le **noyau** d'un atome contient un nombre A de **nucléons** :

- Z **protons** chargés positivement
- N **neutrons** neutres.

Un noyau est noté A_ZX . A est le **nombre de masse**, Z le **nombre de charges** et ils sont reliés par la relation :

$$A = Z + N$$

☛ **Remarque** : la notation A_ZX peut être prolongée aux neutrons (1_0n), protons (1_1p) et électrons (${}^{-1}_1e$).

Application 1

🔍 Préciser la composition de l'atome d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$.

Réponse :

$Z = 92$ donc l'atome est composé de 92 protons et 92 électrons.

$A = Z + N$ donc $N = A - Z = 235 - 92 = 143$ neutrons.

La majeure partie (> 99 %) de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau.

particule	masse / kg	charge / C
neutron	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
proton	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$
électron	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$

L'extension spatiale de l'atome est radicalement différente de celle de son noyau.

taille caractéristique d'un atome	taille caractéristique d'un noyau
10^{-10} m	10^{-15} m

☛ **Remarque** : si le noyau était un grain de sable au milieu d'un terrain de football, l'atome correspondant aurait la dimension du terrain en entier...

I.2 Atome et élément

Un atome est défini par son **nombre de protons** (Z) et son **nombre de neutrons** ($N = A - Z$). Cependant, l'expérience montre que seul le nombre de protons influe significativement sur les propriétés chimiques des atomes, d'où la définition d'un **élément**.

Définition : élément

Un **élément** est l'ensemble des atomes qui possèdent le même nombre de protons (même Z), le nombre de neutrons pouvant varier. C'est donc la **donnée de Z** .

Définition : isotope

Des **isotopes** sont des atomes qui possèdent le **même nombre de protons** (même Z) mais des **nombre de neutrons différents** (A différents).

Application 2

Donner la composition des atomes d'uranium ${}_{92}^{238}\text{U}$ et ${}_{92}^{235}\text{U}$.

Réponse :

- ${}_{92}^{238}\text{U}$: 92 protons, 92 électrons, 146 neutrons.
- ${}_{92}^{235}\text{U}$: 92 protons, 92 électrons, 143 neutrons.

🗨 **Remarque** : deux isotopes ont approximativement la même réactivité chimique.

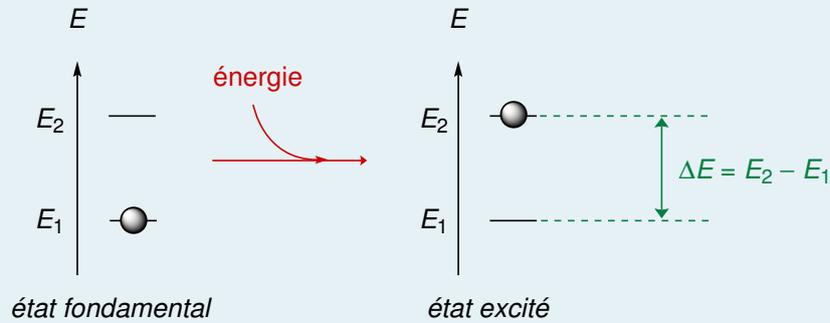
I.3 Interaction lumière-matière

I.3.a Absorption et émission de rayons lumineux

La vision ondulatoire de la lumière ne permet pas de comprendre certains résultats (effet photoélectrique par exemple). En 1905, Albert EINSTEIN propose de considérer la lumière comme un ensemble de « **paquets d'énergie** » appelés **photons**. Ce photon, de masse nulle, transporte de l'énergie. Grâce à son transport, il peut permettre le phénomène d'absorption lumineuse.

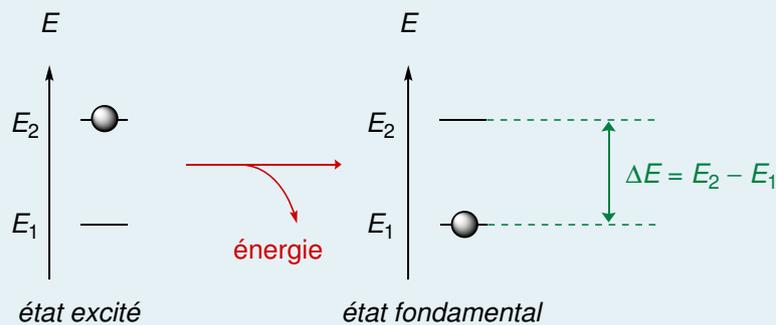
Définition : absorption lumineuse

Un atome peut passer de son état de plus basse énergie (appelé **état fondamental**) à un état de plus haute énergie (appelé **état excité**) en **recevant un photon**. C'est le phénomène d'**absorption lumineuse**.



Définition : émission lumineuse

Un atome peut passer d'un état de haute énergie (appelé **état excité**) à son état de plus basse énergie (appelé **état fondamental**) en **émettant un photon**. C'est le phénomène d'**émission lumineuse**.



Propriété : relation de Planck-Einstein (rappel)

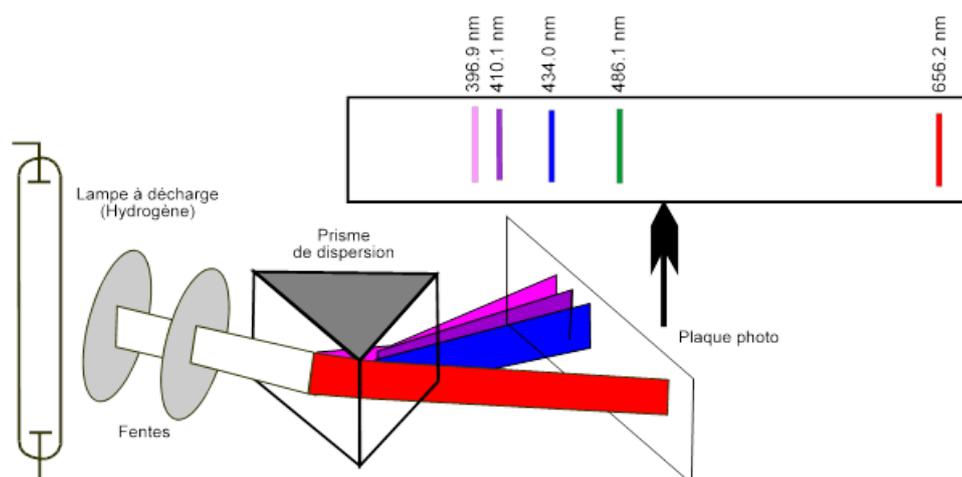
La **dualité onde-corpuscule** se traduit par la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\Delta \mathcal{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- $\Delta \mathcal{E}$ l'écart énergétique entre les deux niveaux de la transition (en J) ;
- $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de PLANCK ;
- ν la fréquence de l'onde électromagnétique absorbée ou émise (en Hz ou s^{-1}) ;
- $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ la célérité de la lumière dans le vide ;
- λ la longueur d'onde de l'onde électromagnétique absorbée ou émise (en m).

I.3.b Spectre d'émission de l'hydrogène et diagramme d'énergie

Expérience : du dihydrogène gazeux est enfermé dans un tube soumis à une décharge électrique. Les radiations lumineuses émises par le tube sont enregistrées et on trace le spectre d'émission de l'hydrogène. On observe que le spectre d'émission de l'hydrogène n'est pas continu, c'est un **spectre de raies**.



Seuls certains niveaux d'énergie sont accessibles aux électrons de l'atome. On parle de **niveaux d'énergie quantifiés**.

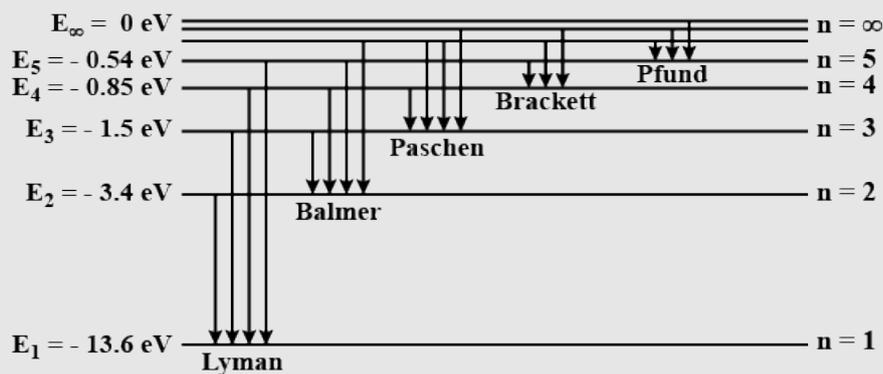
Les longueurs d'onde associées aux raies d'émission ou d'absorption de l'hydrogène peuvent se retrouver par la relation de RYDBERG :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } p > n > 0$$

$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ la constante de RYDBERG.

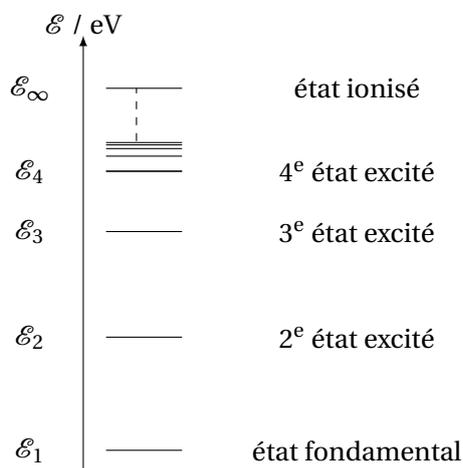
Au sein du spectre de l'hydrogène, on définit différentes **séries de raies spectrales**, en fonction du **niveau d'arrivée** n de l'émission.

- $p > 1 \rightarrow n = 1$: série de LYMAN
- $p > 2 \rightarrow n = 2$: série de BALMER
- $p > 3 \rightarrow n = 3$: série de PASCHEN
- $p > 4 \rightarrow n = 4$: série de BRACKETT



Energy level diagram for hydrogen atom

Il est possible de représenter de façon plus simple le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène :



Conséquence : quantification de l'énergie

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est **quantifiée**. Elle ne peut prendre **que certaines valeurs** qui sont données par la relation suivantes :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV}$$

avec $n \in \mathbb{N}$ le niveau d'énergie considéré.

✍ Application 3 : transitions pour l'atome d'hydrogène

1. Calculer la longueur d'onde λ du rayonnement émis lors de la désexcitation d'un atome d'hydrogène du niveau $n = 7$ vers le niveau $n = 2$. À quel domaine du spectre électromagnétique ce rayonnement appartient-il? Quelle est la fréquence du photon correspondant?
2. Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène à l'état fondamental pour s'ioniser.

Réponse :

1. D'après la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_7 - \mathcal{E}_2 = \frac{hc}{\lambda_{7 \rightarrow 2}} \quad \text{donc} \quad \boxed{\lambda_{7 \rightarrow 2} = \frac{\mathcal{E}_7 - \mathcal{E}_2}{\Delta\mathcal{E}}}$$

Application numérique :

$$\lambda_{7 \rightarrow 2} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{-13,6 \times \left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{2^2}\right)} = 3,98 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 398 \text{ nm (UV-visible)}$$

Cela correspond à une fréquence :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \cdot 10^8}{3,98 \cdot 10^{-7}} = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

2. Pour ioniser un atome d'hydrogène, il faut apporter l'énergie nécessaire pour franchir tous les niveaux d'énergie, soit :

$$\boxed{\Delta\mathcal{E}_{\text{ioni}} = \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_1}$$

Application numérique : $\Delta\mathcal{E}_{\text{ioni}} = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

II. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes

La mécanique quantique s'applique aux particules de masses très faibles. À l'échelle submicroscopique, il existe des grandeurs dont la détermination simultanée n'est pas possible, par exemple la vitesse et la position.

II.1 Équation de Schrödinger et fonction d'onde électronique

La fonction d'onde, notée $\Psi(x, y, z)$ est une fonction qui décrit le comportement d'un électron situé au point $M(x, y, z)$. Elle n'a **pas de sens physique** (elle n'est pas observable). En revanche, son carré est une **grandeur observable** et représente la **probabilité de présence** d'une particule en un point donné de l'espace.

Définition : fonction d'onde

La **fonction d'onde** $\Psi(r, \theta, \varphi)$ est une fonction complexe des coordonnées de l'espace telle que :

$$dP = \Psi^2 dV$$

où dV est le volume élémentaire, dP la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV .

Ψ^2 est donc la densité de probabilité de présence de l'électron (en m^{-3}).

La probabilité de trouver l'électron dans un volume fini V est donnée par l'intégrale de la probabilité de présence élémentaire :

$$dP = \Psi^2 dV \quad \text{donc} \quad P = \iiint dP = \iiint \Psi^2 dV$$

On en déduit une condition dite « de normalisation » qui traduit la certitude de trouver l'électron quelque part dans tout l'espace.

Conséquence : condition de normalisation

La fonction d'onde respecte la **condition de normalisation** :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^2 dV = 1$$

✍ Application 4 : normalisation d'une fonction d'onde

Soit la fonction d'onde $\Psi = Ne^{-\frac{r}{a_0}}$ (a_0 est une constante et N un coefficient de normalisation) décrivant un électron dans un système mono-électronique.

✎ Calculer N .

Donnée : $\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax) dx = \frac{2}{a^3}$

Réponse :

Critère de normalisation : $\iiint \Psi^2 dV = 1$.

donc :

$$\begin{aligned}
 1 &= \iiint N^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\
 1 &= N^2 \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin\theta d\theta \int_{r=0}^{r=\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\
 1 &= N^2 \times 2\pi \times (-2) \times \frac{a_0^3}{4} \\
 1 &= N^2 \pi a_0^3 \Rightarrow \boxed{N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}}
 \end{aligned}$$

Les couples $(\Psi_i(r, \theta, \varphi), \mathcal{E}_i)$ que présente un système donnée vérifient l'équation de SCHRÖDINGER. Cette équation sera vue en détail dans le cours de physique de PC. Cette équation permet d'accéder à l'énergie qui est associée à une fonction d'onde. Sa résolution pose des problèmes souvent insolubles...

Équation de SCHRÖDINGER simplifiée :

$$H(\Psi_i) = \mathcal{E}_i \Psi_i \quad \text{en mathématiques : } f(x) = \lambda x \quad \text{avec } \lambda = \text{constante}$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, il décrit la somme des énergies cinétiques et potentielles du système.

La résolution analytique de cette équation est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène ainsi que des ions hydrogénoïdes (ions ne possédant qu'un seul électron). Ses solutions sont appelés **orbitales atomiques** (OA). Ces orbitales atomiques décrivent les régions de l'espace où l'électron a la plus forte probabilité de se trouver. Chacune d'elle est décrite par :

- une **couche** (K, L, M, ...);
- une **sous-couche** (s, p, d, f, \dots).

Définition : représentation des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques s et p ont respectivement la forme d'une sphère et d'un double lobe.

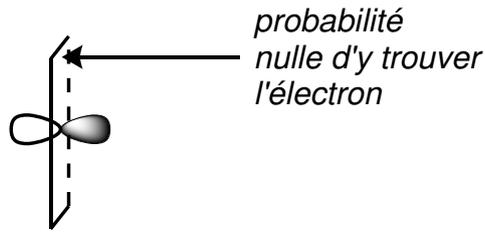
OA de type s :



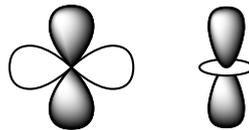
OA de type p :



☛ **Remarque :** les OA de type p présentent un plan sur lequel la valeur de la fonction d'onde est nulle. Ce plan est appelé **plan nodal** (cf. chapitre Q2).



Les orbitales de type d ont les formes suivantes :



II.2 Nombres quantiques

En fonction de l'orbitale atomique qui le décrit, l'électron est décrit par un **quadruplet** de nombres quantiques.

Définition : nombre quantique principal

Le **nombre quantique principal**, noté $n \in \mathbb{N}$, définit la **couche électronique** dans laquelle se trouve l'électron.

n	1	2	3	4	...
couche	K	L	M	N	...

Plus le nombre quantique principal n est grand, plus l'électron a une forte probabilité de se trouver loin du noyau. La couche est dite d'autant plus **diffuse**.

Définition : nombre quantique secondaire

Le **nombre quantique secondaire**, noté ℓ et tel que $0 \leq \ell \leq n - 1$, définit la **sous-couche** électronique dans laquelle se trouve l'électron.

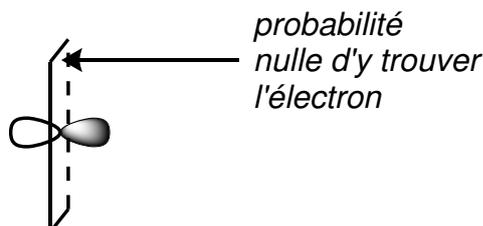
ℓ	0	1	2	3	...
sous-couche	s	p	d	f	...

Pour la sous-couche électronique (n, ℓ) , il existe donc $2\ell + 1$ orbitales atomiques d'orientations différentes, de même énergie. On dit qu'il y a **dégénérescence** du niveau électronique (n, ℓ) .

Définition : nombre quantique magnétique

Le **nombre quantique magnétique**, noté m_ℓ et tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, précise l'**orbitale atomique** dans laquelle se trouve l'électron.

- Pour $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, la seule orbitale possible est l'orbitale s .
- Pour $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0$ ou 1 , les orbitales possibles sont les orbitales p_x , p_y et p_z .

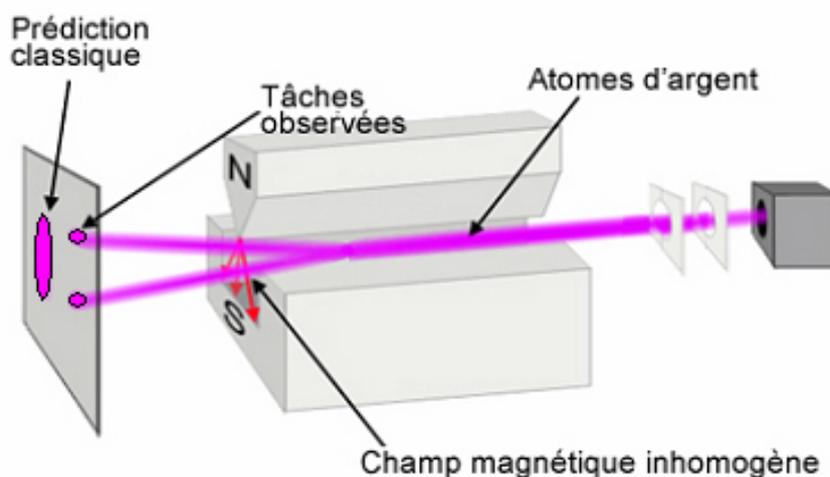


II.3 Spin de l'électron

En 1922, STERN et GERLACH réalisent une expérience¹ dans laquelle des atomes d'argent sont projetés sur une plaque tout en étant soumis à un champ magnétique. Selon la théorie quantique, tous les atomes d'argent devraient avoir le même comportement mais l'expérience met en évidence deux groupes d'atomes, certains déviés **vers le haut** et d'autres **vers le bas**.



Otto STERN (1888-1969, à gauche) et Walther GERLACH (1889-1979, à droite)



Ainsi, les trois nombre quantiques n , ℓ et m_ℓ ne sont pas suffisants pour avoir une description complète de l'électron. Il faut donc introduire une nouvelle grandeur physique, appelée **spin** et ajouter un quatrième nombre quantique appelé **nombre magnétique de spin** de l'électron.

Définition : nombre quantique magnétique de spin

Le **nombre quantique magnétique de spin**, noté m_s , est lié au **spin** S de la particule étudiée. Pour l'électron, $S = +\frac{1}{2}$ et $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

1. https://www.youtube.com/watch?v=8wS4IOzAhFA&ab_channel=LaPhysiqueAutrement

II.4 Bilan

nombre quantique	nom	valeurs possibles	interprétation
n	nombre quantique principal	$n \in \mathbb{N}, n = \{1, 2, 3, \dots\}$	désigne la couche électronique
ℓ	nombre quantique secondaire (ou azimutal)	$n \geq \ell \geq n - 1$	désigne la sous-couche électronique de l'OA.
m_ℓ	nombre quantique magnétique	$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$	caractérise l' orientation de l'OA
m_s	nombre quantique magnétique de spin	$m_s = \pm \frac{1}{2}$	caractérise le spin de l'électron dans l'OA

III. Atomes polyélectroniques

Les atomes ou ions possédant plusieurs électrons sont dits **polyélectroniques**. Dans un tel système, composé d'un noyau autour duquel gravitent plusieurs électrons, l'équation de SCHRÖDINGER ne possède pas de solution exacte. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations pour pouvoir la résoudre. Dans le cadre du programme, nous étudions l'**approximation orbitale** (ou **approximation monoélectronique**).

III.1 Approximation orbitale

Propriété : approximation monoélectronique

Dans le cas d'un atome polyélectronique, il est possible de considérer que les électrons ne ressentent pas la charge des autres électrons, mais seulement la **charge du noyau** Z diminuée par un **effet d'écran** de la part des autres électrons. C'est l'**approximation monoélectronique**.

La charge réellement ressentie par les électrons est appelée la **charge effective**.

Définition : charge effective

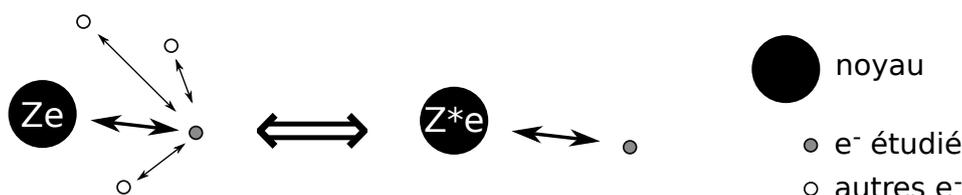
La **charge effective** est la charge positive du noyau ressentie par l'électron. Elle correspond à la charge positive du noyau diminuée par la charge négative due à l'**écranage** des autres électrons.

Pour chaque électron i , l'expression de la charge effective ressentie Z_i^* est donnée par :

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$

où σ_i est l'**écranage** (ou **constante d'écran**) de tous les autres électrons sur la charge vue par l'électron i . Cet écranage dépend beaucoup de la position relative des autres électrons par rapport à l'électron i et des **formes des orbitales atomiques** qui les décrivent. Ainsi, Z_i^* dépend nécessairement de n et de ℓ .

- les électrons dans des sous-couches **plus internes** que i écrantent beaucoup;
- les électrons dans des **mêmes sous-couches** que i écrantent peu;
- les électrons dans des sous-couches **plus externes** que i n'écrantent quasiment pas.



Suite à cette approximation, les différents électrons sont décrits par les **mêmes fonctions d'ondes** que celles de l'atome d'hydrogène qui sont donc les orbitales atomiques.

III.2 Configuration électronique à l'état fondamental

La configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique correspond à la répartition des électrons au sein des différentes orbitales atomiques. Elle indique pour chaque électron, la zone de l'espace où il y a une forte probabilité de se trouver et l'énergie qu'il possède.

III.2.a Établir la configuration électronique à l'état fondamental

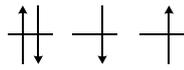
La détermination de la configuration électronique fondamentale (la plus basse en énergie) est basée sur trois **règles de remplissage** (ou règle de l'AUFBAU).

Propriété : principe d'exclusion de Pauli

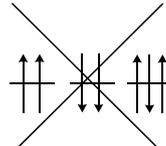
Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les **quatre mêmes nombres quantiques** n, ℓ, m_ℓ, m_s .

Conséquence

Si deux électrons sont décrits par la **même orbitale atomique** (mêmes n, ℓ et m_ℓ), ils ont nécessairement **leurs nombres magnétiques de spin différents** : l'un est *spin up*, l'autre *spin down*.



oui



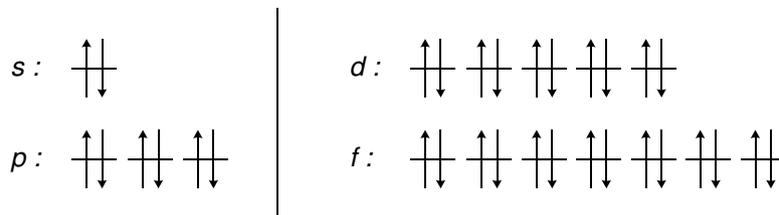
!! NON !!

Important

Il ne peut pas y avoir **plus de deux électrons** décrits par une même orbitale atomique.

type de sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
nombre d'OA par sous-couche	1	3	5	7
nombre maximum d'e ⁻ par sous-couche	2	6	10	14

Remplissages maximums :

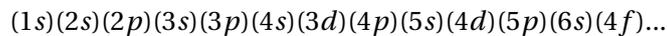


La configuration électronique fondamentale d'un atome est sa configuration électronique de plus basse énergie. Elle est obtenue en suivant la règle de KLECHKOWSKI.

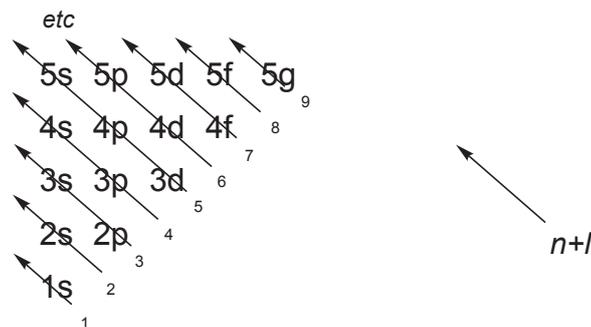
Propriété : règle de Klechkowski

Les sous-couches sont remplies par valeur de $n + \ell$ **croissantes**. Pour deux valeurs de $n + \ell$ identiques, on commence par remplir les **sous-couches de n le plus petit**.

L'ordre de remplissage est donc le suivant :



Pour se souvenir de cet ordre et éviter de l'apprendre par cœur au risque de se tromper, il est possible de retenir plutôt cette méthode :



✍ Application 5 : configurations électroniques

➤ Donner la configuration électronique à l'état fondamental des atomes suivants :

- | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|
| 1. B ($Z = 5$) | 3. O ($Z = 8$) | 5. Ti ($Z = 22$) |
| 2. C ($Z = 6$) | 4. Al ($Z = 13$) | 6. Fe ($Z = 26$) |

Réponse :

1. B : $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
2. C : $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
3. O : $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
4. Al : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^1$
5. Ti : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^2$
6. Fe : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$

🔴 Il existe quelques exceptions à la règle de KLECHKOWSKI. L'ordre de remplissage des dernières sous-couches peut parfois être perturbé, notamment lorsqu'une autre configuration, très proche, permet de **remplir à moitié des sous-couches** s , p , d ou f . Cela procure une **stabilité supplémentaire** à l'édifice.

✍ Application 6 : exceptions à la règle de Klechkowski

➤ Dans les deux cas suivants, écrire la configuration attendue par la règle de KLECHKOWSKI à l'état fondamental, puis la configuration réelle qui transgresse la règle mais permet d'obtenir une stabilité supplémentaire.

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1. Cr ($Z = 24$) | 2. Rh ($Z = 45$) |
|--------------------|--------------------|

Réponse :

1. Cr (en règle) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^4$
Cr (réelle) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^5$
2. Rh (en règle) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^4$
Rh (réelle) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^10(4p)^6(5s)^1(4d)^8$

La règle de KLECHKOWSKI permet également de déterminer la configuration électronique des ions.

Propriété : configuration électronique des ions

La configuration électronique d'un ion monoatomique est obtenu en :

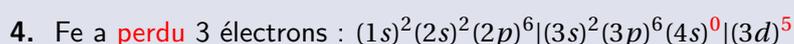
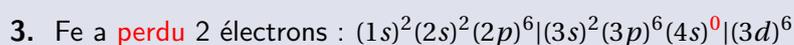
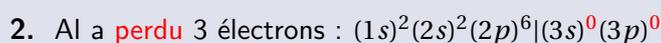
- **ôtant** le nombre adéquat d'électrons des sous-couches de n le plus grand puis ℓ le plus grand au sein de la configuration électronique de l'atome dans le cas des **cations**;
- **ajoutant** le nombre adéquat d'électrons dans les sous-couches suivantes selon la règle de KLECHKOWSKI dans le cas des **anions**.

✍ Application 7 : configuration électronique des ions

➤ Établir la configuration électronique à l'état fondamental des ions suivants en s'aidant de l'application 5.

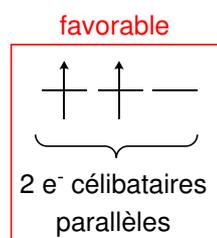
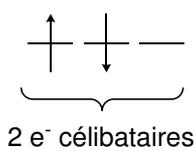
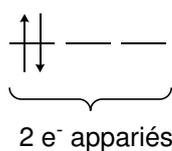


Réponse :



Propriété : règle de Hund

Au sein d'une même sous-couche, la configuration fondamentale est obtenue en **maximisant** le nombre d'électrons de même nombre magnétique de spin m_s , les spins étant **parallèles**.



🗨 **Remarques :**

- On se moque du sens des spins. Ce qui importe est qu'ils soient de même sens.
- Quand deux électrons ne sont pas dans la même orbitale atomique, on dit qu'ils sont **désappariés** ou **célibataires**. Sinon, ils sont dits **appariés**.

III.2.b Électrons de cœur, électrons de valence

Tous les électrons ne sont pas mis en jeu dans la **réactivité chimique** d'un atome. Seuls sont impliqués les électrons les plus **loins du noyau** c'est-à-dire ceux qui sont les moins retenus par le noyau (car loin de la charge positive) et donc les plus hauts en énergie. Ils sont appelés **électrons de valence**.

Définition : électrons de valence et de cœur

Les **électrons de valence** sont les électrons de nombre quantique **n le plus élevé** et les électrons qui appartiennent à des **sous-couches incomplètes de n inférieur**.
Tous les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**.

✍ Application 8 : électrons de valence

↪ Reprendre la configuration électronique du carbone et du fer (application 5) et indiquer quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence.

Réponse :

1. C : $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

$n_{\max} = 2$: 4 électrons de valence

2. Fe : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$ $n_{\max} = 4$: 8 électrons de valence

III.2.c États excités

Un apport d'énergie (thermique, électrique, lumineuse, ...) peut faire passer l'atome de son état fondamental vers un état excité. Le retour à l'état fondamental pouvant ensuite se faire principalement par désexcitation **radiative** ou **non-radiative** (transfert thermique à l'environnement).

Les configurations électroniques des états excités (donc de plus haute énergie) sont obtenus en **transgressant la règle de HUND ou celle de KLECHKOWSKI** (ou les deux!). En revanche, **le principe de PAULI ne peut être transgressé**.

règle de HUND non respectée	règle de KLECHKOWSKI non respectée
en appariant deux électrons	en promouvant un électron d'une OA basse en énergie vers une OA plus haute en énergie
<p>La réorganisation des électrons des OA lors du passage de l'état fondamental à un état excité est appelé transition électronique.</p>	

III.3 Utilisation de la classification périodique des éléments

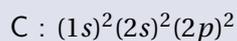
La classification périodique des éléments classe les éléments chimiques par Z croissant en mettant les uns au dessus des autres, les éléments qui ont la même configuration électronique de valence donc des propriétés chimiques proches (éléments isoélectroniques de valence).

colonnes (ou « familles »)	lignes (ou « périodes »)
<p>Regroupent des éléments qui ont la même configuration électronique de valence (même nombre d'électrons et même type de sous-couches remplies) et donc la même réactivité chimique.</p>	<p>Tous les éléments de la ligne n ont (au moins) la couche numéro n peuplée par des électrons de valence.</p>

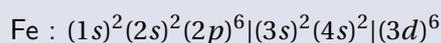
✍ Application 9 : position dans la CPE

➤ Reprendre la configuration électronique du carbone et celle du fer (application 5). Indiquer en justifiant précisément où les éléments carbone et fer sont placés dans la classification périodique des éléments.

Réponse :

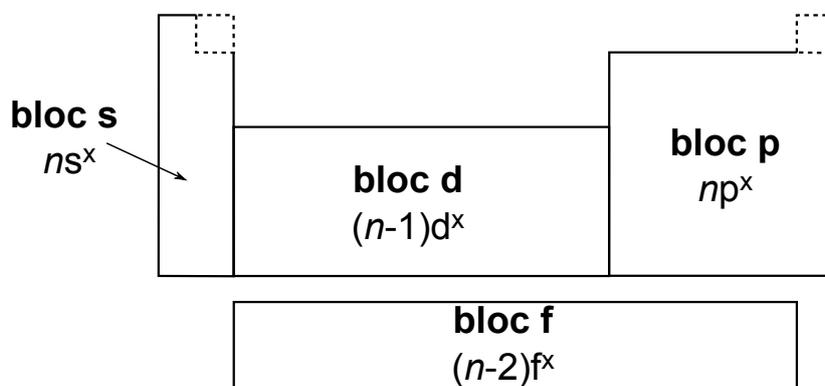


$n_{\max} = 2$: 2e ligne de la CPE. $(2p)^2$: 2e colonne du bloc p , donc 14e colonne de la CPE.



$n_{\max} = 3$: 2e ligne de la CPE. $(3d)^6$: 6e colonne du bloc d , donc 8e colonne de la CPE.

Le **bloc** dans lequel se trouve un élément indique quelle est la **sous-couche en cours de remplissage** (la plus haute en énergie donc).



Certaines familles du tableau périodique ont des propriétés très caractéristiques et ont historiquement été nommées suivant ces propriétés :

colonne I	colonne II	colonne XVII	colonne XVIII
alcalins	alcalino-terreux	halogènes	gaz rares/nobles
$[\text{GR}]ns^1$	$[\text{GR}]ns^2$	$[\text{GR}]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^5$	$[\text{GR}]$
tendance à perdre un électron pour donner le mono-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à perdre deux électrons pour donner le di-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à gagner un électron pour donner le mono-anion qui a la structure du GR qui suit	toutes les sous-couches de valence remplies
métaux très réducteurs	métaux réducteurs	X et X ₂ oxydants puissants	pas ou peu de réactivité chimique

IV. Évolution de quelques propriétés

La connaissance de la position d'un élément dans la CPE permet d'estimer certaines de ses **propriétés physico-chimiques** (taille, électronégativité...).

Ces propriétés sont liées aux **électrons de valence** caractérisés par :

- la **couche** qu'ils occupent (et donc la valeur de leur nombre quantique principal n) ;
- la **charge effective** positive qu'ils ressentent.

IV.1 Évolution de n

Propriété

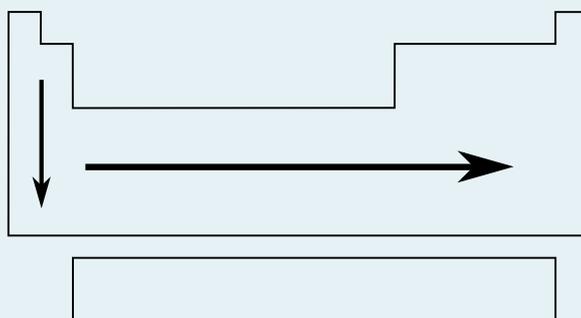
Le **nombre quantique principal n** est :

- d'autant plus **grand** que l'**extension spatiale des orbitales** les plus externes est **importante** ;
- **constant** dans une **ligne** et **augmente** en descendant dans une **colonne**.

IV.2 Évolution de la charge effective

Propriété : évolution de la charge effective dans la CPE

La **charge effective** augmente de **gauche à droite** dans une période et augmente faiblement de **haut en bas** dans une colonne.



IV.3 Taille des atomes et des ions

Définition

Le **rayon atomique** est la distance la plus probable entre les électrons de valence de l'atome et son noyau. Il est d'autant plus grand que la couche de valence est diffuse (*ie.* que n est grand).

Une formule approximative du **rayon** d'une orbitale est obtenue à partir de celle du rayon d'une fonction d'onde en remplaçant Z par Z^* .

Propriété

Le rayon d'une orbitale atomique est donné par la relation suivante :

$$\rho_{n,\ell} = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$$

avec $a_0 = 53$ pm, appelé le rayon de BOHR.

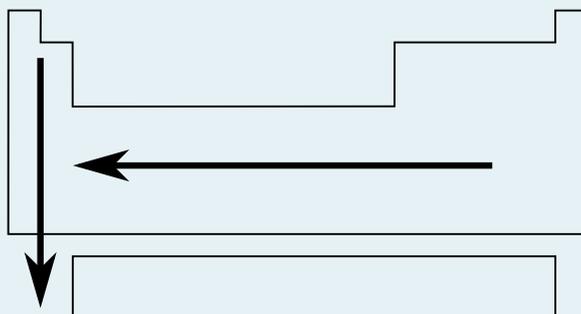
On voit alors bien que les OA de valence sont nettement plus diffuses que les OA de cœur.

De **gauche à droite** dans une période : Z^* augmente et n est constant. Les électrons sont de plus en plus attirés par le noyau, le nuage électronique se contracte : le **rayon atomique diminue**.

De **haut en bas** dans une famille, Z^* augmente certes, mais pas autant que n : le **rayon atomique augmente**.

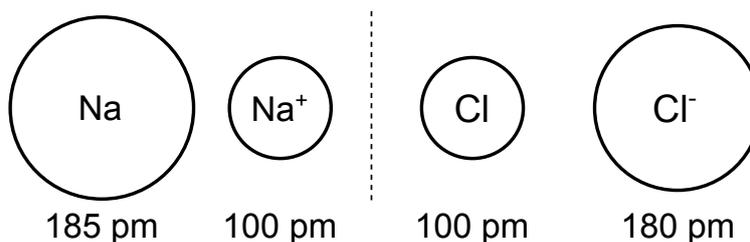
Propriété : évolution du rayon atomique dans la CPE

Le **rayon atomique** augmente de **droite à gauche** dans une période et augmente faiblement de **haut en bas** dans une colonne.



Un cation possède un ou plusieurs électrons de moins que l'atome. L'écrantage est diminué, $Z^*_{\text{cation}} > Z^*_{\text{atome}}$. Le **rayon d'un cation** est donc **plus petit** que celui de l'atome.

Un anion possède un ou plusieurs électrons de plus que l'atome. L'écrantage est augmenté, $Z^*_{\text{anion}} < Z^*_{\text{atome}}$. Le **rayon d'un anion** est donc **plus important** que celui de l'atome.



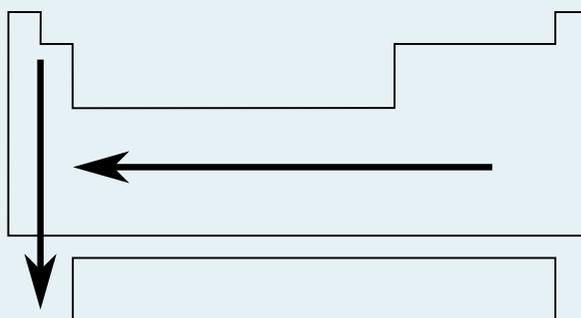
Définition : polarisabilité

La **polarisabilité** d'un atome est la capacité du nuage électronique de cet atome à se **déformer** sous l'effet d'un **champ électrique extérieur** \vec{E}_{ext} .

Plus le nuage électronique est diffus, plus il se déforme facilement, et donc plus l'atome est polarisable. La polarisabilité augmente donc avec le rayon atomique.

Propriété : évolution de la polarisabilité dans la CPE

La **polarisabilité** augmente de **droite à gauche** dans une période et de **haut en bas** dans une colonne.



IV.4 Électronégativité

Définition : électronégativité

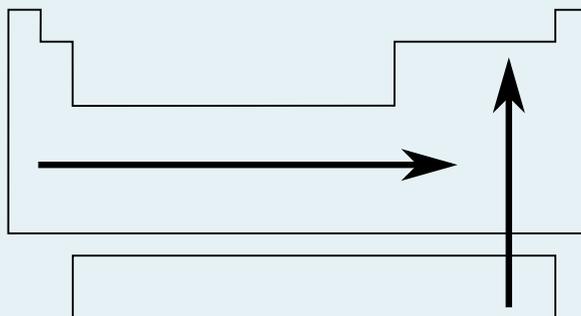
L'**électronégativité** est la capacité d'un atome à **attirer à lui les électrons** d'un doublet qui le lie à un autre atome.

Il existe plusieurs échelle d'électronégativité. La plus utilisée est l'échelle de PAULING. Elle fixe la valeur de 4 à l'atome le plus électronégatif, le fluor.

Plus le nuage électronique est diffus, moins l'atome peut attirer à lui les électrons d'un doublet qui le lie à un autre atome : l'électronégativité varie donc à l'inverse du rayon atomique.

Propriété : évolution de l'électronégativité dans la CPE

L'**électronégativité** augmente de **gauche à droite** dans une période et de **bas en haut** dans une colonne.



- Les **halogènes** sont **très électronégatifs** donc plutôt **oxydants**.
- Les **métaux** sont **peu électronégatifs**, donc plutôt **réducteurs**.
- Les éléments les **moins électronégatifs** sont les **alcalins (extrêmement réducteurs)**.

Il existe une corrélation entre l'électronégativité et l'énergie des orbitales atomiques :

élément	Li	Be	B	C	N	O	F
$\mathcal{E}_{2s} / \text{eV}$	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1
$\mathcal{E}_{2p} / \text{eV}$	-3,7	-6,0	-5,7	-10,7	-12,9	15,9	-18,6
χ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,0

Conséquence : lien entre χ et l'énergie des OA

Plus un atome est **électronégatif**, plus l'énergie de ses orbitales atomiques est **basse**.

Cette tendance est tout à fait logique car un atome dont les OA sont de basse énergie a **peu tendance à céder des électrons**. En effet, céder un électron nécessite de fournir approximativement une énergie égale à l'**opposée de l'énergie de l'OA la plus haute**. Dans le cas du fluor, il faut fournir environ 18,6 eV alors que dans le cas du lithium environ 3,7 suffisent.

MÉTHODES

Méthode 1 : établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion

- Déterminer le **nombre d'électrons à placer** dans les sous-couches :
 - Z électrons pour un **atome** (car il est neutre) ;
 - $Z+q$ pour un **anion** de charge $-qe$;
 - $Z-q$ pour un **cation** de charge $+qe$.
- Établir l'**ordre de remplissage** des sous-couches à l'aide de la **règle de Klechkowski** (triangle à connaître par cœur pour plus de rapidité).
- Remplir les sous couches :
 - 2 électrons par **sous-couche s** ;
 - 6 électrons par **sous-couche p** ;
 - 10 électrons par **sous-couche d** ;
 - 14 électrons par **sous-couche f** ;
- ⚠ Pour les cations, commencer par établir la configuration électronique de l'atome, puis **retirer** les q électrons des sous-couches de **n le plus grand**, puis **ℓ le plus grand**.

→ exercices **Q1.2, Q1.4**

Méthode 2 : déterminer la position d'un élément dans le tableau périodique

- Établir la **configuration électronique** de l'atome à l'état fondamental (cf. méthode 1) ;
- Repérer n_{\max} , le **nombre quantique principal le plus élevé** de la configuration. **Il correspond à la ligne (période) de l'élément.**
- La **dernière sous-couche** de la configuration électronique permet de déterminer **dans quel bloc se situe l'atome étudié.**
- Le **nombre d'électrons que contient cette dernière sous-couche** correspond à la **colonne du bloc** dans lequel se situe d'atome.
- En connaissant par cœur le nombre de colonne contenue dans chaque bloc, on remonte à la **position exacte** de l'élément dans le tableau périodique.

→ exercice **Q1.3**

SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Composition du noyau, relation entre A , Z et N .
- ☞ Différence entre un élément et un atome.
- ☞ Définition du nombre quantique principal. Comment évolue-t-il dans la CPE?
- ☞ Définition du nombre quantique secondaire.
- ☞ Définition du nombre quantique magnétique.
- ☞ Définition du nombre quantique magnétique de spin.
- ☞ Définir l'effet d'écran des électrons.
- ☞ Définir la charge effective. Comment évolue-t-elle dans la CPE?
- ☞ Énoncer le principe d'exclusion de PAULI ainsi que sa conséquence sur deux électrons décrits par la même orbitale atomique.
- ☞ Énoncer (avec des mots!) la règle de KLECHKOWSKI.
- ☞ Énoncer la règle de HUND.
- ☞ Définir un électron de valence et un électron de cœur.
- ☞ Définir le rayon atomique d'un atome ou d'un ion. Comment évolue-t-il dans la CPE?
- ☞ Définir la polarisabilité. Comment évolue-t-elle dans la CPE?
- ☞ Définir l'électronégativité. Comment évolue-t-elle la CPE?
- ☞ Soient deux atomes A et B. Si $\chi_A < \chi_B$, que dire de la position relative des OA de A et B?

Démonstrations et applications

- ↗ Description complète de la composition d'un atome. Notion d'élément, d'atome, d'isotope.
- ↗ Nombres quantiques, quantification de l'énergie, dégénérescence des niveaux d'énergie.
- ↗ Configuration électroniques des atomes et ions : règles de remplissage, exemples.
- ↗ Tableau périodique : construction, description, lien avec les configurations électroniques.
- ↗ Évolution de quelques propriétés atomiques dans la CPE : rayon atomique, électronégativité, énergie.

ORBITALES MOLÉCULAIRES

La théorie de LEWIS a été introduite de 1916 et permet de représenter des entités chimiques de façon relativement simple et visuelle. Elle permet alors d'expliquer un certain nombre de leurs propriétés (la longueur des liaisons, répartition des charges, ...) ainsi qu'une partie de la réactivité.

Cependant, certains phénomènes lui échappent. En outre, le cas du dioxygène qui devrait être diamagnétique d'après sa structure de LEWIS et qui, pourtant, présente des propriétés paramagnétiques. Ce phénomène ne sera expliqué que dans les années 1930 avec l'émergence de la théorie des **orbitales moléculaires** ayant connu un essor considérable suite au développement de la mécanique quantique et du modèle quantique de l'atome.

I. Méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)

I.1 Cadre de l'étude

Les principes de la mécanique quantique vus pour les atomes sont repris pour les molécules. À la molécule étudiée est associée une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ qui décrit les électrons et les noyaux des atomes. L'objectif est la détermination des fonctions d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ et des énergies associées à la molécule. Les fonctions « décrivent » le mouvement des électrons dans une espèce chimique, dans la mesure où le carré du module de la fonction ($|\Psi|^2$) représente la **densité de probabilité de présence** électronique.

La fonction d'onde moléculaire $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est solution de l'équation de SCHRÖDINGER écrite cette fois pour la molécule :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

Comme pour l'atome polyélectronique, l'introduction de plusieurs électrons - et ici, plusieurs noyaux - impose des répulsions supplémentaires rendant la résolution impossible analytiquement. Des approximations doivent être faites au préalable.

I.1.a L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de BORN-OPPENHEIMER consiste à considérer que les électrons de la molécule se déplacent autour des noyaux supposés, eux, immobiles. Cela provient du fait que les noyaux sont **beaucoup plus lourds** que les électrons et permet de se limiter à l'étude de la fonction d'onde électronique de la molécule.

Considérons la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ avec \vec{r} et \vec{R} les vecteurs positions relatifs aux électrons et aux noyaux. L'approximation de BORN-OPPENHEIMER suppose que la fonction d'onde Ψ peut

s'écrire sous forme **découplée** :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\{\text{électrons}\})_{\text{noyaux fixes}} = \Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$$

La fonction $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ est la fonction d'onde associée au comportement des électrons en interaction avec les noyaux fixes. Dans la suite, nous limitons l'étude à celle de la fonction $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ qui décrit le comportement des **électrons**.

1.1.b L'approximation orbitale

Le principe de cette approximation est de supposer que la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ s'écrit comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}} = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_n(\vec{r}_n) = \prod_{\text{électrons } i}^n \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Dans ce produit, chaque fonction φ_i ne dépend alors plus que de la position d'**un seul électron**. Ces fonctions monoélectroniques sont qualifiées d'**orbitales moléculaires**.

1.1.c L'orbitale moléculaire

Théorème : méthode CLOA

Avec la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode CLOA), on considère que la fonction d'onde Ψ , qui décrit un électron de la molécule, peut s'écrire comme une **combinaison linéaire des orbitales atomiques** φ_i des différents atomes composant la molécule.

$$\varphi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j$$

Mais quelles orbitales atomiques utiliser pour chaque atome? La description la plus précise consisterait à prendre toutes les orbitales atomiques possibles mais il y en a une infinité par atome!

Propriété

Pour chaque atome, on retient les **orbitales atomiques de valence occupées** et les **orbitales atomiques de valence vides de même nombre quantique principal**.

1.1.d Résumé

Il est possible de s'y perdre avec toutes ces notations...

système réel	$\Psi(\{\text{électrons} + \text{noyaux}\})$
après BORN-OPPENHEIMER	$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N)_{\text{noyaux fixes}}$
après approx. orbitalaire	$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N)_{\text{noyaux fixes}} = \prod_{\text{électrons } i} \varphi_i(e_i)$
CLOA	$\varphi_i = \sum_{\text{OA}_j} c_{i,j} \chi_j$

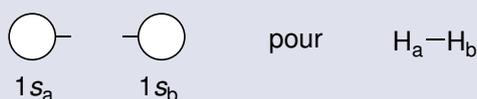
I.2 Interactions de deux orbitales atomiques : cas de H₂

I.2.a Orbitales moléculaires de H₂

Pour obtenir les orbitales moléculaires de H₂, on va combiner des OA des deux atomes d'hydrogène. Tout d'abord, il faut choisir les **orbitales à combiner**.

- Orbitale de valence de H_a : $(1s_a)^1$
- Orbitale de valence de H_b : $(1s_b)^1$

Il faut prendre en compte deux orbitales :

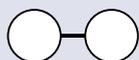


Propriété

En combinant n orbitales atomiques, n orbitales moléculaires sont obtenues.

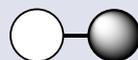
☛ **Remarque** : lorsque des diagrammes d'OM seront construits à partir d'un nombre important d'OA, vérifier que le nombre d'OM formées est égal au nombre d'OA qui interagissent sera un bon moyen de vérifier que l'on ne fait pas d'erreur.

Les OM obtenues doivent respecter la symétrie de la molécule en se combinant. Ici, seules deux combinaisons linéaires des OA $1s_A$ et $1s_B$ respectent la symétrie de la molécule H₂ :



$$\varphi_+ = c_+ (1s_a + 1s_b)$$

CL positive (en phase)



$$\varphi_- = c_- (1s_a - 1s_b)$$

CL négative (en opposition de phase)

c_+ et c_- sont des constantes positives.

⚙️ Pour aller plus loin...

Sachant que deux orbitales atomiques $1s$ sont combinées, cela conduit à 2 orbitales moléculaire. Leur expression est :

$$\varphi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Il est possible d'exprimer le fait que la probabilité de trouver l'électron dans l'ensemble de l'espace vaut 1 :

$$\iiint |\varphi|^2 d\tau = 1$$

Soit :

$$\iiint (c_A^2 |1s_A|^2 + c_B^2 |1s_B|^2 + 2c_A c_B (1s_A 1s_B)) d\tau = 1$$

$$c_A^2 \underbrace{\iiint |1s_A|^2 d\tau}_{=1} + c_B^2 \underbrace{\iiint |1s_B|^2 d\tau}_{=1} + 2c_A c_B \underbrace{\iiint |1s_A 1s_B| d\tau}_{=S} = 1$$

- $\iiint |1s_i|^2 d\tau = 1$ ($i = A$ ou B) car les OA sont normalisées ;
- L'intégrale $S = \iiint (1s_A \times 1s_B) d\tau$ est appelée **intégrale de recouvrement** de l'orbitale $1s_A$ et $1s_B$.

Au sein d'une molécule homonucléaire, les deux atomes jouent des rôles équivalents : $1s_A = 1s_B$. Les coefficients sont donc égaux en valeur absolue : $|c_A| = |c_B| = C$ soit $c_A = c_B$ ou $c_A = -c_B$. Il vient donc :

$$2C^2 + 2SC^2 = 1 \quad \text{si } c_A = c_B$$

Soit :

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Ou bien :

$$2C^2 - 2SC^2 = 1 \quad \text{si } c_A = -c_B$$

Soit :

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

On trouve alors l'expression des OM de H_2 :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A + 1s_B)$$

combinaison linéaire positive

et

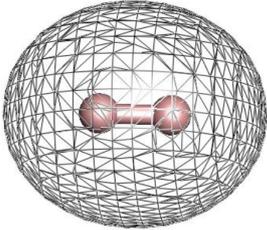
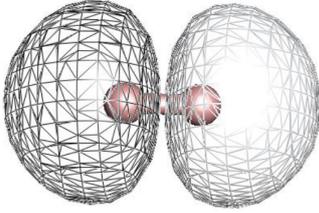
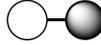
$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (1s_A - 1s_B)$$

combinaison linéaire négative

Il existe deux types de représentation pour les OM :

- une représentation dite **conventionnelle** où les OA qui interagissent sont notées telles quelles et où la phase (*ie.* le signe de la fonction d'onde) est notifiée. Cette représentation nous aide pour reconnaître les caractéristiques de la fonction d'onde. En effet, deux lobes en opposition de phase est synonyme d'un recouvrement nul et donc d'une probabilité nulle de trouver l'électron.
- une représentation des **courbes d'isodensité** : l'enveloppe surfacique des régions où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande est notifiée.

Il faut réussir à traduire le passage de l'une à l'autre :

représentation des courbes d'isodensité		
représentation conventionnelle		

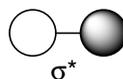
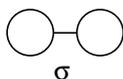
I.2.b Caractérisation des orbitales moléculaires

Définition : caractère liant et antiliant d'une OM

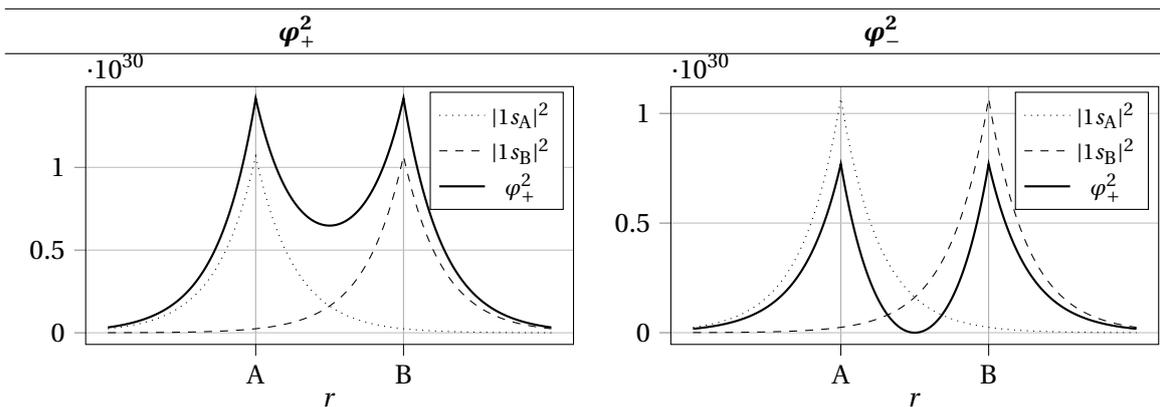
Une orbitale moléculaire est dite :

- **liante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont **en phase** ;
- **antiliante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont **en opposition de phase**.

On note conventionnellement par une étoile « * » les OM antiliantes :



Il faut garder à l'esprit que ces orbitales moléculaires représentent des **densités de probabilité de présence**. Comparons la probabilité de présence en fonction de la distance internucléaire r .



La densité électronique est importante :

- au niveau des deux atomes
- dans la région **inter-nucléaire**

La densité électronique est importante :

- au niveau des deux atomes
- de part et d'autre du segment **inter-nucléaire**

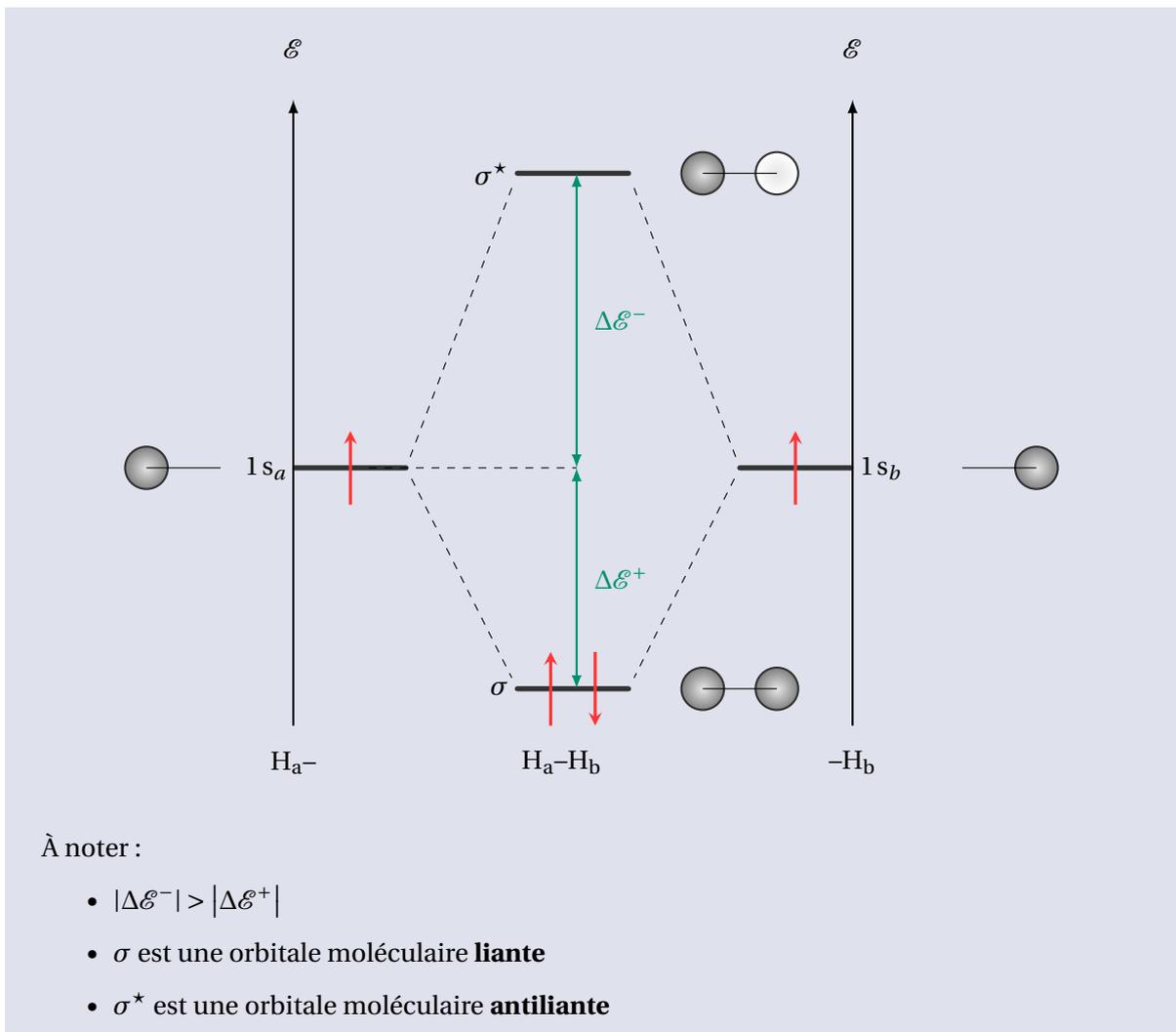
Définition : caractère σ ou π d'une OM

Une OM est dite de **type sigma** (σ) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait **le long de l'axe internucléaire**.

Une OM est dite de **type pi** (π) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait **de part et d'autre de l'axe internucléaire**.

I.2.c Diagramme énergétique

Il est souvent utile de représenter ces OM sur un diagramme énergétique. L'énergie de l'OM liante est **plus faible** que celle des OA : il s'agit d'une interaction stabilisante. À l'inverse, l'énergie des OM antiliante est plus élevée que celle des OA : il s'agit d'une interaction **déstabilisante**.



I.2.d Relation diagramme-propriétés

Le diagramme permet de déduire des propriétés de la molécule. Par exemple, l'indice de liaison, noté i_ℓ permet de caractériser la liaison formée entre les deux atomes.

Définition : indice de liaison

L'**indice de liaison** i_ℓ est défini par

$$i_\ell = \frac{n - n^*}{2}$$

avec :

- n le nombre d'électrons dans les OM liantes;
- n^* le nombre d'électrons dans les OM antiliantes.

❗ **Remarque** : plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est forte et courte.

Dans le cas de H_2 :

$$i_{\ell} = \frac{\text{nombre d'électrons dans l'OM } \sigma - \text{nombre d'électrons dans l'OM } \sigma^*}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS de la molécule H₂ dans lequel la multiplicité de la liaison H–H est de 1.

De plus, ce modèle permet de déterminer des propriétés de magnétisme des molécules.

Définition : diamagnétisme / paramagnétisme

Une molécule est dite **diamagnétique** si, à l'état fondamental, tous ses électrons sont **appariés**.

Elle est dite **paramagnétique** si, à l'état fondamental, elle possède des électrons **célibataires**.

Dans le cas de H₂ :

Tous les électrons sont appariés : H₂ est **diamagnétique**.

1.2.e Énergie de stabilisation

Le remplissage du diagramme permet de justifier l'existence d'une molécule. La formation de la molécule apporte une **stabilisation** par rapport aux atomes isolés.

En reprenant le diagramme d'orbitales moléculaires de H₂ :

$$\Delta \mathcal{E} = \underbrace{-n\mathcal{E}^+}_{\text{stabilisant}} + \underbrace{n^*\mathcal{E}^-}_{\text{déstabilisant}}$$

avec :

- n : le nombre d'électrons dans l'OM liante;
- n^* : le nombre d'électrons dans l'OM antiliante.

Cette stabilisation vaut, dans le cas de H₂, $\Delta \mathcal{E} = -2\mathcal{E}_+$.

À partir de ce modèle, il est possible de s'intéresser aux différents ions dérivés de H₂.

molécule	H ₂ ⁺	H ₂	H ₂ ⁻	H ₂ ²⁻
nombre d'e ⁻ de valence	1	2	3	4
diagramme d'OM				
configuration électronique	(Ψ ₊) ¹	(Ψ ₊) ²	(Ψ ₊) ² (Ψ ₋) ¹	(Ψ ₊) ² (Ψ ₋) ²
stabilisation ΔE	-E ₊ < 0 Stable	-2E ₊ < 0 Stable	-2E ₊ + E ₋ Indéterminé	-2E ₊ + 2E ₋ > 0 Instable
indice de liaison i _ℓ	1/2	1	1/2	0
magnétisme	paramagnétique	diamagnétique	paramagnétique	sans objet

I.3 Critères d'interactions entre deux OA

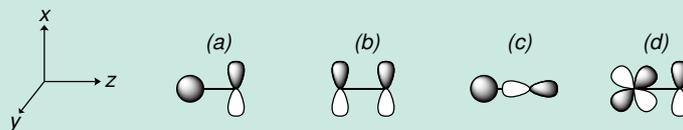
I.3.a Critère de recouvrement

Pour qu'il puisse y avoir une interaction d'un OA sur une autre OA, il faut que le recouvrement, appelé S , soit non nul. Un recouvrement non nul implique que les deux OA aient une même symétrie.

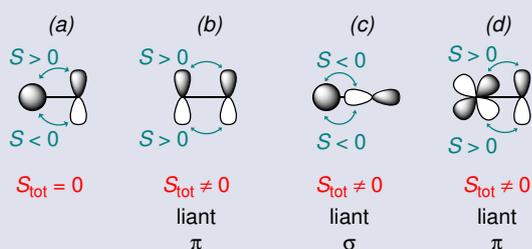
Pour cela, il faut recenser les symétrie des OA.

Application 10 : symétries et recouvrement

Identifier les OA qui peuvent interagir entre elles. Indiquer s'il s'agit d'un recouvrement liant ou antiliant et s'il s'agit d'un recouvrement de type σ ou π .

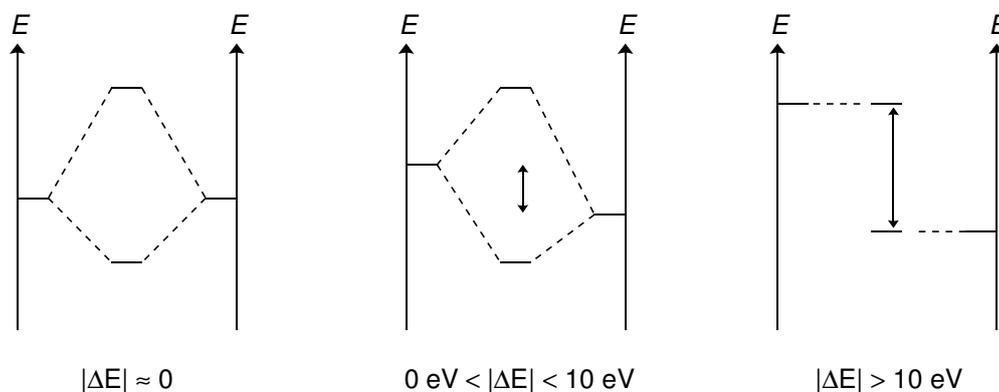


Réponse :



I.3.b Critère énergétique

Les OA qui interagissent n'ont pas forcément la même énergie. Pour qu'il y ait une interaction, il faut que les OA soient énergétiquement proches avec un écart d'énergie inférieur à 10 eV.



I.3.c Bilan

Propriété : critères d'interaction de deux OA

Pour que deux orbitales atomiques interagissent et forment une orbitale moléculaire, il faut :

- qu'elles aient des **éléments de symétrie communs** (*ie.* que leur recouvrement soit non nul);
- qu'elles soient **proches énergétiquement** ($\Delta \mathcal{E} < 10 \text{ eV}$).

II. Diagramme d'OM de molécules diatomiques

II.1 Molécules de type A_2

II.1.a Diagramme de O_2

Les énergies des OA de valence de l'oxygène valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{O}) = -28,7 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$$

- *Étude de l'écart énergétique s-p :*

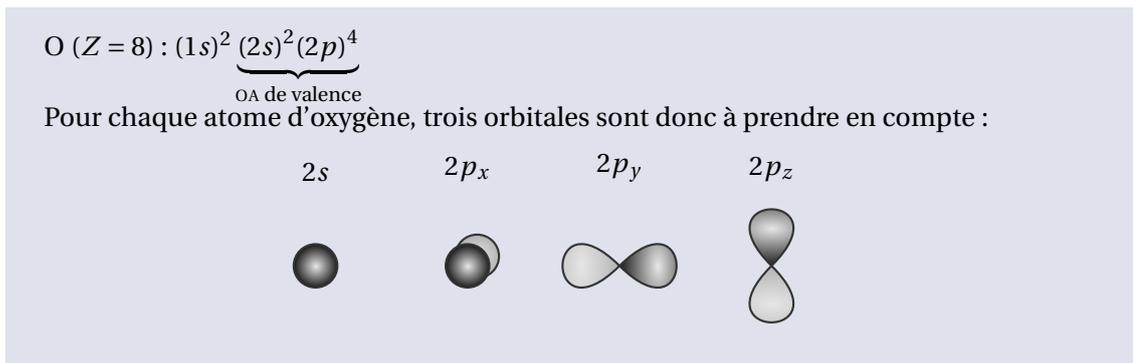
Calcul du $\Delta \mathcal{E}$: $\Delta \mathcal{E} = |\mathcal{E}_{2s}(\text{O}) - \mathcal{E}_{2p}(\text{O})| = 15,1 \text{ eV}$.

$\Delta \mathcal{E} > 10 \text{ eV}$: l'interaction n'est pas prise en compte entre les OA 2s et 2p.

Définition : diagramme non corrélé

Lorsque l'interaction 2s-2p est négligeable, on parle de diagramme **non corrélé**.

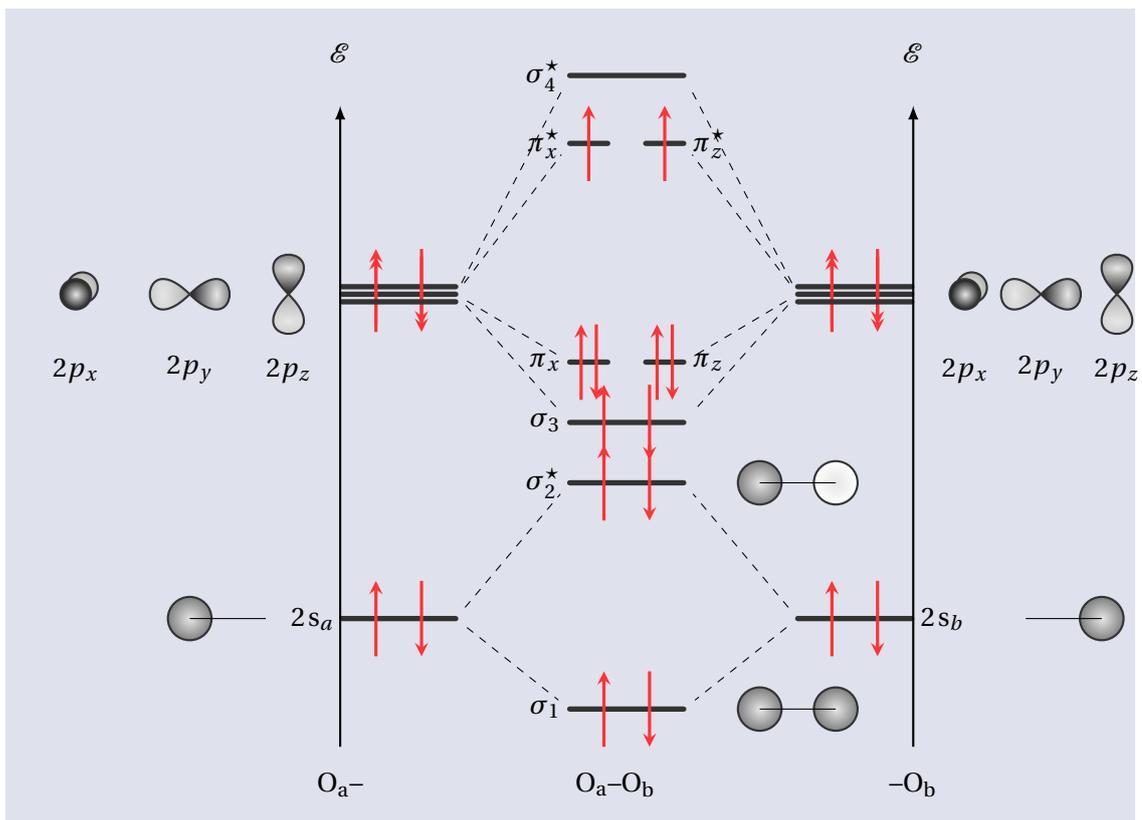
- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :



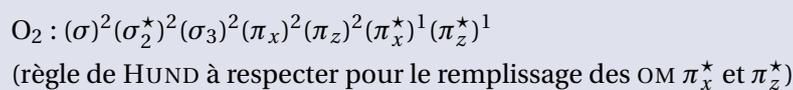
- Interactions à considérer :

- * Entre OA s : $2s_A \leftrightarrow 2s_B$
- * Entre OA p : $2p_{x,A} \leftrightarrow 2p_{x,B}$; $2p_{y,A} \leftrightarrow 2p_{y,B}$; $2p_{z,A} \leftrightarrow 2p_{z,B}$

- Construction du diagramme :



- Configuration électronique de O_2 à l'état fondamental :



- Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :

$$i_\ell = \frac{n - n^*}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS car au sein de celui-ci, la liaison est double (*ie.* de multiplicité 2).

En revanche, le diagramme montre que O₂ compte 2 électrons célibataire donc est **paramagnétique**. Ceci n'est pas expliqué par la théorie de LEWIS.

II.1.b Diagramme de N₂

Les énergies des OA de valence de l'azote valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{N}) = -20,3 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{N}) = -14,5 \text{ eV}$$

- *Étude de l'écart énergétique s-p :*

$$\text{Calcul du } \Delta\mathcal{E} : \Delta\mathcal{E} = |\mathcal{E}_{2s}(\text{N}) - \mathcal{E}_{2p}(\text{N})| = 5,8 \text{ eV.}$$

$\Delta\mathcal{E} < 10 \text{ eV}$: l'interaction doit être prise en compte entre les OA 2s et 2p.

Dans le cas, comme celui de N₂, où les OA 2s et 2p sont proches en énergie, il faut prendre en compte une interaction à quatre orbitales. Le système devient plus complexe.

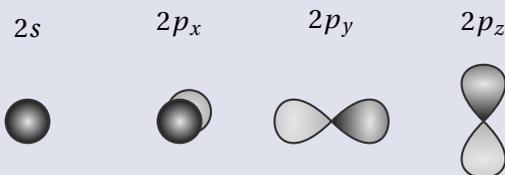
Définition : diagramme corrélé

Lorsque l'interaction 2s-2p est **non négligeable**, on parle de diagramme **corrélé**.

- *Configurations électroniques et OA à prendre en compte :*

$$\text{N} (Z = 7) : (1s)^2 \underbrace{(2s)^2 (2p)^3}_{\text{OA de valence}}$$

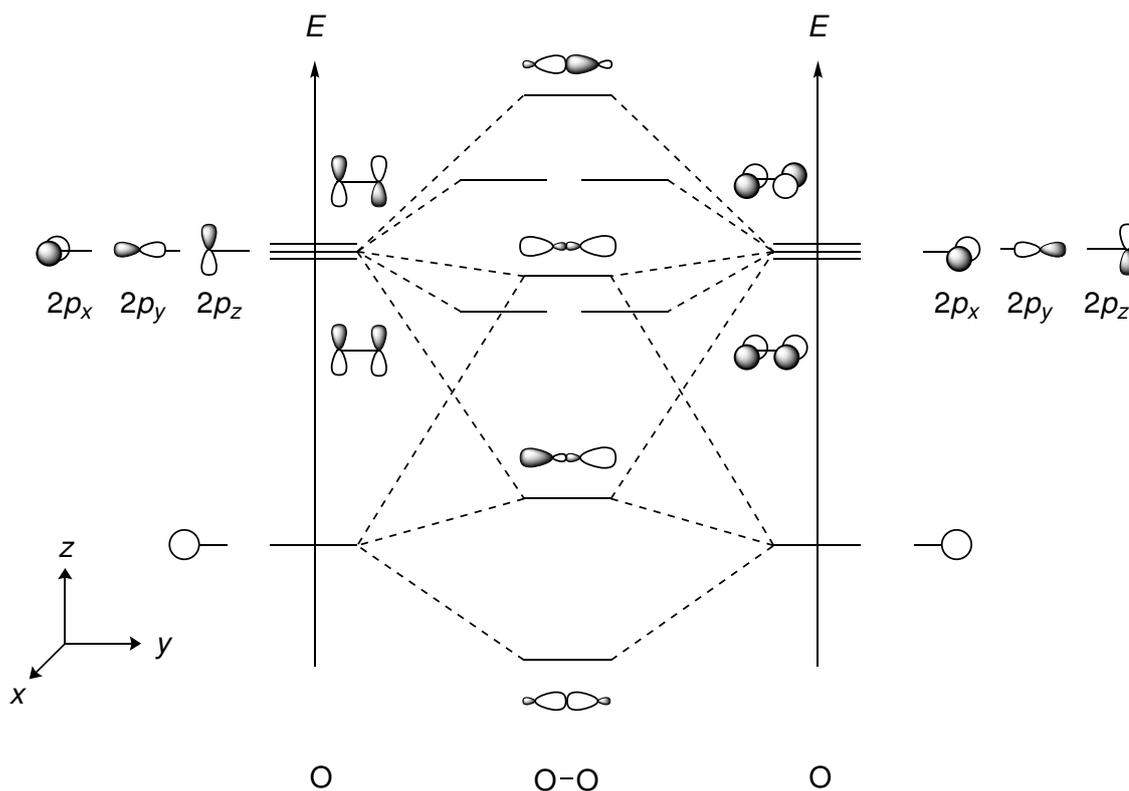
Pour chaque atome d'oxygène, trois orbitales sont donc à prendre en compte :



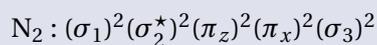
- Interactions à considérer :

- * Entre 2 OA p : $2p_{x,A} \leftrightarrow 2p_{x,B}$
- * Entre 2 OA p : $2p_{y,A} \leftrightarrow 2p_{y,B}$; $2p_{z,A} \leftrightarrow 2p_{z,B}$
- * Entre 4 OA ($2s$ et $2p$) : $\{2s_A + 2p_{y,A}\} \leftrightarrow \{2s_B + 2p_{y,B}\}$

- Construction du diagramme :



- Configuration électronique de N_2 à l'état fondamental :



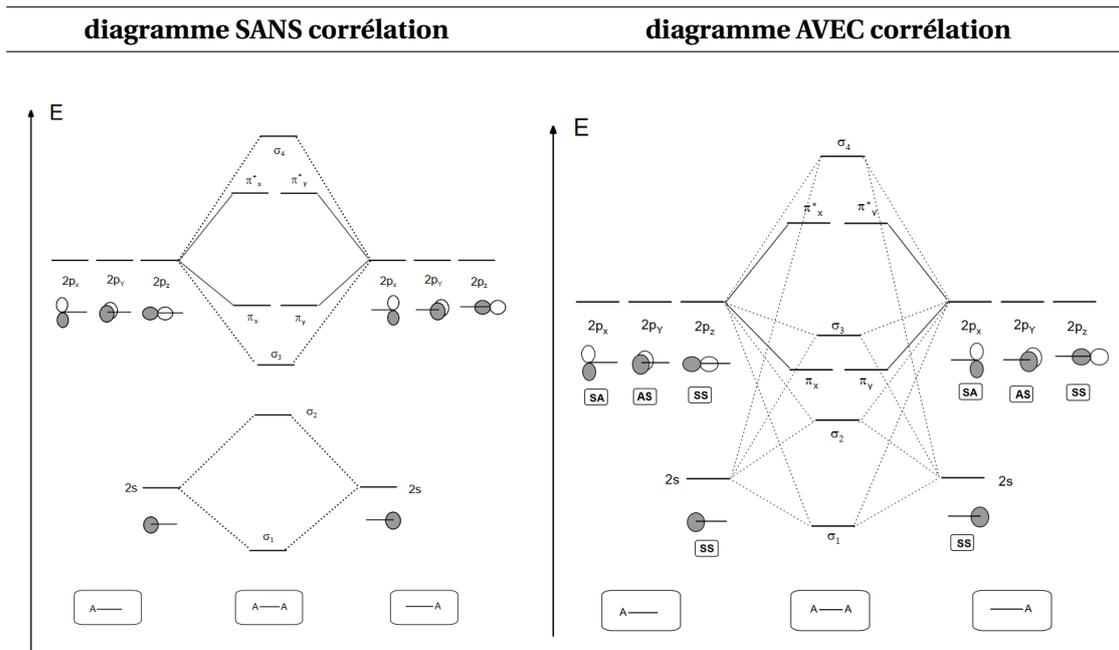
- Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :

$$i_\ell = \frac{n - n^*}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS car au sein de celui-ci, la liaison est tripe (*ie.* de multiplicité 3).

Aucun électron célibataire (quelque soit la théorie employée) : N_2 est diamagnétique.

En comparant des diagramme d'OM avec et sans prise en compte de l'interaction s/p , on remarque que l'ordre énergétique des OM n'est pas le même : l'orbitale σ_3 a changé de position par rapport aux orbitales π liantes.



II.2 Molécules de type AB

On s'intéresse dans cette partie à la construction de diagrammes d'OM de molécule diatomique de type AB, c'est-à-dire de molécule hétéronucléaires. Le principe reste strictement le même, mais le seul changement concernera la position relative des orbitales atomiques qui n'ont, de fait, pas la même énergie.

Propriété : lien entre χ et l'énergie des OA

Plus un atome est **électronégatif** et plus ses orbitales atomiques sont **basses en énergie**.

II.2.a Cas de HeH⁺

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :

He : (1s)²

H : (1s)¹

OA de valence : la 1s pour chaque atome.

Pour chaque atome d'oxygène, trois orbitales sont donc à prendre en compte :

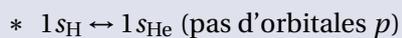
1s_H



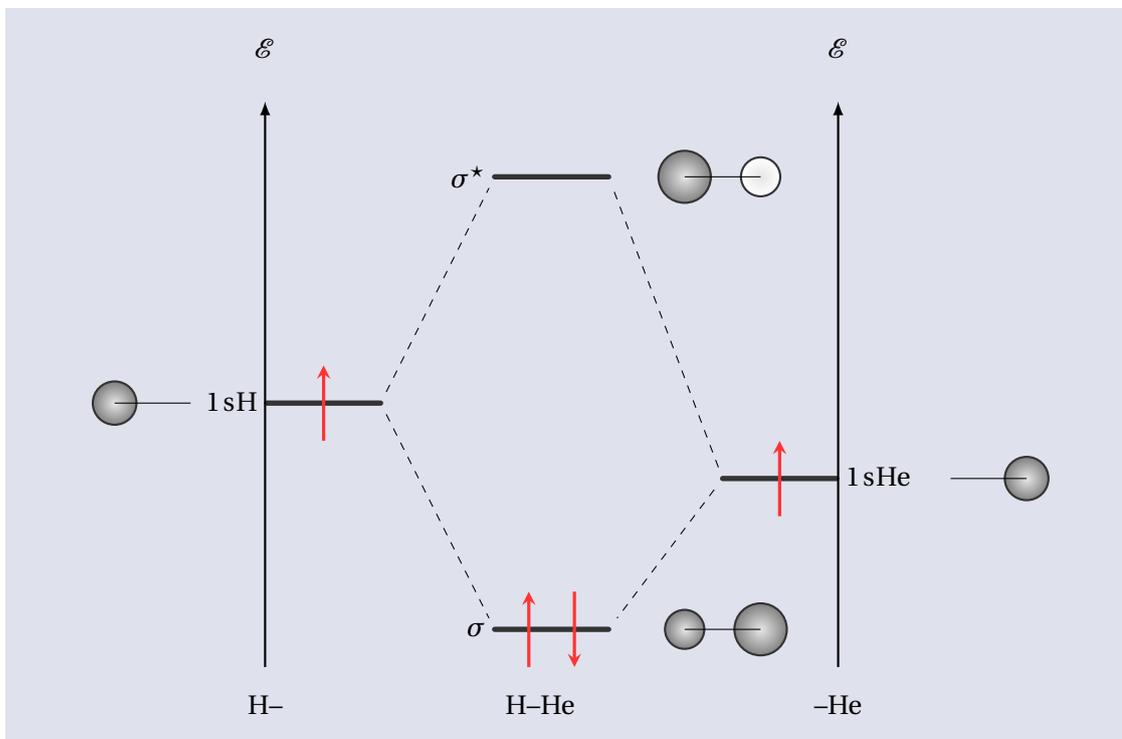
1s_{He}



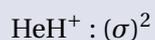
- Interactions à considérer :



- Construction du diagramme :



- Configuration électronique de HeH⁺ à l'état fondamental :



- Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :

$$i_{\ell} = \frac{n - n^*}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS au sein duquel la liaison HeH est simple (*ie.* de multiplicité 1).

II.2.b Cas de CO

Les énergies des OA de valence du carbone valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{C}) = -16,6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{C}) = -11,3 \text{ eV}$$

Les énergies des OA de valence de l'oxygène valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{O}) = -28,7 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$$

- Étude de l'écart énergétique s-p :

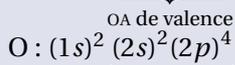
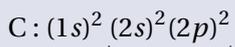
Calcul des $\Delta\mathcal{E}$:

$$\Delta\mathcal{E}_1 = |\mathcal{E}_{2s}(\text{C}) - \mathcal{E}_{2p}(\text{O})| = -3 \text{ eV.}$$

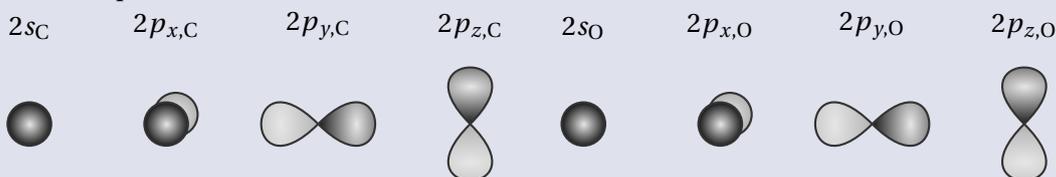
$$\Delta\mathcal{E}_2 = |\mathcal{E}_{2s}(\text{O}) - \mathcal{E}_{2p}(\text{C})| = -3 \text{ eV.}$$

$\Delta\mathcal{E} < 10 \text{ eV}$: l'interaction doit être prise en compte entre les OA 2s et 2p.

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :



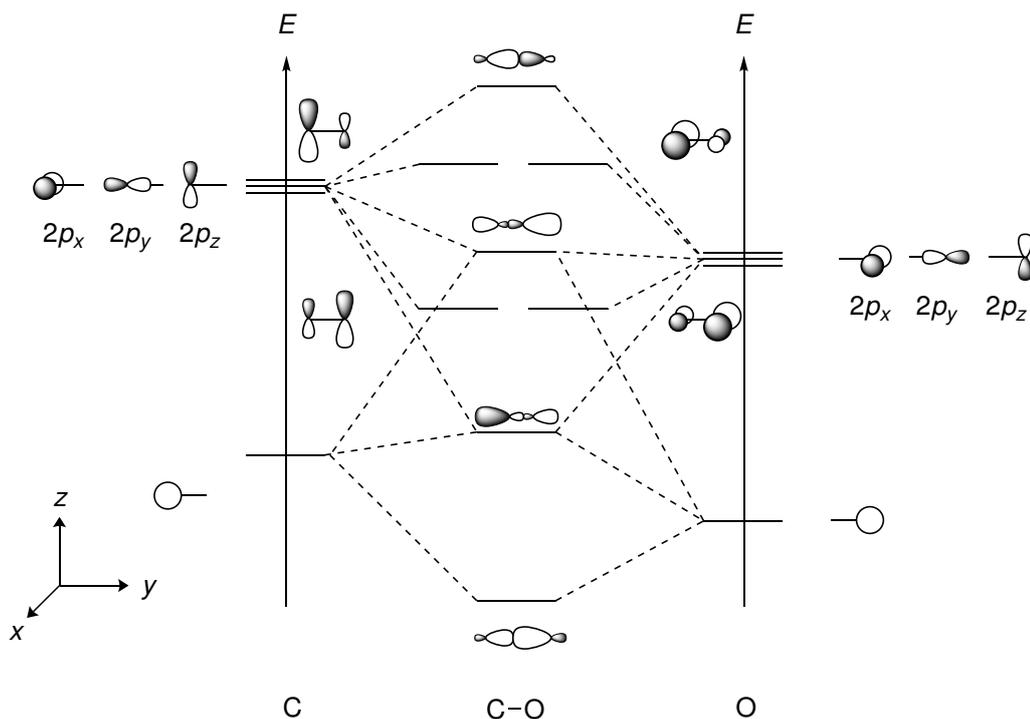
Pour chaque atome :



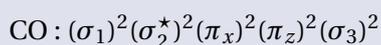
- Interactions à considérer :

- Interaction à 2 OA : $2p_{x,\text{C}} \leftrightarrow 2p_{x,\text{O}}$
- Interaction à 2 OA : $2p_{z,\text{C}} \leftrightarrow 2p_{z,\text{O}}$
- Interaction à 4 OA : $\{2s_{\text{C}} + 2p_{y,\text{C}}\} \leftrightarrow \{2s_{\text{O}} + 2p_{y,\text{O}}\}$

- Construction du diagramme :



- Configuration électronique de CO à l'état fondamental :



- Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :

$$i_\ell = \frac{8-2}{2} = 3$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS le plus représentatif au sein duquel la liaison CO est triple (*ie.* de multiplicité 3).

III. Méthode des fragments

III.1 Principe

L'établissement des diagrammes d'OM des molécules diatomiques permet d'expliquer certaines **propriétés** inexplicables par la théorie de LEWIS. Comment étendre ces principes à la construction de diagrammes d'OM de molécules plus complexes ?

Les approximations de BORN-OPPENHEIMER et orbitalaire sont toujours valables : la molécule est donc scindée en parties fictives, appelées *fragments*, dont les interactions des OM aboutissent aux OM de la molécule.

Définition : fragment

Un *fragment* est un groupe fictif d'atomes qui possède un maximum d'**éléments de symétrie communs** avec la molécule complète.

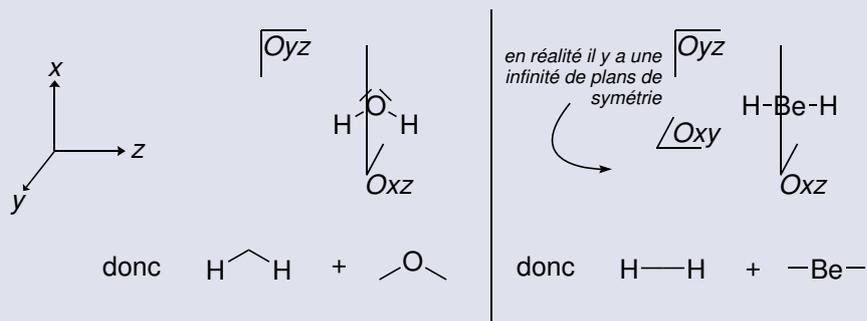
- | **Remarque** : dans certains cas, plusieurs fragments sont possibles.

Application 11 : fragmentation

➤ Après avoir identifié les plans de symétrie de la molécule d'eau, proposer une fragmentation cohérente de cette molécule.

➤ Même question pour BeH₂.

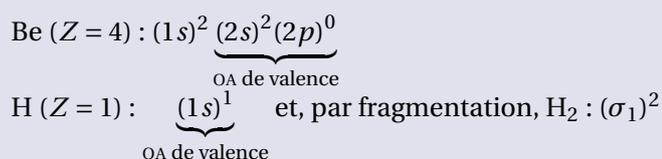
Réponse :



Les règles à l'œuvre dans la construction des OM d'une molécule diatomique sont toujours variables.

III.2 Construction du diagramme de BeH_2

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :



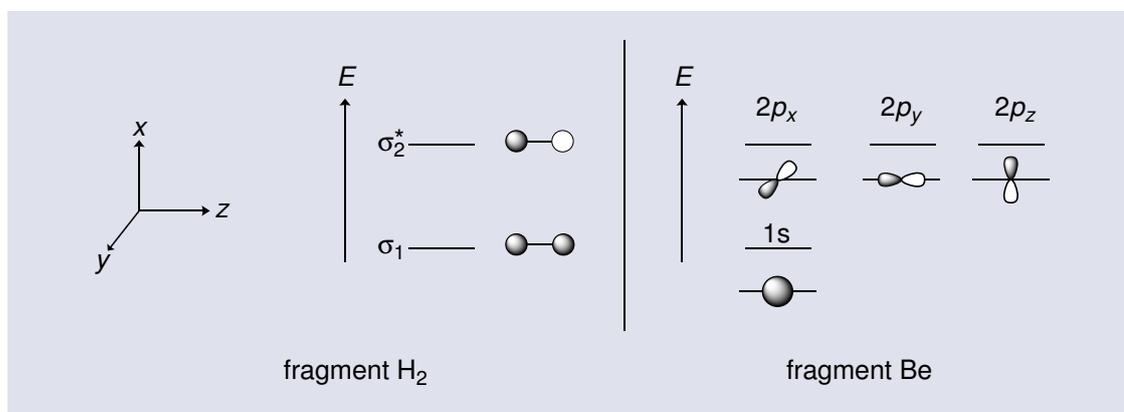
- Schéma de LEWIS et géométrie de BeH_2 :

Voir plus haut (appli 2).

- Fragmentation de BeH_2 :

Voir plus haut (appli 2).

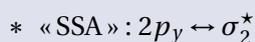
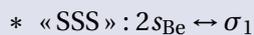
- Diagrammes d'OM des différents fragments :



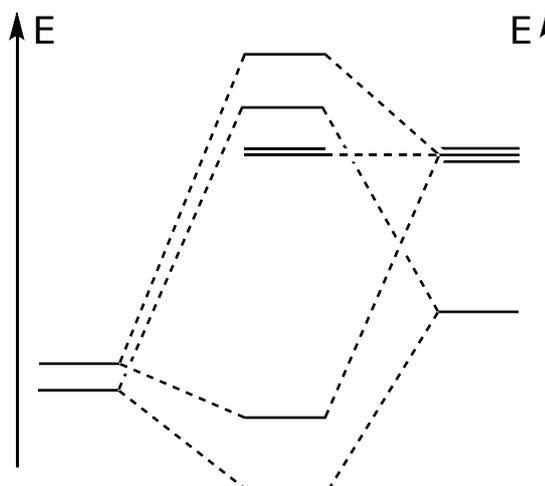
- Éléments de symétrie de BeH_2 :

	orbitales du fragment Be				orbitales du fragment H2	
plan	2s	2p _x	2p _y	2p _z	σ ₁	σ ₂ [*]
Oxy	S	S	S	A	S	S
Oyz	S	A	S	S	S	S
Oxz	S	S	A	S	S	A
bilan	SSS	SAS	SSA	ASS	SSS	SSA

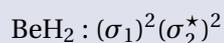
- Interactions à considérer :



- Diagramme d'OM de BeH₂ :



- Configuration électronique de BeH₂ à l'état fondamental :

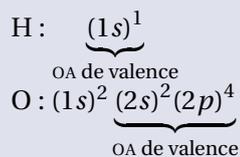


- Adéquation diagramme d'OM/schéma de LEWIS :

Deux OM liantes sont remplies : cela est cohérent avec les deux liaisons simples du schéma de LEWIS. Deux OM non liantes localisées sur le Be sont vides : cela est cohérent avec les deux lacunes électroniques du schéma de LEWIS.

III.3 Construction du diagramme de H₂O

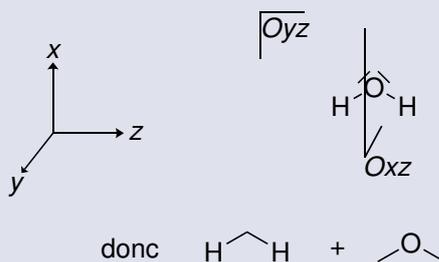
- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :



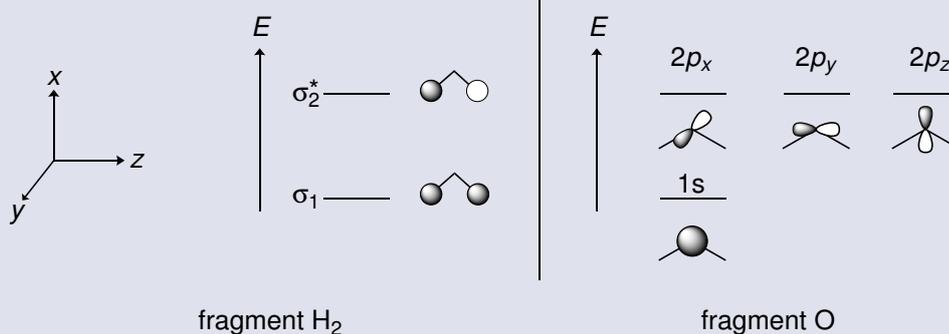
- Schéma de LEWIS et géométrie de H_2O :



- Fragmentation de H_2O :



- Diagrammes d'OM des différents fragments :



- Éléments de symétrie de H_2O :

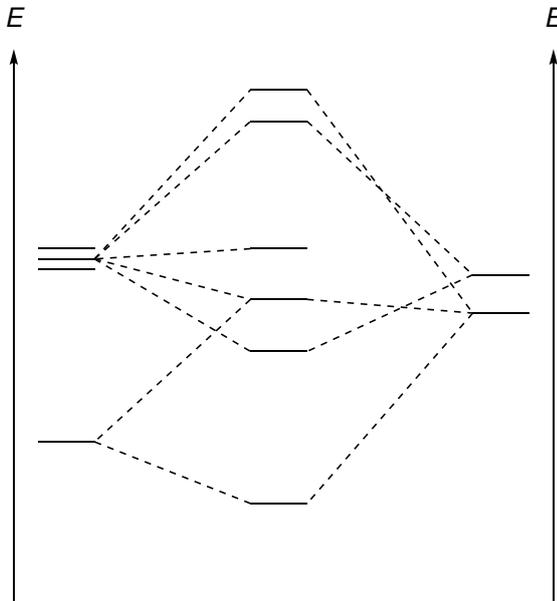
plan	orbitales du fragment O				orbitales du fragment H_2	
	$2s_O$	$2p_{x,O}$	$2p_{y,O}$	$2p_{z,O}$	σ_1	σ_2^*
Oxy	n'est pas plan de symétrie					
Oyz	S	A	S	S	S	S
Oxz	S	S	A	S	S	A
bilan	SS	AS	SA	SS	SS	SA

- Interactions à considérer :

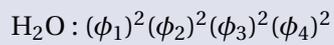
* «SS» : $\{2s_{\text{O}} + 2p_{z,\text{O}}\} \leftrightarrow \sigma_1$

* «SA» : $2p_{y,\text{O}} \leftrightarrow \sigma_2^*$

- *Diagramme d'OM de H₂O :*



- *Configuration électronique de H₂O à l'état fondamental :*



- *Adéquation diagramme d'OM/schéma de LEWIS :*

OM liantes (ϕ_1 et ϕ_2 peuplées : elles décrivent les liaisons O–H.

OM non liantes ϕ_3 et ϕ_4 peuplées : cohérent avec la présence des doublets non liants.

Méthodes

Méthode 3 : construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires

1. Représenter la molécule dans un repère orthonormé.
2. Recenser les OA de valence qui participent à la molécule. *Les électrons de cœur étant dans les OA de plus faible rayon, le recouvrement est quasi-nul.*
3. Établir les OA qui peuvent interagir en respectant :
 - le critère de recouvrement (au besoin, établir les symétries).
 - le critère énergétique ($\Delta\mathcal{E} < 10$ eV).
 - identifier la nature du recouvrement (axial σ ou latéral π).
4. Construire le diagramme énergétique :
 - en plaçant de part et d'autre du diagramme la position énergétique des orbitales. **Plus l'électronégativité est élevée et plus les OA de valence sont basses en énergie.**
 - en plaçant les OA qui n'interagissent pas à la même énergie dans la molécule que dans l'atome.
5. Vérifier que $n_{OA} = n_{OM}$.
6. Identifier la nature des OM : liante, antiliante, non liante ainsi que σ ou π .
7. Représenter les OM : la contribution d'une OA d'un atome est d'autant plus grande que l'OM est énergétiquement proche de cet atome.
8. Compléter le diagramme d'OM avec le nombre d'électrons de valence total.
9. Dédire du diagramme d'éventuelles propriétés : indice de liaison, caractère paramagnétique ou diamagnétique, propriétés nucléophiles ou électrophiles, etc.

Méthode 4 : déterminer quelles OA interagissent

1. Dessiner la molécule avec un repère **orienté**.
2. Lister les **éléments de symétrie** de la molécule.
3. Dresser un tableau content toutes les OA à prendre en compte et les plans de symétrie de la molécule.
4. Dans chaque case, indiquer si l'OM est **symétrique** (S) ou **antisymétrique** (A) par rapport au plan de symétrie considéré.
5. Les OA ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie interagissent ensemble.

SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Qu'est-ce que la méthode CLOA?
- ☞ Quelles sont les orbitales atomiques retenues pour former des orbitales moléculaires?
- ☞ Combien obtient-on d'orbitales moléculaires en combinant n orbitales atomiques?
- ☞ Définir une orbitale liante. Définir une orbitale antiliante.
- ☞ Définir une orbitale de type σ et une orbitale de type π .
- ☞ Définir l'indice de liaison d'une molécule diatomique.
- ☞ Définir une molécule diamagnétique et une molécule paramagnétique.
- ☞ Énoncer les deux critères d'interactions de deux orbitales atomiques.
- ☞ Définir un diagramme corrélé. Définir un diagramme non corrélé.
- ☞ Comment évolue l'énergie des orbitales avec l'électronégativité?
- ☞ Définir un fragment.

Démonstrations et applications

- ⚡ Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène H_2 : choix des OA à prendre en compte, représentation de ces OA, diagramme d'OM complet, indice de liaison.
- ⚡ Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène O_2 : choix des OA à prendre en compte, représentation de ces OA, diagramme d'OM complet, indice de liaison.
- ⚡ Diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule AB fourni : idem sans la construction, mais interprétation du diagramme, représentation éventuellement des traits de construction.
- ⚡ Méthode des fragments : présentation générale de la méthode, fragmentation d'une molécule simple, établissement du diagramme d'OM par justification des symétries.
Exemples de molécules simples sur AH_2 linéaire.

Chapitre Q3

PRÉVISION DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIDE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

Introduction

Les diagrammes d'orbitales moléculaires sont utilisés pour comprendre les propriétés des molécules diatomiques. Leur utilisation peut-être étendue aux **molécules polyatomiques** et dans des cas simples peuvent être construits « à la main ».

En 1952 (récemment donc!), le chimiste japonais FUKUI développe une théorie permettant d'utiliser ces diagrammes d'OM pour prévoir la réactivité de certains composés. Cette théorie, dite des orbitales frontalières, lui vaut d'être lauréat du prix NOBEL de chimie en 1981 avec HOFFMANN pour leurs théories, développées indépendamment sur les mécanismes des réactions chimiques.

I. Aspects cinétiques et thermodynamiques d'une réaction chimique

Une transformation chimique est parfois (même souvent) effectuée en plusieurs étapes. Ces étapes permettent d'expliquer à l'échelle microscopique le chemin que prennent les réactifs pour donner les produits.

Définition : acte élémentaire

On appelle **acte élémentaire** une réaction qui se déroule en **une seule étape** décrivant ce qui se passe à l'échelle microscopique.

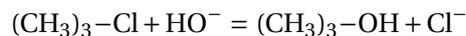
🗨 **Remarque** : Le nombre d'entités chimiques réactives impliquées dans un acte élémentaire est appelé **molécularité**. Les collisions à plus de deux partenaires étant peu probables, la molécularité est égale à 1 ou 2, rarement 3.

Dans le cas d'une réaction complexe, plusieurs actes élémentaires se suivent pour passer des réactifs aux produits. La succession de ces actes élémentaires est appelée mécanisme réactionnel.

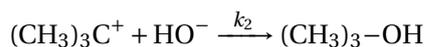
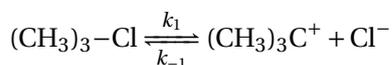
Définition : mécanisme réactionnel

Un **mécanisme réactionnel** est une succession d'actes élémentaires qui décrit la transformation des réactifs en produits.

Exemple : La réaction de substitution nucléophile entre le chlorure de tertibutyle et les ions hydroxydes, d'équation :



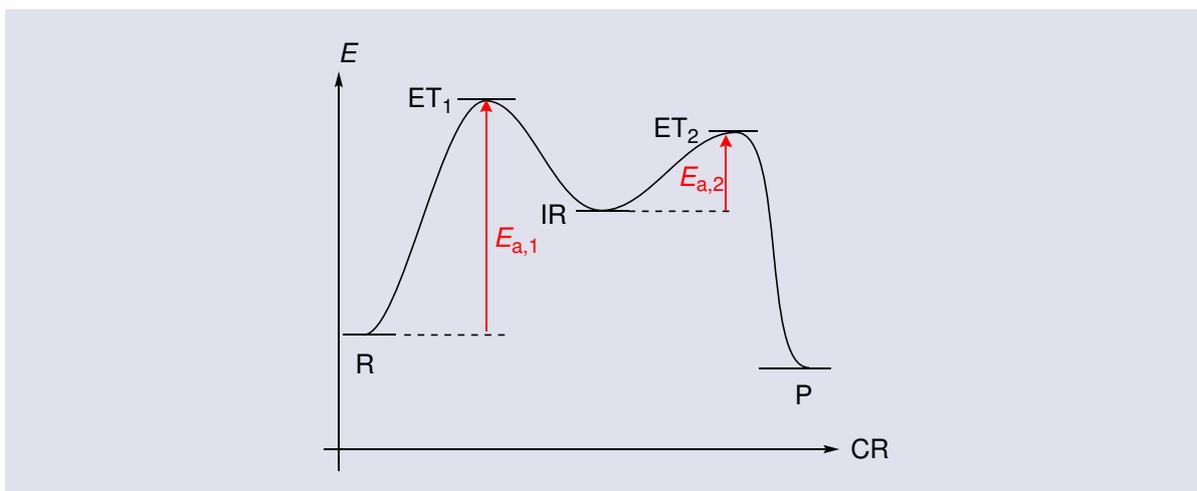
est décrite par le mécanisme réactionnel suivant :



I.1 Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel (révisions de PCSI)

I.1.a Représentation du profil énergétique d'un mécanisme réactionnel

Une réaction peut être décrite d'un point de vue énergétique par un graphique simple (voire simpliste) appelé **profil réactionnel**. Celui-ci décrit les différentes étapes du point de vue de leur énergie d'activation.



CR	coordonnée de réaction (paramètres géométriques qui varient au cours de la réaction)
\mathcal{E}_p	énergie potentielle en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ET	état de transition : état haut en énergie où les liaisons ne sont ni rompues, ni formées (entre-deux)
R	réactifs
P	produits
IR	intermédiaires réactionnels (espèce intermédiaire créée au cours d'une étape et consommée au cours d'une autre)
\mathcal{E}_a	énergie d'activation (énergie à fournir, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pour que la réaction se déroule)

Important

Ne **jamais** dire que la coordonnée réactionnelle « peut par exemple être le *temps* »

Quelques conclusions peuvent alors être tirées du profil réactionnel :

- **Nombre d'actes élémentaires** : 2 actes élémentaires
- **Facilité des étapes** : $\mathcal{E}_{a,1} > \mathcal{E}_{a,2}$ donc $k_1 < k_2$ (ARRHÉNIUS)
- **Caractère thermique** : $\mathcal{E}(\text{P}) < \mathcal{E}(\text{R})$ donc produits plus stables (\Rightarrow exothermique).

I.1.b Postulat de Hammond

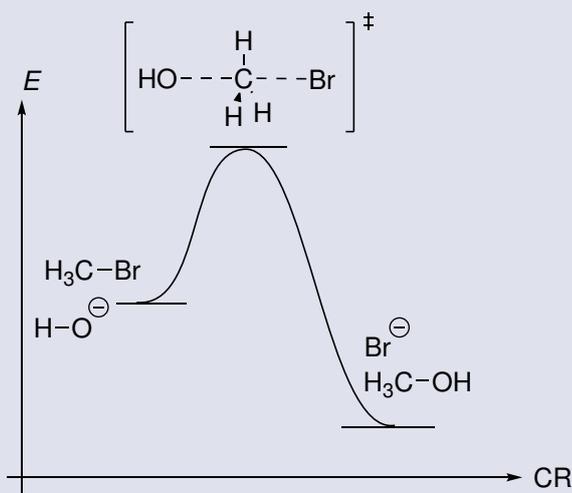
Il n'est pas possible d'isoler un complexe activé. Sa durée de vie est de l'ordre de la femtoseconde. Sa structure ne peut qu'être postulée à l'aide du postulat de HAMMOND.

Théorème : postulat de Hammond

Sur un chemin réactionnel, **deux états successifs** qui sont **énergétiquement proches** sont **structurellement proches** et *vice-versa*.

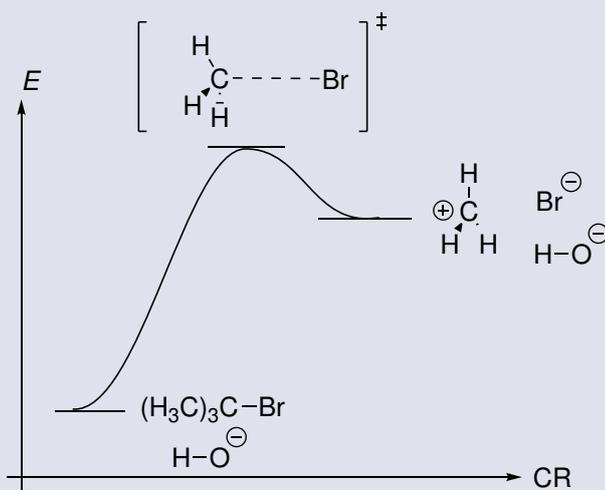
Si le système initial est plus haut en énergie que le système final, l'état de transition est dit **précoce**. Le complexe activé est alors de **structure proche de celle des réactifs**.

Exemple :



Si le système initial est plus bas en énergie que le système final, l'état de transition est dit **tardif**. Le complexe activé est alors de **structure proche de celle des produits**.

Exemple :



Conséquence : comparaison de deux chemins réactionnels

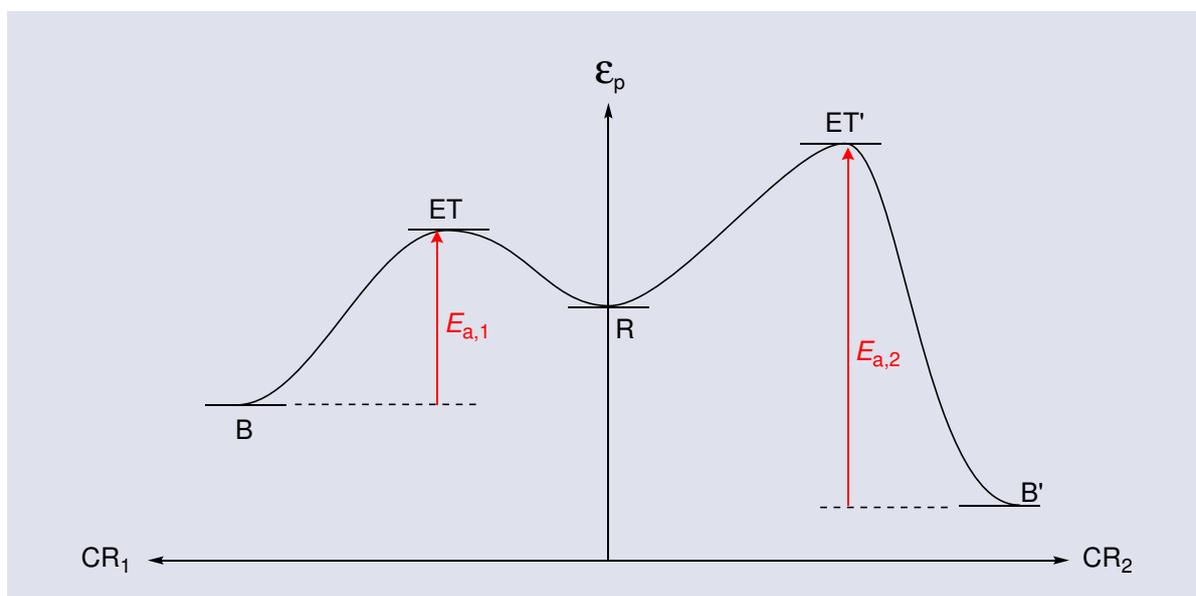
La réaction la plus rapide étant celle dont l'état de transition est le plus **bas en énergie**. Pour déterminer l'état de transition le plus bas en énergie, il faut comparer la **stabilité des espèces les plus proches en énergie de l'état de transition** (réactif ou produit).

I.2 Compétition contrôle cinétique/contrôle thermodynamique

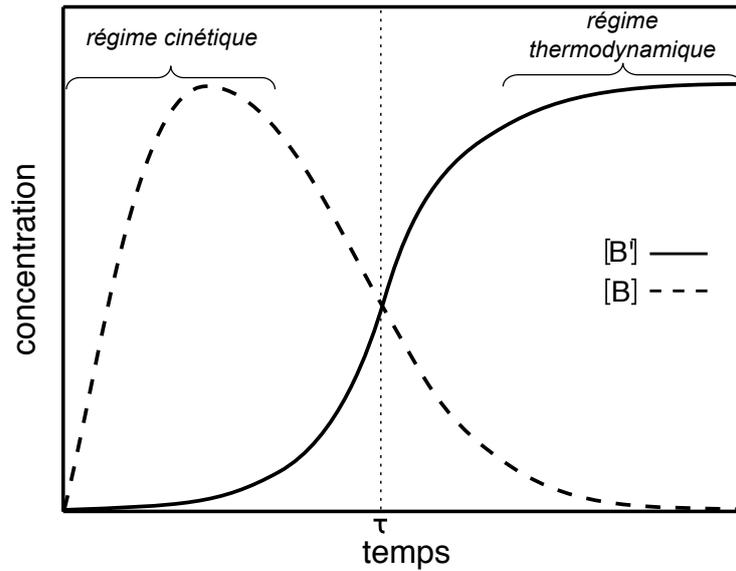
Considérons deux réactions compétitives :



Supposons que le produit B est formé plus rapidement que B' mais soit moins stable que B'. Sur un profil réactionnel, cela se traduit de cette façon :



Comment optimiser le processus de manière à n'obtenir qu'un de ces composés?



- $t \ll \tau$: B est **majoritaire**, il se forme plus vite. **B est le produit cinétique.**
- $t \gg \tau$: B' est **majoritaire**, il est plus stable. **B' est le produit thermodynamique.**

	produit obtenu sous contrôle cinétique	produit obtenu sous contrôle thermodynamique
caractérisation	produit obtenu rapidement \mathcal{E}_a la plus basse	produit obtenu lentement le plus stable \mathcal{E} la plus basse
facteurs	température faible durée courte	température haute durée longue

Il faut garder à l'esprit que dans 95 % des cas, le produit cinétique est le même que le produit thermodynamique.

II. Interprétation du contrôle cinétique

Comment interpréter le chemin réactionnel et la structure du complexe activé en termes d'interactions entre les molécules?

II.1 Contrôle orbitalaire

On se place dans le cadre où ce sont les interactions entre les réactifs qui vont expliquer la formation du produit. On dit alors que l'on se place dans le cas d'un état de transition précoce. C'est-à-dire que le complexe activé a une structure proche des réactifs.

On recherche donc les interactions les plus favorables entre les réactifs, ce qui expliquera la formation préférentielle d'un des produits. Une des façons de décrire ces interactions est de **considérer l'interaction des orbitales moléculaires de chacun des réactifs**.

II.1.a Théorème de Fukui

Dans un diagramme d'orbitales moléculaires, on distingue les OM occupées et des OM vacantes.

Définition : orbitales frontalières

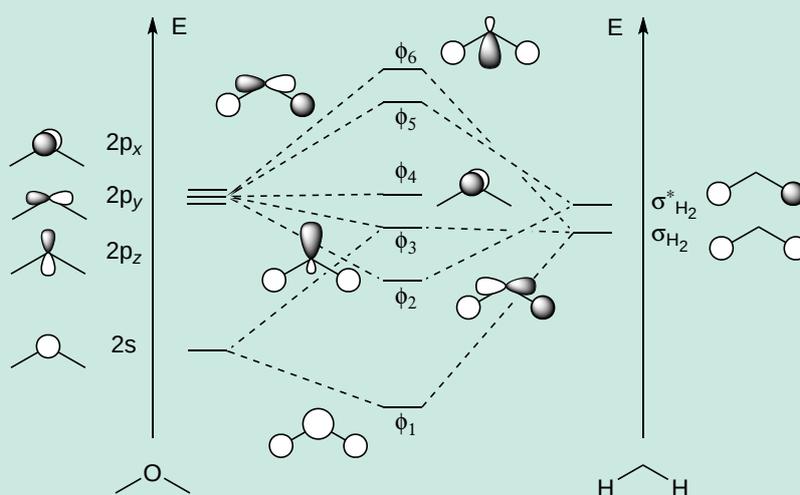
- L'orbitale moléculaire **occupée de plus haute énergie** est appelée orbitale **haute occupée (HO)**.
- L'orbitale moléculaire **vide de plus basse énergie** est appelée orbitale **basse vacante (BV)**.

Ces deux orbitales moléculaires sont appelées **orbitales frontalières**.

🗨 **Remarque** : il est possible d'entendre parler également d'HOMO et de LUMO qui signifient respectivement *highest occupied molecular orbital* et *lowest unoccupied molecular orbital* en anglais.

📄 Application 12 : orbitales frontalières de l'eau

On donne ci-après le diagramme d'orbitales moléculaires de l'eau H_2O .



🔗 En déduire les orbitales frontalières de l'eau.

Réponse : H₂O : 8 électrons de valence.

Configuration électronique H₂O : $(\phi_1)^2(\phi_2)^2(\phi_3)^2(\phi_4)^2(\phi_5)^0$
HO BV

Lorsque deux molécules A et B se rapprochent, leurs OM interagissent. En toute rigueur, il faut tenir compte de l'interaction entre chaque OM et A et chaque OM de B. Cela devient rapidement très complexe.

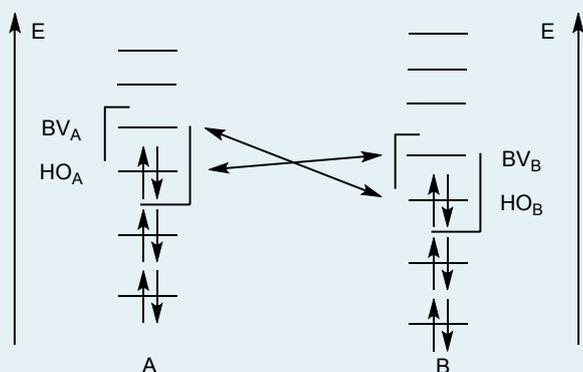
Trois catégories d'interactions peuvent être observées :

	interaction à 0 électrons	interaction à 2 électrons	interaction à 4 électrons
diagramme énergétique résultant			
conclusion	diagramme vide donc aucune stabilisation	OM _A → OM stabilisation	déstabilisation

Pour étudier la réactivité des deux réactifs, il faut donc s'intéresser à l'**interaction à deux électrons**, qui sont des interactions **stabilisantes**. Cependant, il reste beaucoup d'interactions à considérer, d'où une approximation proposée par le chimiste japonais FUKUI.

Propriété : approximation des orbitales frontalières - théorème de Fukui

L'étude de la réactivité entre deux molécules A et B peut être réduite à l'étude des interactions entre la **HO de A** et la **BV de B** et *vice-versa* (BV_A/HO_B).



Cette hypothèse est très performante car elle prévoit des résultats en accord avec l'expérience dans un grand nombre de cas, malgré les fortes simplifications effectuées.

En supposant que l'interaction entre orbitales frontalières suffit à prévoir la réactivité, le problème initial (interactions entre n_A OM de A et n_B OM de B) est maintenant réduit à l'interaction entre 4 OM (HO et BV de A, et HO et BV de B), soit 4 interactions.

II.1.b Facteurs influençant l'interaction

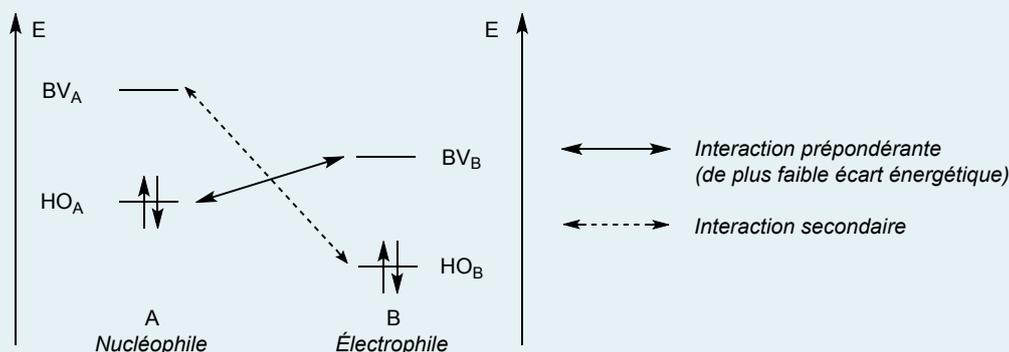
Propriété

La **stabilisation est maximale** si les niveaux d'énergie de la HO de A et de la BV de B sont **proches**, *ie.* si l'écart $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{HO}}^{(A)} - \mathcal{E}_{\text{BV}}^{(B)}$ est **faible**.

La position relative des orbitales frontalières de A et de B permet de prévoir quelle espèce va jouer le rôle de nucléophile ou d'électrophile.

Propriété : nucléophile et électrophile

Lors d'une réaction, l'espèce **nucléophile** est celle qui a la **HO la plus élevée en énergie**, et l'espèce **électrophile** est celle qui a la **BV la plus basse**.

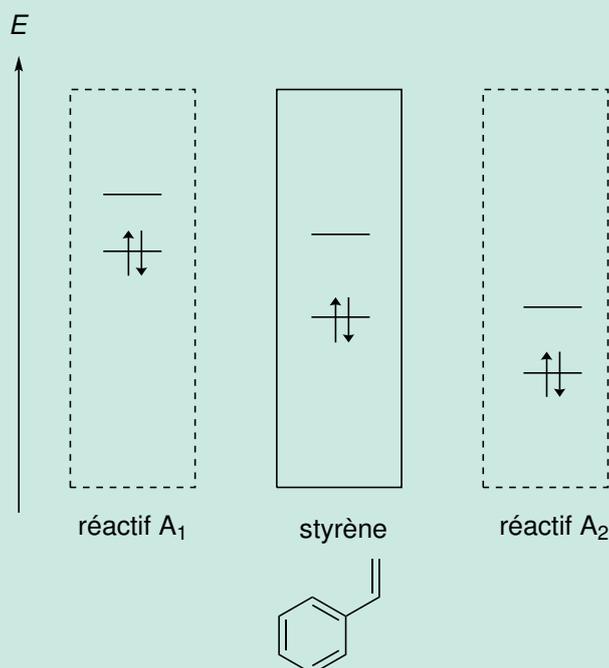


L'interaction à prendre en compte est celle de différence d'énergie $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{BV}}$ la plus faible.

Les HO sont souvent plus basses en énergie que les BV. Ainsi, en fonction du réactif considéré, un substrat peut se comporter comme un nucléophile ou comme un électrophile, selon la position relative des orbitales frontalières.

Application 13 : styrène

➤ Prévoir le comportement du styrène avec les réactifs A₁ et A₂.



Réponse :

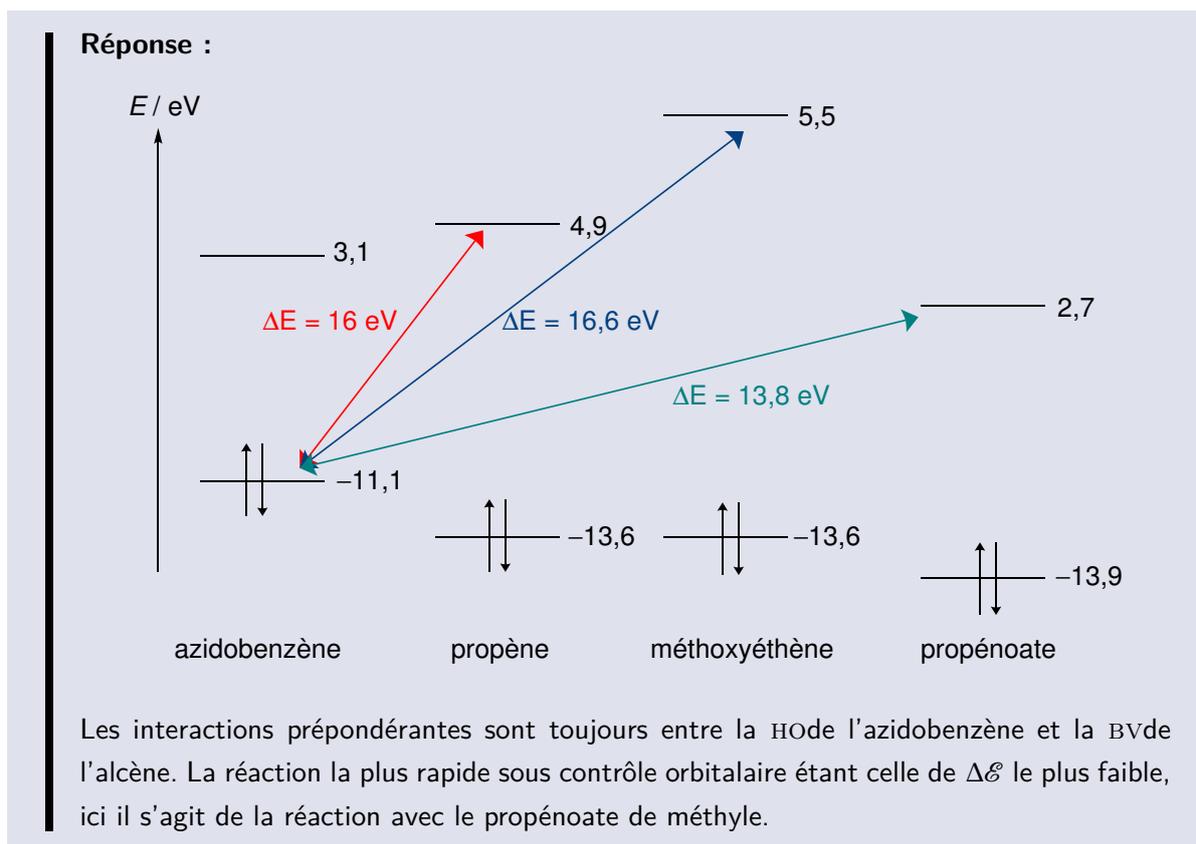
- **Styrène + A₁** : interaction prépondérante ($\Delta\mathcal{E}$ le plus faible) entre HO(A₁) et BV(styrène) donc A₁ est nucléophile et le styrène est électrophile.
- **Styrène + A₂** : interaction prépondérante ($\Delta\mathcal{E}$ le plus faible) entre BV(A₁) et HO(styrène) donc A₂ est électrophile et le styrène est nucléophile.

Application 14 : azidobenzène

L'azidobenzène est mis en présence d'un mélange de trois alcènes dans les mêmes concentrations : propène, méthoxyéthène et propénoate de méthyle. On donne ci-dessous les énergies des OF de ces composés :

molécule	azidobenzène	propène	méthoxyéthène	propénoate de méthyle
\mathcal{E}_{HO} eV	-11,1	-13,6	-13,6	-13,9
\mathcal{E}_{BV} eV	3,1	4,9	5,5	2,7

➤ Identifier le caractère électrophile ou nucléophile du substrat et du réactif alcène. Préciser avec quel réactif la réaction est la plus rapide.

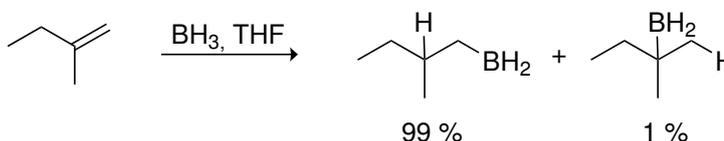


II.2 Autres descriptions

Dans certaines situations, la description par interactions orbitalaires ne permet pas d'expliquer les produits formés. C'est le cas notamment lorsque :

- les réactifs présentent des OM qui ne peuvent interagir car présentant un recouvrement trop faible (OM trop contractées, cas des atomes de petites taille, ...). On parle alors de réaction sous **contrôle de charge**. Le caractère nucléophile (ou électrophile) d'un atome sera d'autant plus marqué que la charge négative (ou positive) sera importante.
- s'il existe des groupes trop volumineux qui forcent la géométrie d'approche des réactifs. On parle alors de **contrôle stérique**.

Exemple :



III. Interprétation orbitalaire de quelques réactions connues

III.1 Cas de la substitution nucléophile d'ordre 2

La théorie des orbitales frontalières permet de prévoir la géométrie d'approche entre deux molécules qui réagissent sous contrôle orbitalaire.

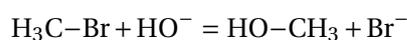
Propriété

Si plusieurs approches entre les réactifs sont possibles, la plus favorable est celle qui maximise le recouvrement entre la **HO du nucléophile** et la **BV de l'électrophile**.

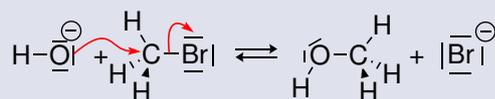
Conséquence

Si le **recouvrement** entre les orbitales frontalières **est nul**, la réaction **ne peut avoir lieu** (sous contrôle orbitalaire).

- *Rappel du mécanisme de la S_N2 :*



Inversion de WALDEN : l'attaque nucléophile se fait à l'opposé de la liaison C-nucléofuge.

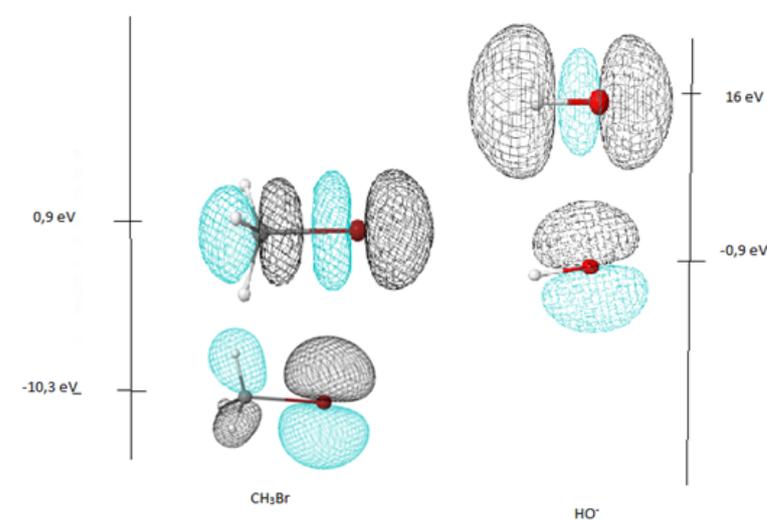


- *Orbitales frontalières impliquées :*

HODE HO⁻ car c'est le **nucléophile**.

BVde H₃CBr car c'est l'**électrophile**.

- *Diagramme des orbitales frontalières :*



$$|\Delta\mathcal{E}_1| = \left| \mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{Br}}^{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{HO}^-}^{\text{BV}} \right| = 26,3 \text{ eV}$$

$$|\Delta\mathcal{E}_2| = \left| \mathcal{E}_{\text{HO}^-}^{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{Br}}^{\text{BV}} \right| = 1,8 \text{ eV}$$

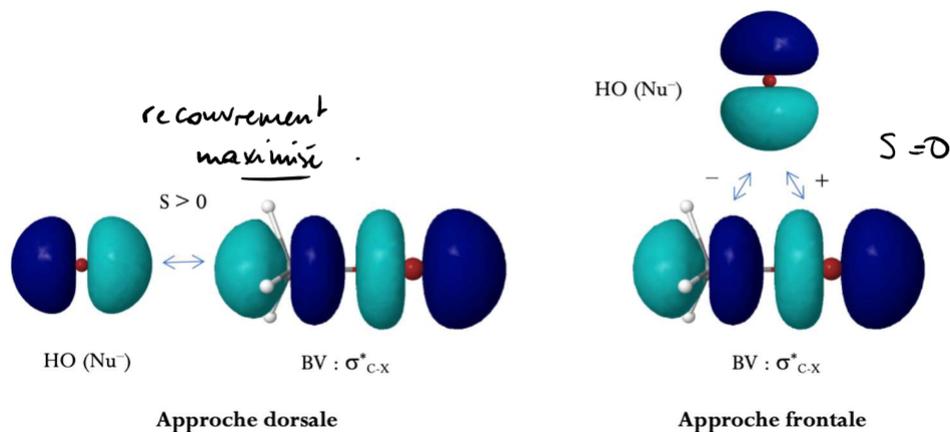
$|\Delta\mathcal{E}_1| > |\Delta\mathcal{E}_2|$: l'interaction entre la HO de HO^- et la BV de CH_3Br est donc bien celle qu'il faut prendre en compte.

- Justification de la stéréospécificité :

Définition : stéréospécificité (rappel)

Une réaction est dite *stéréospécifique* si la **configuration** des réactifs **induit** celle des produits.

Les différentes approches possibles du nucléophile peuvent se résumer à deux cas limites : celui de l'approche **frontale** et celui de l'approche **dorsale**.



C'est donc bien l'attaque dorsale qui permet le meilleur recouvrement.

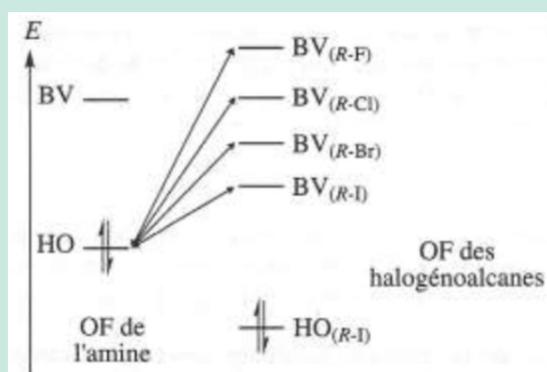
Application 15 : substitution nucléophile et halogène utilisé

On s'intéresse à la réaction de S_N2 entre une amine et un halogénoalcane R-X.

- Données sur les composés halogénés :

liaison C-X	χ_X	μ_{C-X} / D	polarisabilité / $m^3 \cdot 10^{30}$
C-F	4,0	1,41	0,62
C-Cl	,0	1,41	0,62
C-Br	2,8	1,38	3,63
C-I	2,5	1,19	5,65

- Orbitales frontalières des halogénoalcanes :



À partir de ces données, proposer plusieurs pistes pour expliquer que la vitesse de réaction d'un nucléophile sur un dérivé halogéné suit l'ordre suivant :



- Argument classique :**

Plus le nucléofuge est polarisable, plus la réaction est rapide (car la liaison C-nucléofuge est plus fragile).

- Argument orbitalaire :**

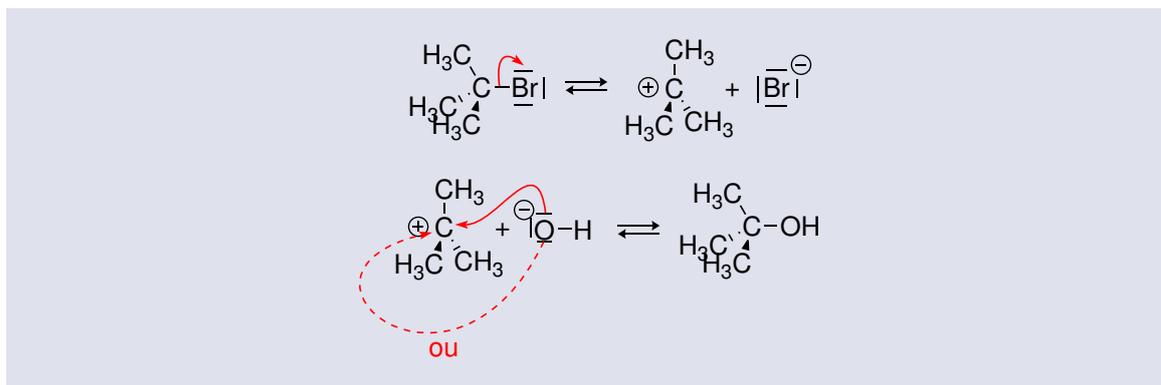
$$\mathcal{E}_{R-I}^{BV} < \mathcal{E}_{R-Br}^{BV} < \mathcal{E}_{R-Cl}^{BV} < \mathcal{E}_{R-F}^{BV}$$

Plus l'écart HO(nucléophile) – BV(R-X) est faible, plus la réaction est **facile**. Ceci est cohérent avec l'argument classique.

Remarque : dans le cas de la S_N1 , la BV du carbocation présente l'allure suivante



La probabilité d'attaque du nucléophile est donc identique de part et d'autre du plan du carbocation (lobes développés de façon identique). Il y a donc racémisation du mélange.



III.2 Cas de l'addition nucléophile sur un carbonyle

Dans cette partie, on s'intéresse au méthanal comme exemple de dérivé carbonylé.

On peut séparer les OM en deux parties :

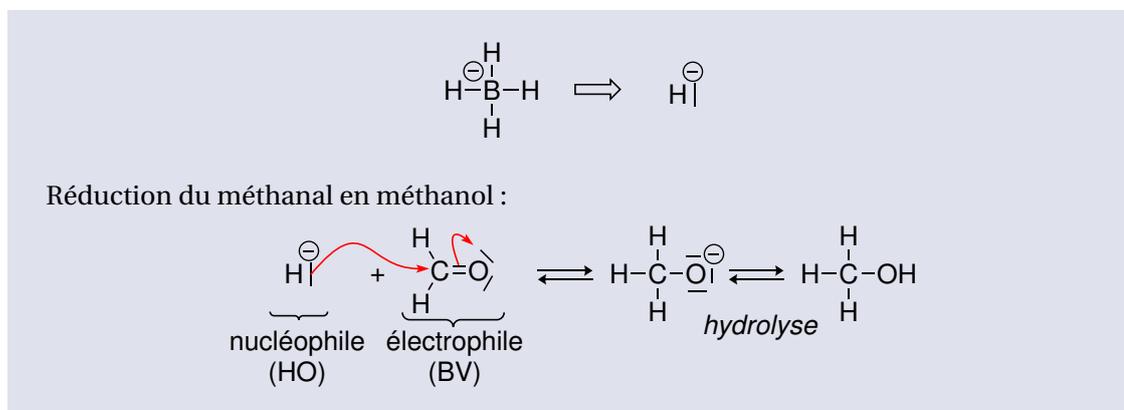
- Le système σ : construit avec les OA $1s_H$, $2s_C$, $2s_O$, $2p_{x,y}(H)$, et $2p_{x,y}(O)$.
- Le système π : construit avec les OA $2p_z(C)$ et $2p_z(O)$.

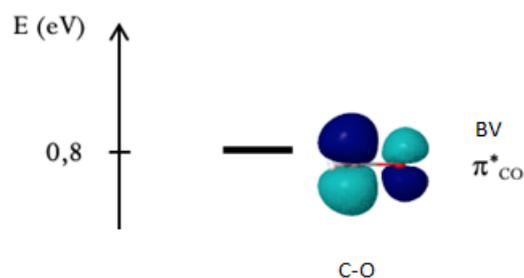
Les recouvrement π sont en général plus faibles que les recouvrement σ . Les OM σ sont plus basses en énergie que celles du système π et les OM σ^* sont plus hautes en énergie que celles du système π^* .

Important

Pour des systèmes insaturés (possédant des liaisons doubles), les orbitales frontalières sont les OM du système π .

- Site d'attaque d'un ion hydruure sur le méthanal :





Conclusion :

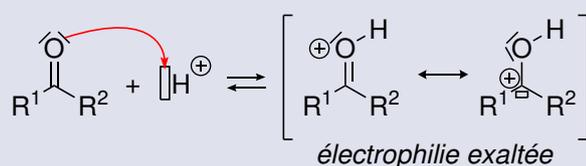
Le coefficient le plus gros dans l'OM BV du méthanal (système π uniquement) est sur le carbone. L'ion hydrure attaque donc le méthanal sur le carbone (OUF!).

Conclusion

Une fois les OF réactives identifiées, il faut regarder les atomes ayant les coefficients les plus importants sur chaque OF. La réaction se fait alors entre ces atomes : la régiosélectivité de la réaction (sous contrôle orbitalaire) est alors justifiée.

- *Assistance électrophile : exemple de l'acétalisation*

Lors de la première étape du mécanisme d'acétalisation (milieu acide), un proton vient activer la nucléophilie du carbone :



Cette exaltation de l'électrophilie peut également être expliquée par une interprétation orbitaire :

	CH₃-CHO	CH₃-CHOH⁺
BV	0,8 eV	-7,1 eV
HO	-10,7 eV	-19,2 eV
isodensité BV		

L'éthanal, dans cette réaction, joue le rôle d'électrophile. Il interagit donc *via* sa BV. L'ajout du proton permet de baisser l'énergie de la BV : l'écart $\Delta\mathcal{E}$ est donc plus faible avec le nucléophile, donc la réaction est **plus rapide**.

MÉTHODES

Méthode 5 : identifier l'électrophile et le nucléophile lors d'une réaction

1. Établir le diagramme d'OM des réactifs A et B.
2. Effectuer le remplissage de ces diagrammes et identifier la HO et la BV pour A et B.
3. Comparer les écarts énergétiques entre HO(A)-BV(B) et HO(B)-BV(A). L'interaction prépondérante est celle de plus petit écart énergétique $\Delta\mathcal{E}$.
4. Le réactif interagissant par sa HO est le nucléophile, celui réagissant par sa BV est l'électrophile.

→ exercices Q3.3, Q3.5

Méthode 6 : prévoir la géométrie d'approche entre deux réactifs

1. Identifier les orbitales frontalières (HO et BV) des réactifs mises en jeu dans la réaction et observer leurs représentations conventionnelles ou leurs surfaces d'isodensité.
2. Sur les réactifs, si plusieurs sites électrophiles/nucléophiles existent, la réaction a lieu sur l'atome possédant le **plus gros coefficient** sur l'orbitale frontalière concernée.
3. Si plusieurs approches sont possibles entre ces sites, l'approche privilégiée est celle qui **maximise** le recouvrement entre les OF.

→ exercice Q3.9

SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Définir un acte élémentaire (rappel de PCSI).
- ☞ Définir un mécanisme réactionnel (rappel de PCSI).
- ☞ Énoncer le postulat de HAMMOND (rappel de PCSI).
- ☞ Expliquer le lien entre la vitesse d'une réaction et la position de l'état de transition.
- ☞ Définir ce qu'est une orbitale frontalière et le nom des deux OF.
- ☞ Énoncer l'approximation des orbitales frontalières (ou théorème de FUKUI).
- ☞ Lien entre la proximité des OF des réactifs et de la stabilisation.
- ☞ Définir la nucléophilie et l'électrophilie d'un point de vue orbitalaire.
- ☞ Quelle est l'approche la plus favorable entre les réactifs dans une réaction sous contrôle orbitalaire?
- ☞ Que déduire d'un recouvrement nul entre les OF des réactifs?
- ☞ Définir la stéréospécificité (rappel de PCSI).
- ☞ Que dire des orbitales frontalières d'un système insaturé?

Démonstrations et applications

- ⚡ Profil réactionnel : détail de toutes les informations données par cette représentation, notamment les conclusions sur la réaction. Postulat de HAMMOND, comparaison de deux chemins réactionnels et vitesse de réaction.
- ⚡ Compétition des contrôles cinétique et thermodynamique : profils réactionnels, comparaison aux temps longs et aux temps courts, facteurs influençant un contrôle ou l'autre.
- ⚡ Théorème de FUKUI (ou approximation des orbitales frontalières) : énoncé, interprétation avec les orbitales des notions de nucléophilie et électrophilie, comportements relatifs d'un substrat selon le réactif.
- ⚡ Étude de la S_N2 : rappels du mécanisme (PCSI), orbitales impliquées, diagramme (seule la position relative des orbitales est attendue), justification de la stéréospécificité par des arguments orbitaux, vitesse de la réaction selon l'halogénoalcane utilisé.
- ⚡ Étude de l'addition d'un nucléophile sur le méthanal (ou autre carbonyle) : justification par des arguments orbitaux du site d'attaque d'un ion hydrure sur le méthanal et exemple de l'assistance électrophile par un proton.