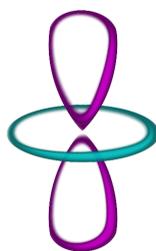




THEME 3



CHIMIE ORBITALAIRE



Chapitres du thème

Le modèle quantique de l'atome	1
Théorie des orbitales moléculaires	8
Vision orbitale des complexes	19

Le modèle quantique de l'atome

Mots-clés : équation de Schrödinger, fonction d'onde, ion hydrogénoïde, harmonique sphérique, orbitale atomique, rayon de Bohr, approximation de Born-Oppenheimer, approximation orbitale, approximation de Slater, charge effective, constante d'écran.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Atkins, *Physical Chemistry*, 8^e édition
- Cours de Chimie Théorique de Guillaume George, ENS de Lyon

Introduction

De nombreux outils présentés dans le Thème 1 - Architecture de la matière ne sont pas satisfaisant. Ils reposent en effet sur une vision classique de l'atome alors que de nombreuses expériences soulignent le caractère quantique des électrons le composant. Il est ainsi nécessaire d'utiliser le cadre de la mécanique quantique pour construire de manière satisfaisante les atomes et les molécules.

I - La fonction d'onde

Capacités exigibles (PC)

Interpréter $|\Psi|^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et le relier à la densité de charge.

A/ Equation de Schrödinger stationnaire

Définition – Il existe une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** qui décrit intégralement l'état quantique de l'électron.

Comme toute particule quantique, les électrons sont régis par l'équation de Schrödinger. Pour construire l'atome à partir d'un noyau et d'électrons, on considère l'équation de Schrödinger **stationnaire** :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + V \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

On reconnaît dans cette équation un premier terme correspondant à l'énergie cinétique de l'électron et un deuxième terme correspondant au potentiel dans lequel il est placé

On appelle **Hamiltonien** la fonction :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \quad (2)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3)$$

et sa résolution revient à déterminer les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur \hat{H} .

B/ Interprétation de la fonction d'onde

La fonction d'onde ne peut être interprétée directement, bien qu'elle contiennent toutes les informations concernant le comportement de l'électron. Max Born postule en s'inspirant des travaux sur les ondes électromagnétiques que le module au carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ est égal à la **densité de présence de l'électron en un point**. On peut alors déterminer la probabilité qu'un électron se trouve dans un volume infinitésimal $d\tau$:

$$dP = |\Psi(\vec{r})|^2 d\tau \quad (4)$$

Connaissant la charge d'un électron, on peut également définir la **densité de charge** : $-e|\Psi(\vec{r})|^2$.

La définition de la fonction d'onde implique l'existence d'un électron autour de l'atome. La fonction d'onde est donc **normalisée** sur tout l'espace puisque la probabilité d'y trouver l'électron vaut 1 :

$$\iiint_{\text{espace}} dP = \iiint_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r})|^2 d\tau = 1 \quad (5)$$

II - Atomes monoélectroniques

Capacités exigibles (PC)

Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique en fonction du nombre quantique principal.

Identifier la phase de la fonction d'onde.

Dessiner l'allure des orbitales atomiques s , p et d .

On se place ici dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes.

I Définition – Un **ion hydrogénoïde** est un ion de numéro atomique Z possédant un unique électron.

A/ Résolution de l'équation de Schrödinger

On se place dans le référentiel du noyau. La seule source d'énergie potentielle est l'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron. Le hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6)$$

On peut supposer, étant donné la géométrie sphérique de l'atome, que la fonction d'onde se décompose en une partie radiale $R(r)$ et une partie angulaire nommée **harmonique sphérique** $Y(\theta, \phi)$:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi) \quad (7)$$

Si l'on injecte dans l'équation de Schrödinger, on trouve l'égalité d'une fonction de r et d'une fonction de θ et ϕ , ce qui implique que ces deux fonctions sont égales à une même constante.

Exercice n° 1.1

On pourrait montrer que les fonctions R et Y sont quantifiées du fait des conditions aux limites. Ainsi, Y dépend des **nombres quantiques** l et m_l (invariabilité par rotation de 2π), tandis que R dépend des nombres quantiques n (puits de potentiel 1D) et l . Ces nombres quantiques définissent l'orbitale atomique, correspondant à la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$.

En outre, R et Y sont normalisées sur l'espace de leurs variables respectives. Si R est une fonction réel, Y est une fonction complexe.

| **Remarque** – Dans ce calcul, on n'a fait aucune approximation.

B/ Energie et rayon des orbitales atomiques

Les valeurs propres du hamiltonien permettent d'exprimer l'énergie de l'électron dans une orbitale :

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (8)$$

On voit alors que les différentes orbitales d'une même couche électronique sont **dégénérées** (de même énergie). De plus, l'énergie des couches augmente avec n .

| **Définition** – Le **rayon d'une orbitale** correspond à la valeur de r telle que la densité radiale ($R(r)^2 r^2$) est maximale.

On peut montrer que le rayon orbitale s'exprime :

$$\rho = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (9)$$

où a_0 correspond au **rayon de Bohr**, rayon de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.

✎ *Exercice n° 1.2*

Si l'on calcule la **densité radiale** pour les différentes couches atomiques, on voit que le rayon orbitale augmente avec n . De plus, les orbitales sont plus diffuses.

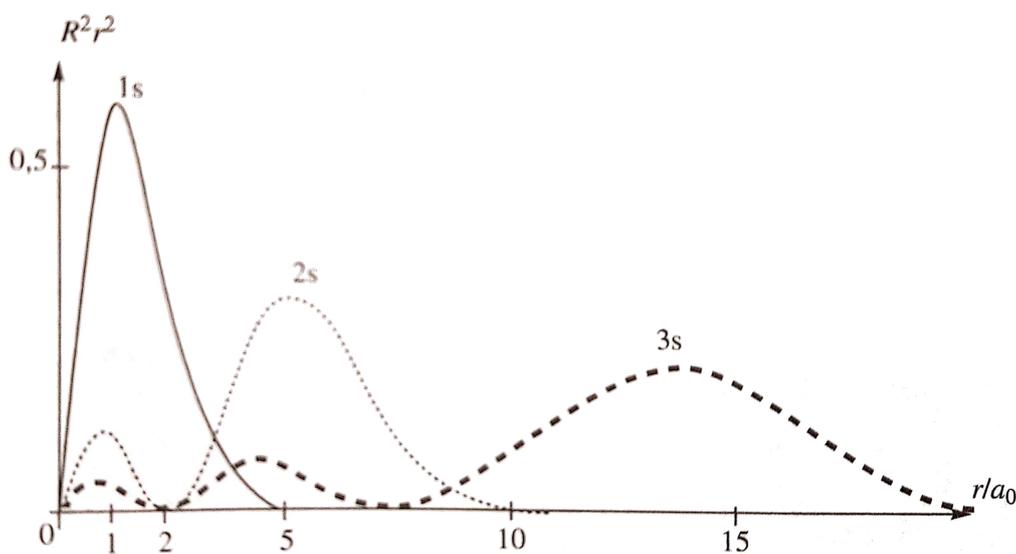


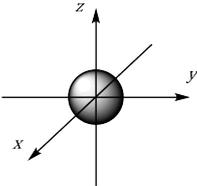
Figure 1 – Densité radiale des orbitales 1s, 2s et 3s (Source : Fosset).

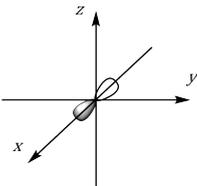
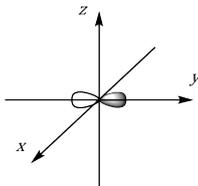
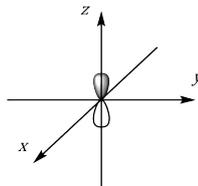
C/ Représentation des orbitales atomiques

La partie angulaire de la fonction d'onde permet de représenter la forme de l'orbitale atomique. On représente en réalité la surface d'isodensité électronique qui ne dépend que de l et m_l (figure 1).

🌐 **ChemTube3D** Visualisation des orbitales atomiques en 3D.

L'origine du repère correspond au noyau de l'atome. La couleur des lobes dépend de la **phase** (signe dans l'exponentielle) de l'harmonique sphérique.


$l = 0$ orbitale s

		
$l = 1$ orbitale p_x	orbitale p_y	orbitale p_z

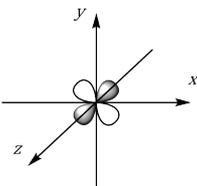
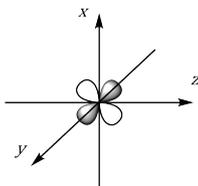
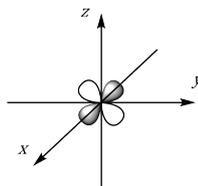
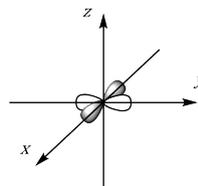
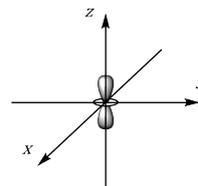
				
$l=2$ orbitale d_{xy}	orbitale d_{xz}	orbitale d_{yz}	orbitale $d_{x^2-y^2}$	orbitale d_{z^2}

Tableau 1 – Représentation des orbitales de type s , p et d .

 *Exercice n ° 1.3*

III - Atomes polyélectroniques

Capacités exigibles (PC)

Relier l'évolution du rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective.

Relier l'évolution de l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité.

Relier le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.

A/ Approximations nécessaires

Lorsque l'on considère un atome polyélectronique, il est nécessaire de prendre en compte de nouvelles interactions dans le potentiel de l'équation de Schrödinger : l'attraction entre chaque électron et le noyau (la distance r change) et la répulsion entre les électrons. L'équation de Schrödinger n'est alors plus solvable de manière exacte à cause des nombreux termes croisés. On a donc recours à des approximations.

☛ A ce stade, on ne cherche plus à déterminer la fonction d'onde Ψ mais les orbitales atomiques.

Approximation orbitale (ou monoélectronique) – La fonction d'onde électronique est égale au produit de fonctions d'onde monoélectroniques appelées **orbitales atomiques** : $\psi_e = \prod_{i=1}^n \chi_i$.

Cela consiste à se ramener pour chaque électron au cas monoélectronique en modifiant la charge du noyau ressentie.

Modèle de Slater – La charge effective ressentie par chaque électron s'exprime :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (10)$$

où σ est appelé **constante d'écran**. Il s'agit la somme des perturbations induites par les électrons voisins (sur la même couche ou une couche plus proche du noyau) de l'électron considéré. Les électrons situés sur une couche plus externe n'écrantent pas le noyau.

Type d'électron considéré	Voisin du même type	Voisin de même n mais de type inférieur	Voisin $n - 1$	Voisin $\leq n - 2$
1s	0,30	-	-	-
ns ou np	0,35	-	0,85	1
nd ou nf	0,35	1	1	1

✎ Exercice n° 1.5

B/ Influence de ces approximations sur l'énergie et le rayon des orbitales

L'approximation de Slater induit également un nombre quantique effectif n^* pour de grandes valeurs de n :

L'énergie d'une orbitale atomique s'exprime alors :

$$E_{n,l} = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad (11)$$

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Il y a **levée de dégénérescence** des niveaux énergétiques des orbitales de même n mais de l différent ! On retrouve alors l'ordre énergétique établi par la règle de Klechkovski.

L'énergie d'une orbitale atomique diminue avec la charge effective ressentie par les électrons : ils sont davantage attirés par le noyau. On devine par ailleurs que pour deux atomes d'électronégativités différentes, l'énergie d'un même type d'orbitale atomique sera plus faible pour l'atome le plus électronégatif.

Le rayon d'une orbitale s'exprime pour les atomes polyélectroniques :

$$\rho = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (12)$$

Le rayon d'une orbitale est une fonction décroissante de la charge effective (l'électron est moins retenu par le noyau). Par ailleurs, on devine que les orbitales atomiques d'un atome très polarisable auront un rayon bien plus grand que celles d'un atome moins polarisable.

On peut de plus définir le **rayon atomique** comme le rayon de la dernière orbitale atomique occupée.

 Exercice n ° 1.4

Théorie des orbitales moléculaires

Mots-clés : méthode LCAO, intégrale coulombienne, intégrale de résonance, intégrale de recouvrement, déterminant séculaire, orbitale liante, orbitale antiliante, diagramme d'orbitales moléculaires.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Chaquin, Cours d'atomistique, liaison chimique et spectroscopie L3, UPMC
- *Goldbook* de l'IUPAC
- Burrows, *Chimie*³
- Martin Vérot, Cours de chimie orbitale (L3), ENS de Lyon
- Atkins, *Physical chemistry*, chap. 11
- Base de données OrbiMol

Introduction

Dans le thème 1, nous avons énoncé les limites de la théorie de Lewis pour la représentation des molécules. Grâce à la chimie orbitale et à la vision quantique des atomes, on va s'attacher à la construction des molécules. Pour cela, il est de nouveau nécessaire de faire des approximations :

- **Approximation de Born-Oppenheimer** : les noyaux sont considérés comme fixes par rapport aux électrons du fait de leur différence de masse. On peut alors écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique. Dans ce chapitre, on se concentre sur cette dernière ;
- **Approximation orbitale** : la fonction d'onde polyélectronique de la molécule est le produit de fonctions d'onde monoélectroniques appelées **orbitales moléculaires** et pour lesquelles on peut résoudre l'équation de Schrödinger ;
- **Méthode de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)** : les orbitales moléculaires (OM) ϕ_i sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) χ_j :

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j \quad (13)$$

où N est le nombre d'électrons de la molécule. c_{ij} est appelé **coefficient**.

Cela est possible car l'ensemble des orbitales atomiques est une **base de fonctions d'onde**. On en déduit qu'une molécule **possède autant d'OM que d'OA** participant à leur construction.

- **Troncature de la LCAO** : on se limite aux orbitales atomiques de valence pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires.

I - Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques

A/ H₂

Capacités exigibles (PC)

Reconnaître le caractère liant, antiliant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.

Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.

1) Résolution de l'équation séculaire

On peut déterminer l'expression des orbitales moléculaires par le calcul en utilisant la **méthode de Hückel étendue**. Pour cela, on pose :

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (14)$$

où χ_1 et χ_2 les OA de chacun des deux atomes d'hydrogène, et c_1 et c_2 les coefficients associés à ces OA.

On injecte dans l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\phi\rangle = \epsilon|\phi\rangle \Leftrightarrow \hat{H}|c_1\chi_1 + c_2\chi_2\rangle = c_1\hat{H}|\chi_1\rangle + c_2\hat{H}|\chi_2\rangle = \epsilon(c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle) \quad (15)$$

On peut développer ainsi car l'opérateur \hat{H} est linéaire. Puis, on projette suivant les orbitales atomiques :

$$\begin{cases} \langle\chi_1|(c_1\hat{H}|\chi_1\rangle + c_2\hat{H}|\chi_2\rangle) = \epsilon\langle\chi_1|(c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle) \\ \langle\chi_2|(c_1\hat{H}|\chi_1\rangle + c_2\hat{H}|\chi_2\rangle) = \epsilon\langle\chi_2|(c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle) \end{cases} \quad (16)$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} c_1\langle\chi_1|\hat{H}|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_1|\hat{H}|\chi_2\rangle = \epsilon(c_1\langle\chi_1|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_1|\chi_2\rangle) \\ c_1\langle\chi_2|\hat{H}|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_2|\hat{H}|\chi_2\rangle = \epsilon(c_1\langle\chi_2|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_2|\chi_2\rangle) \end{cases} \quad (17)$$

On pose $h_{i,i} = \langle\chi_i|\hat{H}|\chi_i\rangle$, $h_{i,j} = \langle\chi_i|\hat{H}|\chi_j\rangle$, $i \neq j$ et le **recouvrement** $S_{i,j} = \langle\chi_i|\chi_j\rangle$. Les fonctions d'onde monoélectroniques étant normalisées, on a : $S_{1,1} = S_{2,2} = 1$.

$$\Leftrightarrow \begin{cases} c_1\alpha_1 + c_2\beta_{1,2} = \epsilon(c_1S_{1,1} + c_2S_{1,2}) \\ c_1\beta_{2,1} + c_2\alpha_2 = \epsilon(c_1S_{2,1} + c_2S_{2,2}) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_1(h_{1,1} - \epsilon S_{1,1}) + c_2(h_{1,2} - \epsilon S_{1,2}) = 0 \\ c_1(h_{2,1} - \epsilon S_{2,1}) + c_2(h_{2,2} - \epsilon S_{2,2}) = 0 \end{cases} \quad (18)$$

Etant donné la symétrie du système (deux atomes d'hydrogène), on peut supposer que $h_{1,1} = h_{2,2} = \alpha$, $h_{1,2} = h_{2,1} = \beta$ et $S_{1,2} = S_{2,1} = S$. Pour déterminer la solution non triviale, il faut résoudre le **déterminant séculaire** :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (19)$$

La résolution du déterminant séculaire donne :

$$\epsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}; \quad \epsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (20)$$

En injectant ces énergies dans l'équation de Schrödinger et après normalisation des OM on obtient les expressions suivantes :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1 + \chi_2); \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2) \quad (21)$$

2) Construction du diagramme d'OM

On peut calculer la densité de probabilité pour chaque orbitale moléculaire en fonction de la distance intermoléculaire. On constate une zone de forte densité électronique entre les deux noyaux pour l'orbitale ϕ_1 . On dit que cette orbitale est **liante**.

A l'inverse, pour l'orbitale ϕ_2 , la densité de probabilité est nulle entre les deux noyaux. On dit que l'orbitale est **antiliante**. De plus, les phases sur chaque atome d'hydrogène sont opposées.

 **Orbimol** Visualisation de la courbe d'isodensité électronique pour les OM de H₂.

On peut maintenant construire un **diagramme d'orbitales moléculaires**, c'est-à-dire un diagramme classant les OM par énergie croissante. Puisque β est négatif, on a $\epsilon_1 < \epsilon_2$: **l'orbitale liante est plus stable que l'orbitale antiliante**.

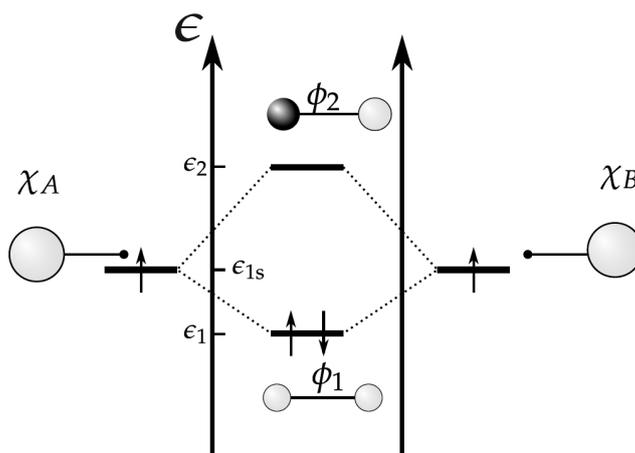


Figure 2 – Diagramme d'OM de la molécule H₂ (Source : Cours de M. Vérot (p. 23)).

On remplit le diagramme d'OM à l'aide des électrons de valence apportés par les atomes et par ordre d'énergie croissant. On peut alors dresser la **configuration électronique** H₂ : $(\phi_1)^2$

Définition – Indice de liaison i : moitié de la différence entre le nombre d'électrons dans des orbitales liantes et le nombre d'électrons dans des orbitales antiliantes :

$$i = \frac{n_l - n_{al}}{2} \quad (22)$$

Pour le dihydrogène, $i = 1$: la liaison covalente entre les deux atomes est simple, ce qui correspond au schéma de Lewis de H₂.

On remarque que l'énergie totale des électrons de la molécule H₂ est plus basse que celle de deux atomes d'hydrogène séparés. Cela explique pourquoi le corps pur stable de l'hydrogène est H₂.

B/ O₂**Capacités exigibles (PC)**

Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique.

Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type ($s-s$, $p-p$).

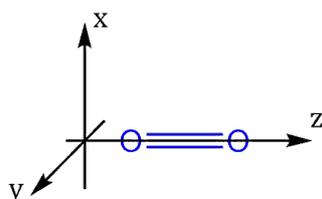
Prévoir l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.

1) Analyse des symétries des OA

O_2 possède un plus grand nombre d'orbitales moléculaires que H_2 . Il est plus rapide d'analyser les symétries des orbitales atomiques plutôt que de résoudre l'équation séculaire pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires.

Pour interagir, deux OA doivent avoir un recouvrement non nul. Cela revient à avoir les mêmes symétries.

Pour construire le diagramme d'OM de O_2 , on ne considère que les orbitales de valence, à savoir $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. On place la molécule selon l'axe Oz . Les plans pertinents pour l'analyse de symétrie sont les plans Oxz et Oyz .



Plan de symétrie	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Oxz	S	S	AS	S
Oyz	S	AS	S	S

Tableau 2 – Tableau de symétries des orbitales de valence de O_2 . "S" signifie symétrique ; "AS" signifie antisymétrique.

Les orbitales $2s$ et $2p_z$ ont les mêmes symétries. On pourrait donc envisager une interaction à quatre orbitales. Néanmoins, elles sont éloignées énergétiquement : $\epsilon(2s) = -32,4$ eV et $\epsilon(2p) = -15,9$ eV. On peut donc négliger cette interaction croisée.

2) Interprétation du diagramme d'OM

Le diagramme d'orbitales moléculaires se construit en combinant les orbitales atomiques comme on l'a fait pour H_2 . Les interactions à deux orbitales atomiques résultent en une orbitale moléculaire liante stabilisée et une orbitale moléculaire antiliante déstabilisée (notée avec un astérisque *).

La (dé)stabilisation des OM par rapport aux OA est d'autant plus grande que le recouvrement entre les OA est grand. Le recouvrement entre les orbitales $2s$ et celui entre les orbitales $2p_z$ se fait selon l'axe de la liaison. On dit qu'il est **axial** et donc très grand. Le recouvrement entre les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ se fait parallèlement à l'axe de la liaison. On dit qu'il est **latéral** et donc moins fort que le recouvrement axial. On comprend donc l'ordre énergétique des orbitales moléculaires de O_2 (figure 2).

 **Orbimol** Visualisation de la courbe d'isodensité électronique pour les OM de O_2 .

La configuration électronique de O_2 est : $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(1\pi_x)^2(1\pi_y)^2(1\pi_x^*)^1(1\pi_y^*)^1$. Pour ces deux dernières orbitales, on respecte la règle de Hund en maximisant le spin plutôt qu'en appariant les électrons. On remarque ici un **écart au schéma de Lewis** de O_2 . On peut calculer l'indice de liaison de cette molécule : $i = 2$. La liaison entre les deux atomes est double avec un caractère mixte σ (recouvrement axial) et π (recouvrement latéral).

 Exercices n° 2.1 et 2.2

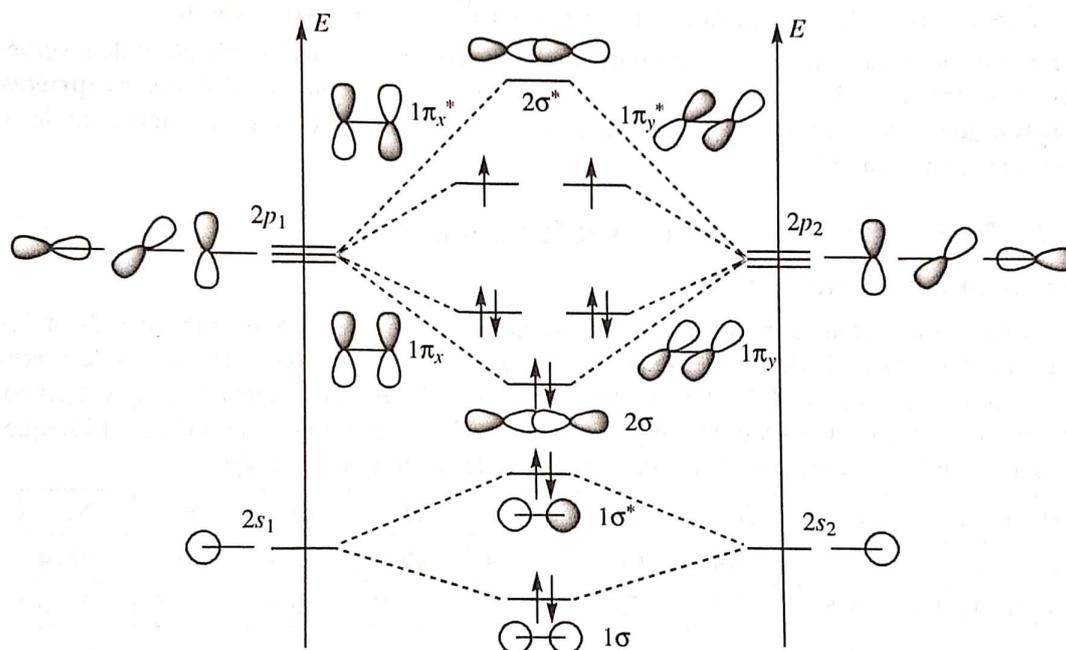


Figure 3 – Diagramme d'OM de O_2 (Source : Fosset, *Chimie tout-en-un PC* (p. 471)).

C/ HF

Capacités exigibles (PC)

Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.

Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système. Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.

On place la molécule HF selon l'axe Oz . On considère les orbitales de valence des deux atomes donc la $1s$ de l'hydrogène et les $2s$ et $2p$ du fluor. On dresse le tableau des symétries :

Plan de symétrie	$1s(H)$	$2s(F)$	$2p_x(F)$	$2p_y(F)$	$2p_z(F)$
Oxz	S	S	S	AS	S
Oyz	S	S	AS	S	S

Tableau 3 – Tableau de symétries des orbitales de valence de HF.

A priori, les orbitales $1s(H)$, $2s(F)$ et $2p_z(F)$ peuvent interagir ensemble. Cependant, les orbitales $1s(H)$ et $2s(F)$ sont trop éloignées énergétiquement ($-13,6$ eV et $-40,1$ eV respectivement). On considère donc uniquement les interactions entre l'orbitale $1s(H)$ et l'orbitale $2p_z(F)$ ($-18,6$ eV). Les orbitales $2s(F)$, $2p_x(F)$ et $2p_y(F)$ n'interagissent pas avec l'hydrogène. Elles conduisent à deux **orbitales non liantes**.

 **Orbimol** Visualisation de la courbe d'isodensité électronique pour les OM de HF.

On remarque que la densité électronique n'est plus symétrique entre les deux atomes. Le coefficient de chaque atome sur l'OM dépend de la différence énergétique avec les OA : l'orbitale 2σ est plus proche en énergie des orbitales $2p(F)$ que de l'orbitale $1s(H)$ c'est pourquoi le coefficient sur le fluor est plus grand que sur l'hydrogène.

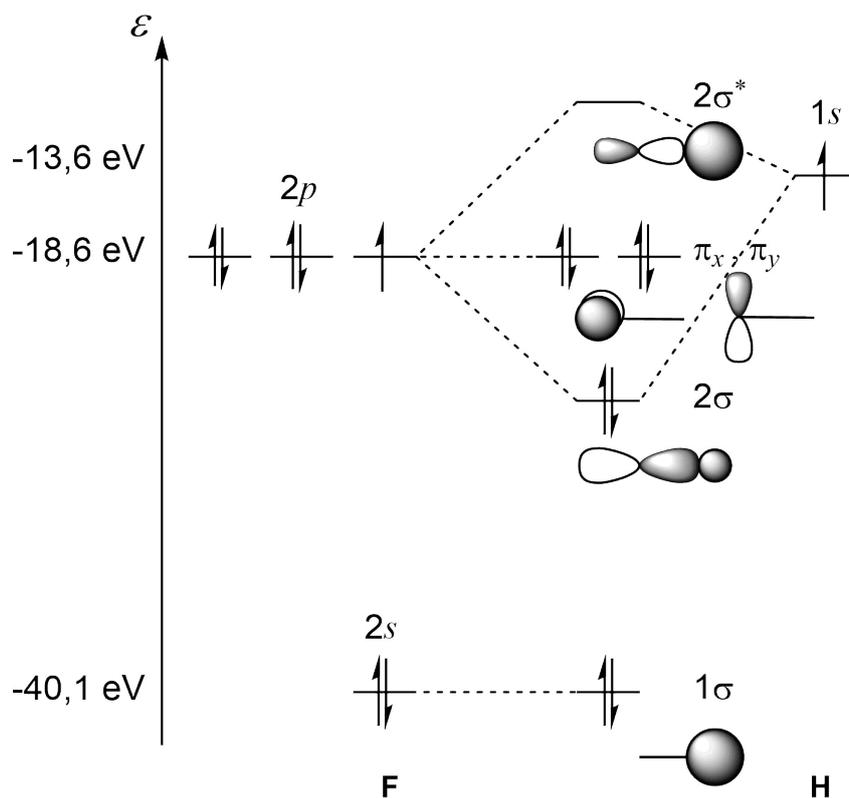


Figure 4 – Diagramme d'OM de HF.

La configuration électronique de HF est $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$. L'indice de liaison vaut 1 (les OM non-liantes n'interviennent pas dans le calcul), ce qui est en accord avec le schéma de Lewis de HF.

 Exercice n° 2.3

II - Construction de molécules plus grandes – La méthode des fragments

Capacités exigibles (PC)

Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie. Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies.

Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'isodensité.

A/ Principe de la méthode des fragments

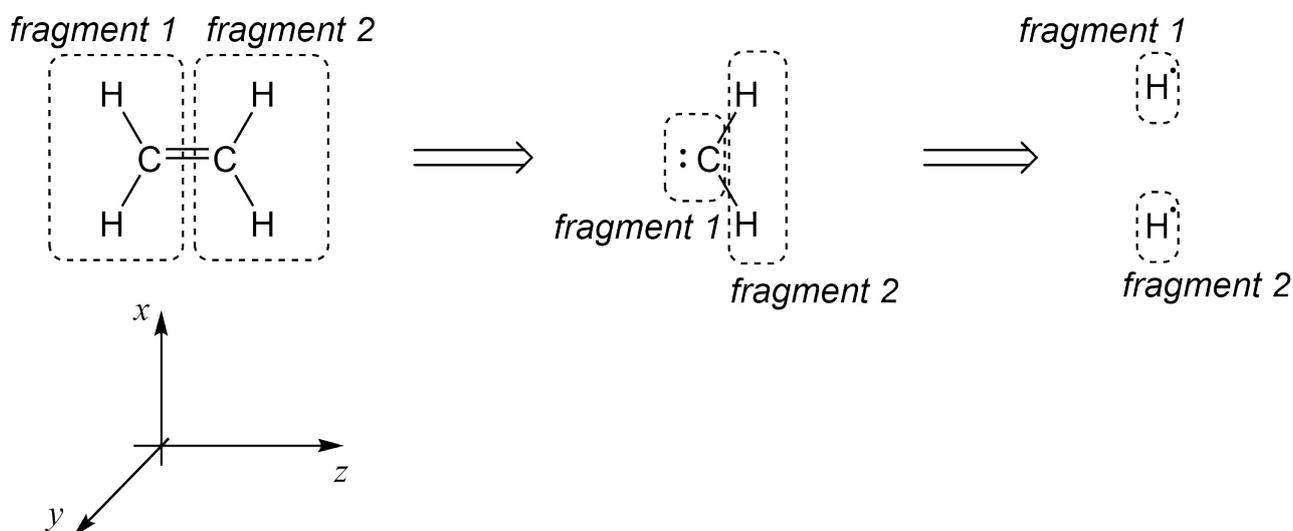
On va chercher à se ramener à des interactions à deux orbitales en découpant la molécule initiale en **fragments**. Le choix du découpage se fait en fonction des symétries de la molécule. On fait ensuite interagir les fragments en fonction de leurs symétries communes et de leurs énergies voisines. La combinaison de deux orbitales de fragment conduit à deux orbitales moléculaires : une liante et une antiliante.

Exemple – Fragmentation de quelques molécules.



B/ Application au cas de l'éthylène

La molécule d'éthylène peut être décomposée plusieurs fois :



Les orbitales du fragment H₂ ont été déterminées dans la partie A/ à la figure 2. Les orbitales du fragment C sont les orbitales atomiques du carbone. On peut combiner ces deux fragments :

Plan de symétrie	$\phi_1(\text{H}_2)$	$\phi_2(\text{H}_2)$	$2s(\text{C})$	$2p_x(\text{C})$	$2p_y(\text{C})$	$2p_z(\text{C})$
Oxz	S	S	S	S	AS	S
Oyz	S	AS	S	AS	S	S

Tableau 4 – Tableau de symétries des orbitales du fragment CH₂.

On peut envisager une interaction à deux orbitales entre les orbitales $\phi_2(\text{H}_2)$ et $2p_x(\text{C})$, et une interaction à trois orbitales entre $\phi_1(\text{H}_2)$, $2s(\text{C})$ et $2p_z(\text{C})$. On obtient alors le diagramme des orbitales de fragment représenté figure 5.

Les orbitales ψ_1 et ψ_2 sont des orbitales liantes, tandis que les orbitales ψ_5 et ψ_6 sont des orbitales antiliantes. Les orbitales ψ_3 et ψ_4 sont des orbitales non liantes (pour ψ_3 la densité électronique entre le carbone et les atomes d'hydrogène est très faible) et ce sont elles qui vont nous intéresser pour former l'éthylène.

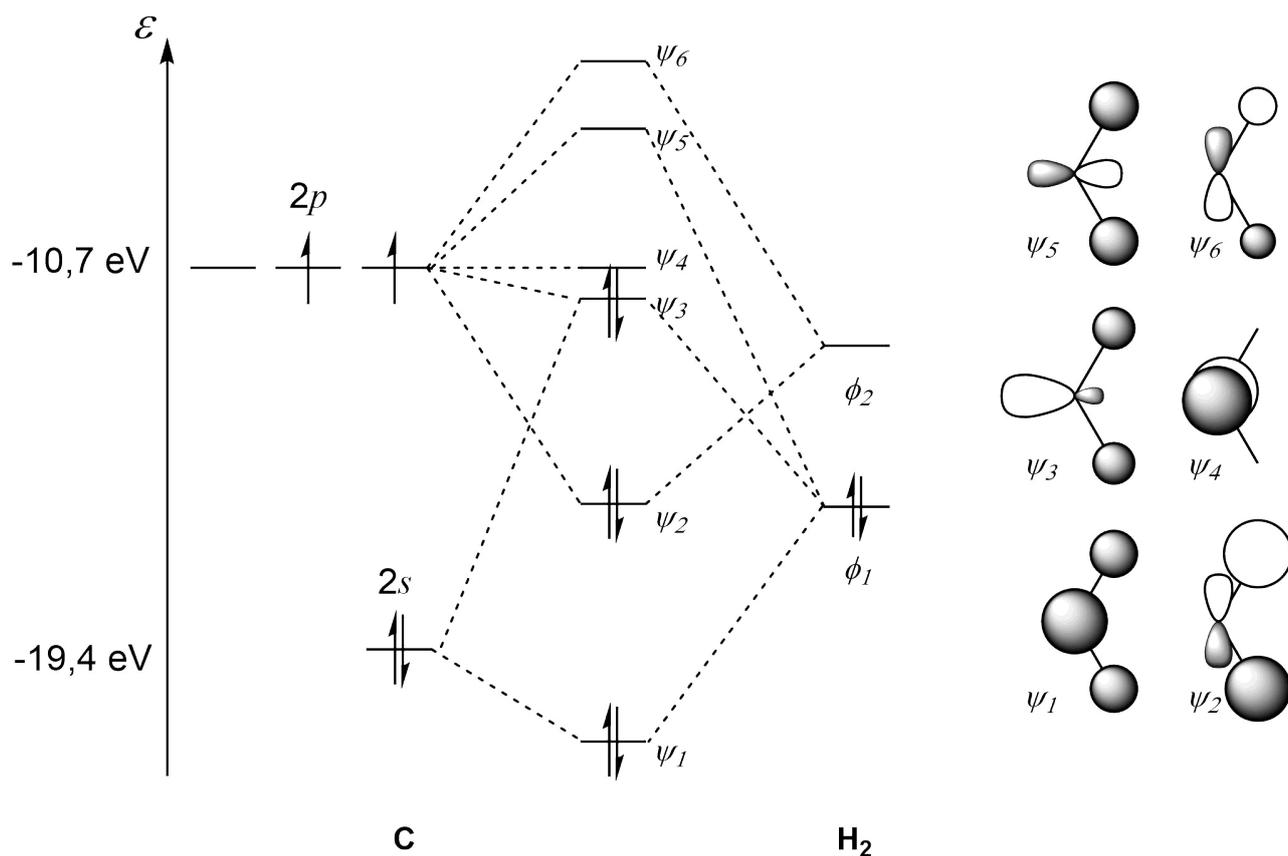


Figure 5 – Diagramme énergétique des orbitales de fragment de CH₂.

Pour combiner les fragments CH₂, on se limite aux orbitales ψ_2 , ψ_3 et ψ_4 . En effet, l'orbitale ψ_1 est trop basse en énergie pour expliquer la réactivité de la molécule (orbitale de cœur) et les orbitales ψ_5 et ψ_6 sont des orbitales non occupées et assez hautes en énergie.

Plan de symétrie	ψ_2	ψ_3	ψ_4
<i>Oxz</i>	S	S	AS
<i>Oyz</i>	AS	S	S

Tableau 5 – Tableau de symétries des orbitales de valence de l'éthylène.

Seules les orbitales du même type interagissent entre elles.

 **Orbimol** Visualisation des orbitales moléculaires de l'éthylène.

 Exercice n° 2.4

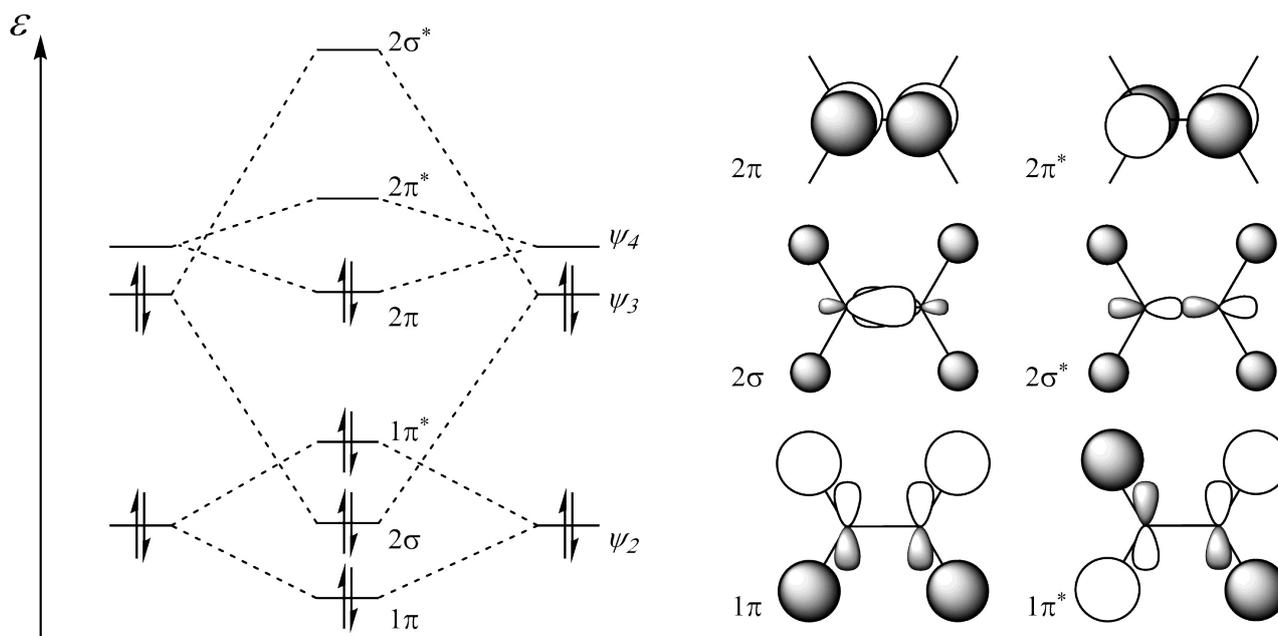


Figure 6 – Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'éthylène.

III - Prédiction de la réactivité – Approximation des orbitales frontalières

Capacités exigibles (PC)

Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.

Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion).

Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières.

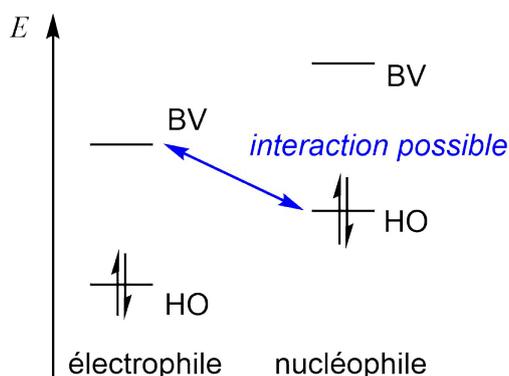
Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.

A/ Théorème de Fukui

Théorème de Fukui – Sous contrôle orbitaire, la prise en compte de l'interaction entre les orbitales plus hautes occupées (HO) et les orbitales plus basses vacantes (BV), appelées **orbitales frontalières**, permet de rendre compte de la réactivité de deux molécules entre elles.

Pour l'éthylène, l'orbitale haute occupée est l'orbitale 2π et l'orbitale basse vacante est l'orbitale $2\pi^*$.

Considérons une réaction entre deux molécules non acido-basique. Il y a transfert d'un ou plusieurs doublets électroniques d'un **nucléophile** (espèce donneuse de la paire d'électrons) vers un **électrophile** (espèce accepteuse). Considérons les orbitales frontalières de ces deux molécules, pour que le nucléophile puisse donner une paire d'électrons, il faut qu'il interagissent avec son orbitale haute occupée. A l'inverse, l'électrophile réagit avec sa basse vacante. Pour que la réaction soit possible, il faut que ces deux orbitales soient proches en énergie. Ainsi, un bon nucléophile aura son orbitale HO relativement haute en énergie tandis qu'un bon électrophile aura son orbitale BV relativement basse en énergie.

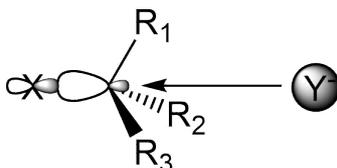


On peut écrire une relation entre la stabilisation énergétique des OM après réaction E , le recouvrement entre les orbitales frontalières S et l'écart énergétique entre ces dernières $\Delta\epsilon$:

$$E \propto \frac{S^2}{\Delta\epsilon} \quad (23)$$

B/ Substitution nucléophile

Considérons la réaction de substitution nucléophile d'un ion halogénure Y^- - modélisé par une orbitale sphérique - sur un halogénoalcane $R-X$ dont l'orbitale basse vacante est une orbitale anti-liante de type σ^* . Le plus gros coefficient de l'orbitale de l'halogénoalcane se trouve sur le carbone, c'est pourquoi il s'agit du site électrophile.



On voit que l'approche du nucléophile qui maximise le recouvrement orbitalaire se fait le long de la liaison $R-X$ et donc à l'opposé du groupe partant. On explique ainsi l'**inversion de Walden** si le carbone électrophile est un centre stéréogène.

Comparons maintenant la réactivité des différents halogènes. On sait que l'énergie des orbitales est d'autant plus basse que l'élément est électro-négatif. Ainsi, la nucléophilie des halogènes diminue comme suit : $Cl^- > Br^- > I^-$.

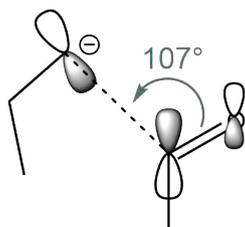
C/ Addition nucléophile sur le groupement carbonyle – Angle de Bürgi-Dünitz

Considérons l'addition d'un nucléophile, par exemple un carbanion R^- , sur un groupement carbonyle.

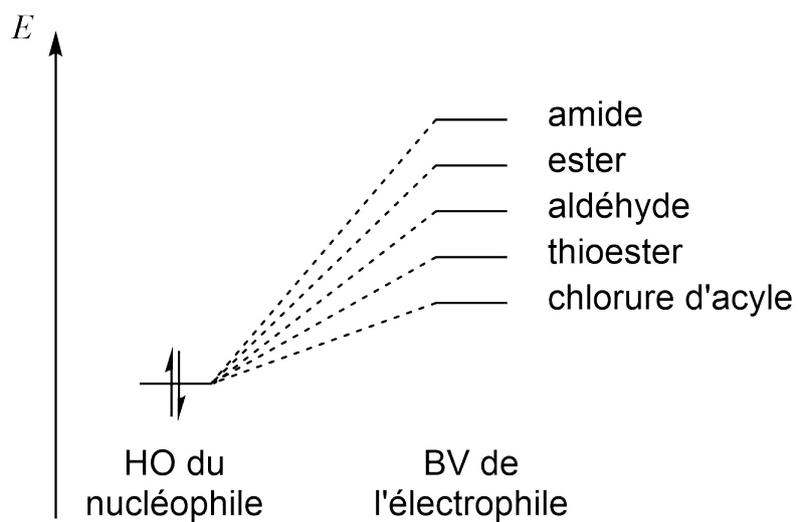
Le nucléophile réagit par sa HO tandis que le carbonyle réagit avec sa BV. Cette dernière correspond à une orbitale π^* anti-liante. On remarque que le plus gros coefficient se trouve sur le carbone de la liaison $C=O$. Il s'agit donc du site le plus électrophile, sur lequel aura lieu l'addition nucléophile.

 **Orbimol** Visualisation de la BV de CH_3COH .

Il en résulte que l'addition du nucléophile sur la double liaison se fait selon l'**angle de Bürgi-Dünitz** de sorte à maximiser le recouvrement entre les orbitales frontalières.



D'autres composés que les carbonyles possèdent une double liaison C=O. On peut comparer leur électrophilie en comparant la densité électronique sur l'atome de carbone :



 Exercice n ° 2.5

Vision orbitale des complexes

Mots-clés : théorie du champ des ligands, complexes de métaux de transition, règle des 18 électrons, bloc d, propriétés optiques des complexes, propriétés magnétiques des complexes, donation, rétro-donation, modèle de Dewar-Chat-Duncanson, cycle catalytique, addition oxydante, insertion, élimination réductrice.

Bibliographie :

- Jean et Volatron, *Structure électronique des molécules - 1. De l'atome aux molécules simples*, 3^e édition
- *Gold book*, IUPAC
- Housecroft, *Chimie inorganique*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC*, éd. DUNOD (n° 4)
- Vérot, *Cours sur les complexes*, ENS de Lyon
- Chaquin et Volatron, *Décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition (2/4) : règle des 18 électrons*, *CultureSciencesChimie*

Introduction

Définition – Complexe de coordination : association d'un atome central (généralement métallique) autour duquel sont liés d'autres groupes d'atomes appelés **ligands**.

Les ligands sont généralement considérés comme des **bases de Lewis**, et le centre métallique comme un **acide de Lewis**.

Cette vision d'interaction entre un acide et des bases de Lewis permet de justifier l'existence des complexes, mais ne prévoit ni leurs géométries, ni leurs propriétés optiques et magnétiques.

La théorie des orbitales moléculaires permet non seulement de décrire la liaison covalente (chapitre 2 du thème), mais aussi de décrire la liaison de coordination. De cette théorie, on pourra prédire certaines propriétés magnétiques ou optiques des complexes de métaux de transition. Dans ce cours, on présentera la **théorie du champ des ligands**.

I - Etude d'un complexe octaédrique ML_6 simple

Capacités exigibles (PC)

Identifier parmi les orbitales de fragment fournies celles qui interagissent.

Expliquer la levée partielle de dégénérescence des orbitales d .

Établir la configuration électronique de valence d'un complexe dont le diagramme d'orbitales est donné.

Considérons un ligand L décrit par une unique orbitale semblable à une orbitale s . Cette approximation permet de décrire les liaisons de coordination de type σ entre le métal et le ligand. Ce dernier peut par exemple être un atome d'hydrogène, un ion hydrure ou un halogénure.

Il forme un complexe octaédrique avec M, métal appartenant au bloc d .

A/ Analyse des propriétés de symétrie

Les orbitales du fragment L_6 (construites à partir des orbitales de 3 fragments H_2 à l'aide de la méthode des fragments) sont données dans la figure 7.

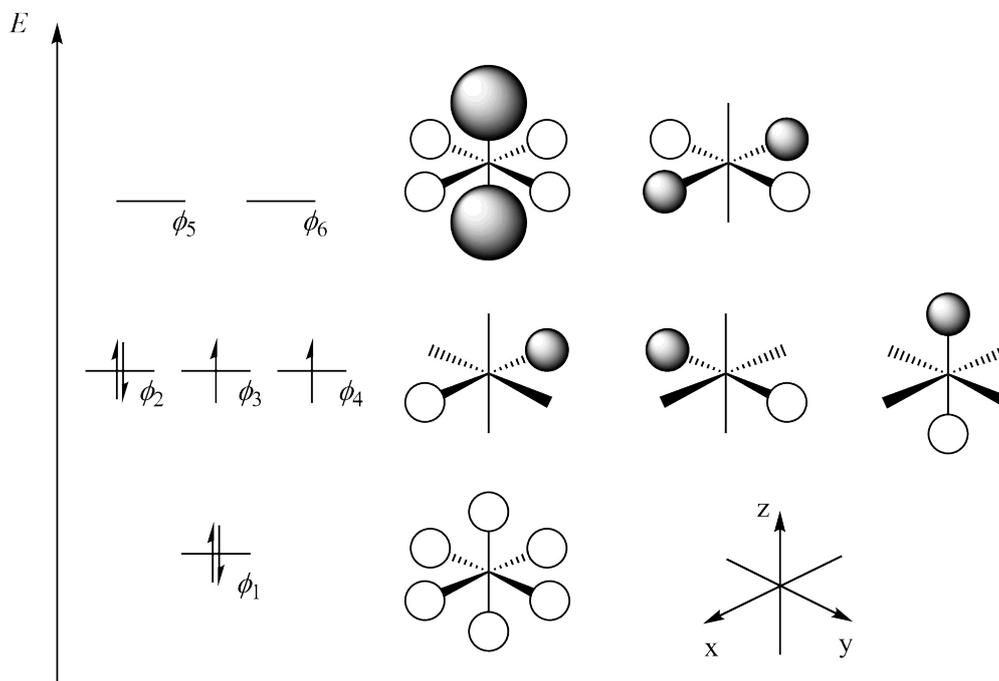


Figure 7 – Diagramme orbitalaire du fragment L_6 .

✎ Exercice n° 3.1

Le métal interagit quant à lui avec ses orbitales de plus haute énergie, à savoir ses orbitales nd , $(n+1)s$ et $(n+1)p$.

Les éléments de symétrie d'un complexe octaédrique sont les plans Oxy , Oxz et Oyz .

A partir des propriétés de symétrie des différents fragments (tableaux 6 et 7), on détermine les interactions possibles :

$$\begin{aligned} \phi_1 \text{ et } (n+1)s; & \quad \phi_2 \text{ et } (n+1)p_x; & \quad \phi_3 \text{ et } (n+1)p_y; \\ \phi_4 \text{ et } (n+1)p_z; & \quad \phi_5 \text{ et } nd_z; & \quad \phi_6 \text{ et } nd_{x^2-y^2}. \end{aligned}$$

Les orbitales nd_{xz} , nd_{xy} et nd_{yz} n'interagissent pas.

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6
Oxz	S	S	A	S	S	S
Oxy	S	S	S	A	S	S
$C_{\pi/2}/Ox$	S	S	-	-	-	-
$C_{\pi/2}/Oz$	S	-	-	S	S	A

Tableau 6 – Propriétés de symétrie du fragment L_6 .

	nd_{xy}	nd_{xz}	nd_{yz}	$nd_{x^2-y^2}$	nd_{z^2}	$(n+1)s$	$(n+1)p_x$	$(n+1)p_y$	$(n+1)p_z$
Oxz	A	S	A	S	S	S	S	A	S
Oxy	S	A	A	S	S	S	S	S	A
$\text{C} \frac{\pi}{2}/Ox$	-	-	A	-	-	S	S	-	-
$\text{C} \frac{\pi}{2}/Oz$	A	-	-	A	S	S	-	-	S

Tableau 7 – Propriétés de symétrie des orbitales atomiques du métal.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de ML_6 est donné figure 8.

B/ Calcul du nombre d'électrons de valence d'un complexe

Pour analyser les différentes étapes du mécanisme, il est nécessaire de calculer le nombre d'électrons de valence du complexe. On considère que chaque ligand apporte deux électrons de valence au complexe. Le métal apporte également ses électrons de valence à la structure en fonction de son degré d'oxydation. Finalement, la charge permet d'obtenir le bon nombre d'électrons de valence.

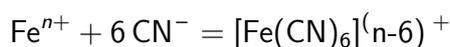
Exemple – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Le fer (II) a pour configuration électronique $4s^0 3d^6$. Il apporte donc 6 électrons de valence à la structure. Chaque ligand cyano apporte deux électrons de valence. Il en résulte que le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ possède $6 + 6 \times 2 = 18$ électrons de valence.

Définition – Règle des 18 électrons : un complexe métallique stable possède 18 électrons de valence.

Cela revient à remplir toutes les orbitales moléculaires du complexe d'énergies inférieures ou égales aux orbitales d . En réalité, il existe de nombreux complexes ne respectant pas cette règle.

Le degré d'oxydation du fer est obtenu en utilisant l'équation de formation du complexe :



Il faut donc que $n - 6 = -4$, soit $n = 2$.

Exercice n° 3.2

On peut désormais remplir le diagramme énergétique des OM du complexe. On remarque que si le métal est entouré de 6 ligands, ils apporteront chacun 2 électrons de valence au complexe, soit 12 au total. Cela permet de remplir les 6 premières orbitales moléculaires de la structure décrite sur la figure 8. La stabilité du complexe est expliquée par la stabilisation des orbitales du ligand.

Il ne reste plus qu'à considérer le nombre d'électrons apportés par le métal pour finir le remplissage des orbitales 7 à 11. Lorsque l'on donne la configuration électronique d'un métal, on se focalise sur ces orbitales, regroupées sous l'appellation **bloc d**.

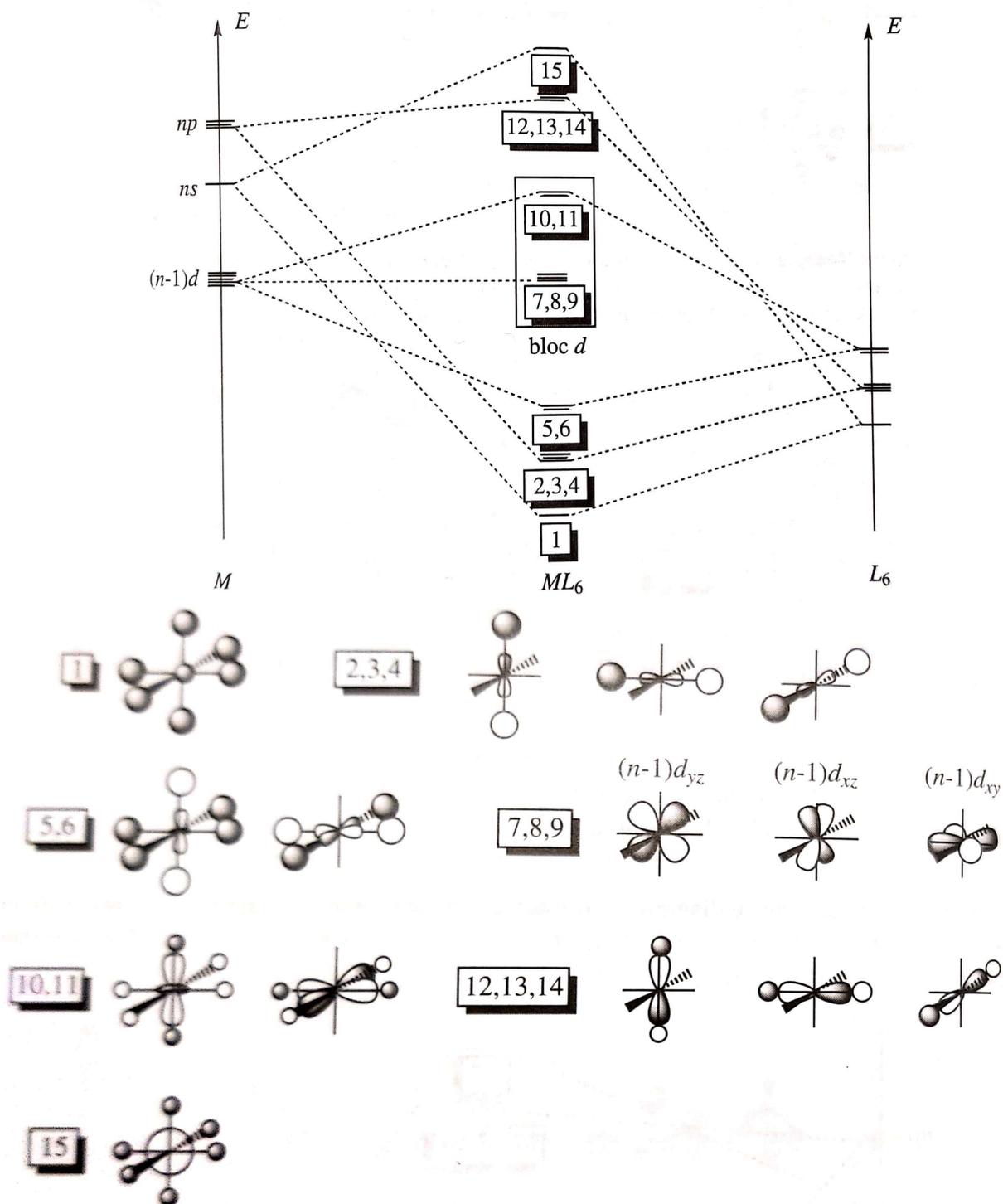
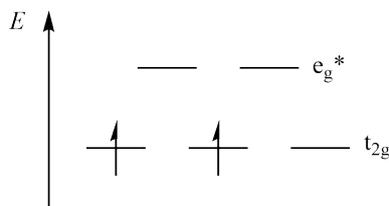


Figure 8 – Diagramme orbitalaire du fragment ML_6 (Source : Fosset, *Chimie tout-en-un PC*, chap. 8 (pp. 539-540)).

Exemple – $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Le vanadium a pour configuration électronique au degré d'oxydation +III : $4s^0 3d^2$. On remplit les orbitales du bloc d en utilisant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund :



La configuration électronique du complexe $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est donc $(t_{2g})^2$.

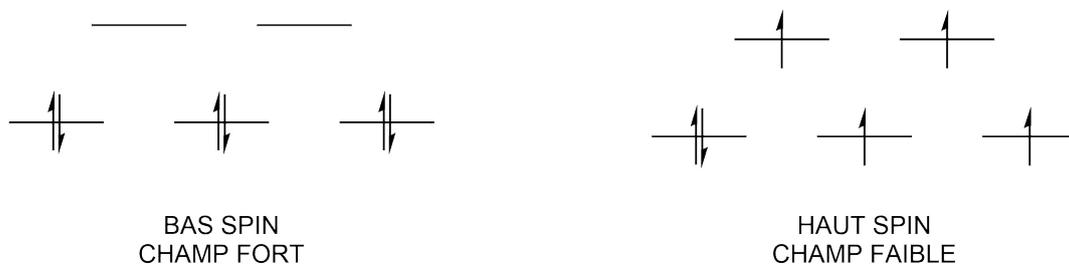
C/ Propriétés optiques et magnétiques des complexes de métaux de transition

La couleur des complexes peut s'expliquer par les transitions dites $d-d$ des orbitales orbitales non liantes d'étiquette t_{2g} (ici 7, 8 et 9) vers les orbitales antiliantes d'étiquette e_g^* (ici 10 et 11). L'énergie associée à ces transitions est égale à l'écart énergétique entre les orbitales t_{2g} et e_g^* , appelé **champ cristallin** et noté Δ_o .

Remarque – En réalité, ces transitions électroniques ne donnent qu'une couleur pâle au complexe.

Les propriétés magnétiques des complexes résultent du remplissage électronique des orbitales du bloc d . Puisqu'elles sont proches en énergie, il se peut que le champ cristallin soit plus faible que l'énergie d'appariement des électrons. On observe alors des complexes à **bas spin** (ou **champ fort**) et des complexes à **haut spin** (ou **champ faible**).

Exemple – Le fer (II) a pour configuration électronique $4s^0 3d^6$. On envisage donc deux remplissages des orbitales du bloc d d'un complexe métallique de fer (II) :



Dans une configuration bas spin, le spin total du complexe est nul. On dit qu'il est **diamagnétique**. Dans une configuration haut spin, il est non nul et vaut 2. Le composé est alors **paramagnétique** (il ne possède pas d'aimantation spontanée mais sous l'effet d'un champ magnétique extérieur il en acquiert une orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué).

Exercices n° 3.3 et 3.4

D/ Diagramme d'orbitales moléculaires de ML_p

Supposons que toutes les orbitales du fragment ML_p interagissent avec des orbitales du métal. Il en résulte p orbitales liantes, p orbitales antiliantes et nécessairement $9 - p$ orbitales du métal non-liantes.

On peut dessiner schématiquement le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant :

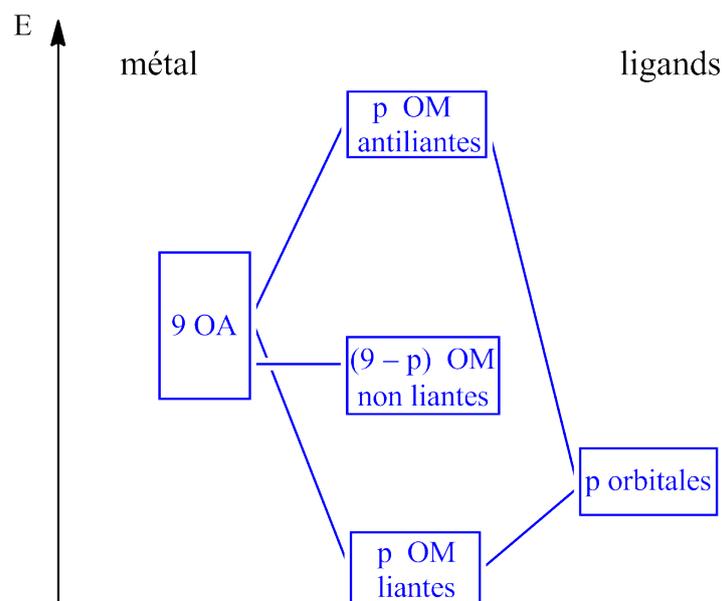


Figure 9 – Construction qualitative des OM d'un complexe ML_p (Source : CultureSciencesChimie).

Pour remplir les orbitales du bloc d du complexe, on ne considère que les électrons de valence du métal. Le bloc d correspond aux $9 - p$ OM non liantes et aux $5 - (9 - p) = p - 4$ orbitales antiliantes de plus basse énergie.

Si le complexe possède 18 électrons de valence, on remplit les p orbitales liantes et les $9 - p$ orbitales non-liantes. On stabilise alors la structure et on retrouve la règle des 18 électrons.

II - Interaction avec des ligands de type π

Capacités exigibles (PC)

Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence.

Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales atomiques d d'un métal et le système π d'un alcène ou d'un ligand carbonyle.

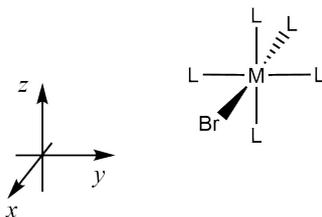
Expliquer par une approche orbitale la coordination des systèmes π sur un fragment métallique donné.

Certains ligands possédant des orbitales de type π peuvent interagir avec les orbitales t_{2g} du complexe en plus du recouvrement σ entre le fragment L_6 et les orbitales e_g .

A/ Donation - Ligands π -donneurs

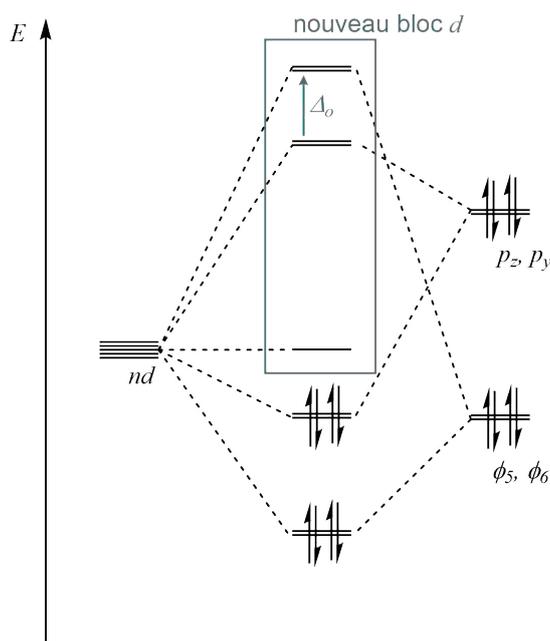
Si l'interaction se fait avec une orbitale occupée du ligand, le ligand est dit π -**donneur** (en plus de son caractère σ -donneur). C'est par exemple le cas des ligands halogénures.

Exemple – Considérons le complexe ML_5Br .



Les orbitales p_z et p_y du brome sont respectivement SA- et AS- par rapport au plans Oxz , Oxy

et à la rotation de $\pi/2$ par rapport à l'axe Ox . Elles ont les mêmes propriétés de symétrie que les orbitales d_{xz} et d_{xy} respectivement. On envisage donc le diagramme orbitalaire suivant :

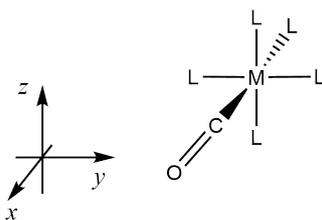


Il y a donc un transfert d'électrons supplémentaire des orbitales du ligand vers celles du métal expliquant la couleur plus intense des complexes métalliques possédant un ligand π -donneur. On parle de **donation**. De tels ligands peuvent déstabiliser le complexe et **diminuent son champ cristallin** par rapport à une interaction de type σ seule.

B/ Rétro-donation - Ligands π -accepteur

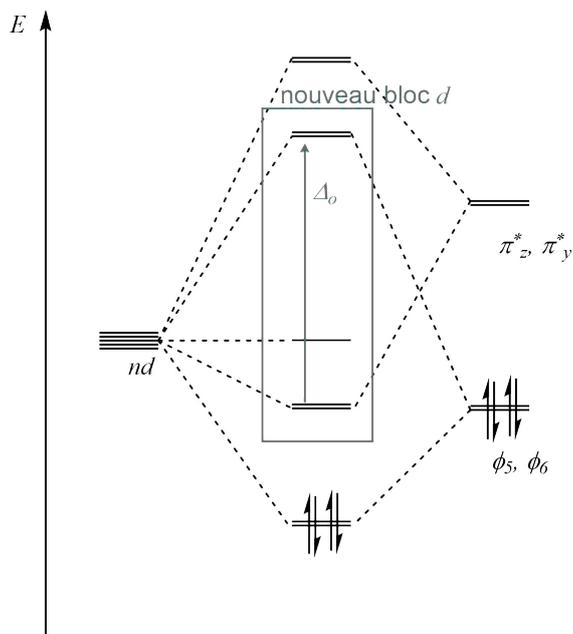
Si à l'inverse l'interaction se fait avec une orbitale vacante du ligand, le ligand est dit π -**accepteur**. C'est le cas des ligands CO, NO, ...

Exemple – Considérons le complexe $ML_5(CO)$.



Les orbitales basses vacantes du ligand CO sont des orbitales antiliantes de type π . On remarque que le plus gros coefficient se trouve sur le carbone donc le ligand CO se coordine par cet atome sur le métal.

On peut considérer une interaction entre les orbitales d_{xz} et d_{xy} du métal et les orbitales π_y^* et π_z^* du ligand.

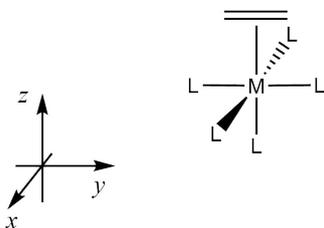


Cette fois, il y a transfert d'électron du métal vers le ligand. On parle de **rétro-donation**. Cette association stabilise le complexe et **augmente le champ cristallin**.

Exercice n ° 3.4

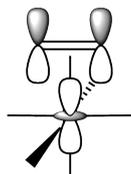
C/ Modèle de Dewar-Chat-Duncanson

Les alcènes peuvent se coordiner au métal grâce aux deux atomes de carbone portant la double liaison.

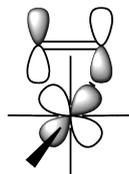


On envisage une interaction entre l'orbitale π_y (HO) du ligand et l'orbitale d_{z^2} du métal, ainsi qu'une interaction entre l'orbitale π_y^* (BV) du ligand et l'orbitale d_{yz} du métal :

Interaction HO- d_{z^2}



Interaction BV- d_{yz}



On prend en compte à la fois l'orbitale HO et l'orbitale BV de l'alcène pour déterminer les interactions avec le métal, ce qui signifie qu'il y a à la fois donation et rétrodonation. Cela contribue à abaisser les énergies des orbitales frontalières du ligand. L'alcène plutôt nucléophile lorsqu'il est libre devient ainsi **électrophile** lorsqu'il est coordonné !

III - Activité catalytique des complexes

Capacités exigibles (PC)

Établir l'équation de réaction à partir d'un cycle catalytique donné.

Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.

Déterminer la variation du nombre d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours d'une étape élémentaire d'un cycle donné.

Reconnaître les étapes élémentaires d'un mécanisme donné.

Donner le produit d'un acte élémentaire dont les réactifs sont précisés.

Interpréter la modification de réactivité d'un alcène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination.

Les complexes de métaux de transition ont une importance majeure en catalyse homogène. Du fait de la labilité de leurs ligands, il est possible au substrat de se coordiner et de se décoordiner rapidement. De plus, les différents degrés d'oxydation accessibles pour les métaux de transition rendent possibles des réactions d'oxydoréduction avec le substrat lorsqu'il est coordonné.

On représente les différentes étapes de la réaction sur un **cycle catalytique**. On traduit ainsi le fait que le catalyseur est régénéré pour être réutilisé plusieurs fois.

Considérons l'hydrogénation des alcènes catalysée par le catalyseur de Wilkinson (Prix Nobel de chimie 1973).

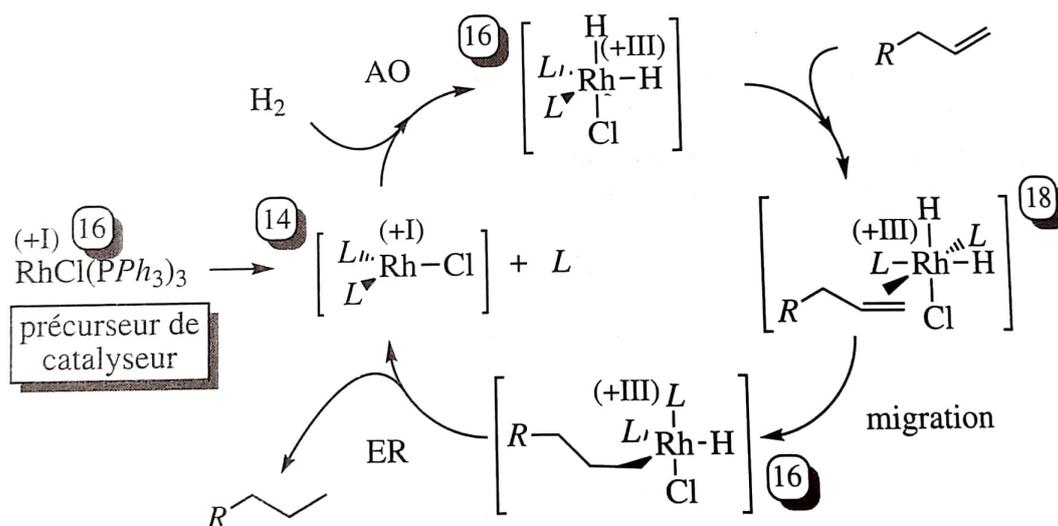


Figure 10 – Cycle catalytique de l'hydrogénation des alcènes par le catalyseur de Wilkinson (**Source** : Fosset, chap. 8 (p. 560)).

La première étape, en dehors du cycle, consiste à décoordiner un ligand PPh_3 (noté L dans la suite du cycle) sans changer le degré d'oxydation du métal. Cette étape permet de passer du **pré-catalyseur** au **catalyseur** à proprement parler, qui est régénéré au cours du site catalytique. Le catalyseur doit absolument posséder moins de 18 électrons de valence pour pouvoir accepter de nouveaux ligands.

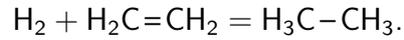
La première étape du cycle est la coordination de deux atomes d'hydrogène à partir du réactif H_2 . Cette étape fait varier le degré d'oxydation du métal : de +I à +III. On parle d'**addition oxydante**.

La deuxième étape est une simple coordination de l'alcène car le degré d'oxydation du métal ne varie pas. D'après le modèle de Dewar-Chat-Duncanson, l'alcène coordonné devient un meilleur électrophile.

La 3^e étape est nommée **insertion** : un hydruide s'additionne sur le carbone non lié au métal puis l'alcène s'additionne sur le métal. Le degré d'oxydation du métal n'a pas changé mais le mode de coordination du substrat si.

Enfin, la dernière étape du cycle permet de régénérer le catalyseur : la chaîne carbonée subit l'addition d'un second hydrure et est libérée. Le métal est alors réduit au degré d'oxydation +I. On parle d'**élimination réductrice**.

On obtient l'équation-bilan associée à cette réaction catalytique en ne considérant que les espèces qui entrent et sortent du cycle. Ici, on a :



 Exercices n ° 3.6 et 3.7

Evaluation formative

? <https://quiz.net/Q/?owYZLK> ?