



LILIAN GUILLEMENY  
 ENS de Lyon  
 Septembre 2021  
 lilian.guillemeny@ens-lyon.fr

## Chimie orbitale

*M2 FÉADEP - Préparation à l'agrégation de Physique, session 2022*

### Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>Rappels d'atomistique</b>	<b>5</b>
<b>I L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes</b>	<b>6</b>
I.1 Résolution de l'équation de Schrödinger . . . . .	6
I.2 Les nombres quantiques . . . . .	9
I.3 Densité radiale . . . . .	10
I.4 Distribution angulaire . . . . .	11
<b>II Atomes polyélectroniques</b>	<b>13</b>
II.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	13
II.2 Approximation orbitale ou monoélectronique . . . . .	13
II.3 Configuration électronique . . . . .	14
II.4 Modèle de Slater . . . . .	16
II.5 Mise en lien avec le tableau périodique . . . . .	18
<b>Diagrammes d'orbitales moléculaires</b>	<b>22</b>
<b>III De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire</b>	<b>22</b>
III.1 Hamiltonien du système moléculaire . . . . .	22
III.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	22
III.3 Approximation orbitale et champ moyen . . . . .	23
III.4 Méthode LCAO . . . . .	23
III.5 Déterminant séculaire . . . . .	24
<b>IV Construction d'un diagramme d'OM : cas des diatomiques</b>	<b>25</b>
IV.1 Interaction entre deux orbitales atomiques identiques . . . . .	25
IV.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (généralisation) . . . . .	29
Règles générales . . . . .	29
Symétrie et recouvrement . . . . .	29
Types de recouvrements . . . . .	30
Indice de liaison . . . . .	30
Orbitales frontières : HO et BV . . . . .	30
Corrélation électronique . . . . .	31

<b>V</b>	<b>Vers des molécules plus complexes : méthode des fragments</b>	<b>35</b>
V.1	Principe . . . . .	35
V.2	Méthodologie . . . . .	37
V.3	Quelques fragments classiques . . . . .	42
	AH <sub>2</sub> linéaire . . . . .	42
	AH <sub>2</sub> coudé . . . . .	43
	AH <sub>3</sub> plan . . . . .	44
	AH <sub>3</sub> pyramidal . . . . .	44
	AH <sub>4</sub> tétradrrique . . . . .	45
	AH <sub>4</sub> plan carré . . . . .	45
	L'éthylène . . . . .	46
	Le propène . . . . .	46
	Le butadiène . . . . .	47
	Le benzène . . . . .	47
	<b>Applications du modèle orbitalaire</b>	<b>48</b>
<b>VI</b>	<b>Prévision de géométrie : diagramme de Walsh et règle de la HO</b>	<b>48</b>
<b>VII</b>	<b>Prévision de la réactivité entre entités chimiques</b>	<b>50</b>
VII.1	Hypothèse de Fukui . . . . .	50
VII.2	Calculs d'OM par la méthode de Hückel . . . . .	53
<b>VIII</b>	<b>Les complexes de métaux de transition</b>	<b>56</b>
VIII.1	Généralités sur les complexes . . . . .	56
VIII.2	Modèle du champ cristallin . . . . .	59
	Hypothèses du modèle . . . . .	59
	Environnement octaédrique . . . . .	60
	Remplissage électronique et magnétisme . . . . .	62
	Facteur influençant $\Delta_o$ . . . . .	63
	Environnement tétraédrique . . . . .	64
	Environnement plan carré . . . . .	64
	Limites du champ cristallin . . . . .	65
VIII.3	Théorie du champ des ligands . . . . .	66
	Ligands $\sigma$ -donneurs . . . . .	66
	Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs . . . . .	67
	Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -accepteurs . . . . .	69
	Interprétations du modèle du champ des ligands . . . . .	70
VIII.4	Décompte d'électrons au sein d'un complexe de métal de transition	71
	Modèle covalent : formalisme de Green . . . . .	71
	Modèle ionique . . . . .	73
VIII.5	Mise en application : annales de l'agrégation de physique . . . . .	73

## Introduction et Bibliographie

Ce cours reprend quelques bases de chimie orbitale, exigibles au concours de l'agrégation de Sciences Physique option Physique. Les notions abordées sont ainsi aux programmes des classes préparatoires aux grandes écoles PCSI et PC (Fig. 1). Compte-tenu des contraintes de temps de la préparation à l'agrégation (4x 2h de cours), il ne s'agira pas d'un cours de chimie quantique exhaustif, mais d'un cours-TD synthétique autour des grandes notions clés à connaître et de la résolution d'exercices-type, tels que l'on trouve dans les compositions écrites de chimie de l'agrégation de physique.

Ce cours se sera inspiré des livres et ressources suivantes :

- **Chimie générale**, *Paul Arnaud*. Excellent bouquin pour les bases de chimie physique et chimie inorganique au niveau L1 et L2.

- **Structure électronique des molécules**, *Yves Jean et François Volatron*. Un ouvrage complet de chimie quantique, approfondi sur la thématique et en deux tomes. Vivement recommandé.

- **Introduction à la chimie quantique**, *Claude Leforestier*. Notions clés de base introduites dans le formalisme de la mécanique quantique.

- **Chimie Tout-en-Un, PC-PC\***, *Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète*. Un indispensable pour la prépa.

- **Chimie Tout-en-Un, PCSI**, *Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète*. Un indispensable pour la prépa.

- **Introduction à la chimie quantique**, *Claude Leforestier*. Pour tout ce qui est détails calculatoires et de mécanique quantiques.

- **Physique quantique**, de *Michel Le Bellac*, une alternative au Cohen-Tannoudji.

- **Chimie orbitale et Les complexes**, de *Martin Vérot*

<http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitale-L3.pdf>

[http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes\\_master.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf)

Des résumé sur ces thématiques pour l'agreg, avec d'autres points abordés, et dont nous nous serons inspirés sous aimable autorisation de son auteur. Qu'il en soit chaleureusement remercié ici.

PCSI		PC	
Notions et contenus	Capacités exigibles	Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>États physiques et transformations de la matière</b> Isotopes, abondance isotopique, stabilité. Ordres de grandeur de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau.  Quantification de l'énergie et spectroscopies (UV-Visible, IR, RMN).  Nombres quantiques n, l, m, et m <sub>l</sub> .  Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique.  Associer un type de transition énergétique au domaine du spectre électromagnétique correspondant. Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.  Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné. Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible). Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental. Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.	<b>3.1 Orbitales atomiques</b> Fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène.  Énergie et rayon associés à une orbitale atomique.  Représentation graphique conventionnelle d'une orbitale atomique.  Orbitales des atomes polyélectroniques ; énergie associée à une orbitale, dégénérescence des niveaux d'énergie.  Notion qualitative de charge effective.	Interpréter $ ψ ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et le relier à la densité de charge.  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.  Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental.  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.
<b>Classification périodique des éléments</b> Architecture et lecture du tableau périodique	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant. Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles. Citer les éléments des périodes 1 à 3 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique). <b>Mettre en œuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains corps simples.</b> <b>Élaborer ou mettre en œuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.</b>  Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément. Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.	<b>3.2 Orbitales moléculaires et réactivité</b> Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.  Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres : - recouvrement ; - orbitales liante, antiliante, non liante ; - énergie d'une orbitale moléculaire ; - orbitale σ, orbitale π ; - représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.	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).  Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.  Identifier la symétrie σ ou π 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
<b>Électronégativité</b>	Interpréter l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique en utilisant la notion qualitative de nombre de charge effectif. Interpréter la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.		
<b>Rayon atomique</b> <b>Rayon ionique</b>			

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013  
<http://www.enseignement-sup-recherche.gouv.fr>

17

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013  
<http://www.enseignement-sup-recherche.gouv.fr>

17

Notions et contenus	Capacités exigibles
Interaction d'orbitales de fragments	d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.  Prévoir l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.  Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.
Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires.	Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.  Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies.
Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.	Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de la constante de force de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.
Prévision de la réactivité : approximation des orbitales frontalières.	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.  <b>Approche numérique</b> : utiliser un logiciel de modélisation pour l'obtention d'orbitales moléculaires en vue d'une interprétation de la réactivité.  <b>Approche documentaire</b> : à partir de documents illustrant l'existence de bandes d'énergie dans les solides, analyser les propriétés de conduction électrique de matériaux.
<b>3.3 Orbitales moléculaires et structure des complexes.</b>	
Orbitales moléculaires de valence des complexes métalliques octaédriques	Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu la synthèse, l'analyse, la réactivité ou la caractérisation d'un complexe d'un métal de transition. Identifier parmi les orbitales de fragment fournies celles qui interagissent.

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013  
<http://www.enseignement-sup-recherche.gouv.fr>

18

Notions et contenus	Capacités exigibles
interactions entre fragments pour des ligands σ-donneurs intervenant par une seule orbitale.	Expliquer la levée partielle de dégénérescence des orbitales d.
Ligands π-donneurs et π-accepteurs Coordination des systèmes $z$ non délocalisés	Établir la configuration électronique de valence d'un complexe dont le diagramme d'orbitales est donné. 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 $z$ sur un fragment métallique donné.
<b>3.4 Activité catalytique des complexes</b> Cycles catalytiques.	Établir l'équation de réaction à partir d'un cycle catalytique donné. Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.
Processus élémentaires : addition oxydante, insertion et processus inverses.	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'une action 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.  <b>Approche documentaire</b> : à partir de documents impliquant des transformations en chimie bio-inorganique, analyser le rôle catalytique ou structurant des complexes métalliques.

Figure 1 – La chimie orbitale dans les programmes de PCSI et PC.

⚠ Ce sont ceux du BO 2013, les programmes sont amenés à changer, et c'est déjà le cas de celui de PCSI, qui ne contient plus d'orbitale (voir BO 2021). Celui de PC change et arrivera courant janvier. ⚠

## PREMIÈRE PARTIE :

# Rappels d'atomistique

Si la notion d'atome apparaît dès l'Antiquité avec Leucippe, Démocrite et Épicure, il faut attendre la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle pour voir se développer une théorie autour de la structure de la matière. De Lavoisier, qui introduisit la notion d'élément chimique et de conservation de la masse au cours des réactions chimiques (1789), jusqu'à Bohr et son modèle atomique (1913), de grandes avancées et découvertes auront ainsi ponctué l'histoire de l'atomistique moderne (telles que le premier modèle de l'atome par Dalton en 1803, la découverte de l'électron par Thomson en 1897, l'avènement de la mécanique quantique, le modèle de Perrin-Rutherford en 1911, la mise en lien de la chimie quantique avec le tableau de Mendeleïev de 1869...).

Nous reprendrons avant toute chose quelques définitions importantes :

- Un type d'atome est caractérisé par les valeurs de deux nombres :  $Z$ , le **numéro atomique** (nombre de protons et également, dans le cas d'un atome électriquement neutre, celui d'électrons) et  $N$ , le nombre de neutron. La somme  $Z+N = A$  donne le **nombre de masse** de l'atome. Un couple de ces deux valeurs  $(Z, N)$  définit alors un **nucléide**, que l'on note  ${}^A_ZX$ . *Un nucléide est ainsi l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.*

- Un **élément chimique** est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique  $Z$ .

- On appelle **isotopes** d'un élément des nucléides qui possèdent le même nombre de protons ( $Z$ ) mais un nombre de neutrons différent ( $N$  et donc  $A$  différents, exemple de  ${}^{12}_6C$  et de son isotope radioactif  ${}^{14}_6C$ ).

Désormais, nous nous attellerons à décrire l'atome à l'aide des outils de la mécanique quantique. Seuls les principaux résultats seront donnés ici, et nous commencerons par décrire l'atome d'hydrogène. Pour des détails d'obtention et de calculs de ceux-ci, nous reportons le lecteur à la liste bibliographique précédemment élaborée.

# I L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes

## I.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

### Rappels : Fonction d'onde

L'état quantique d'un système à N particules chacune à des positions  $r_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) - soit l'ensemble des informations sur le système - peut être représenté à un instant t par une fonction mathématique  $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$  appelé **fonction d'onde** du système.

**Le carré du module de la fonction d'onde donne la densité de probabilité de présence**  $\frac{dP}{d\tau}$  de l'état quantique, soit également la probabilité dP de trouver le système considéré dans un volume donné dV.

$$|\Psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 = \Psi^*(r_1, \dots, r_N, t) \times \Psi(r_1, \dots, r_N, t) = \frac{dP(1r_1, \dots, Nr_N)}{d\tau}$$

Ce postulat est connu sous le nom de *l'interprétation de Copenhague* (Bohr, Born, Heisenberg et al., 1926). En conséquence, il en résulte que toutes les fonctions d'ondes sont **normalisées**, soit mathématiquement :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 \times d\tau = 1$$

En d'autres termes, cela traduit le fait que l'on doit forcément trouver le système quelque part dans tout l'espace.

L'évolution temporelle d'un état quantique  $|\Psi\rangle$  pour des systèmes non relativistes décrits par un hamiltonien  $\hat{H}$  est alors donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle$$

En chimie, on s'intéresse surtout à des situations (stationnaire) où l'hamiltonien est indépendant du temps : on peut alors découpler partie spatiale et temporelle de la fonction d'onde, de sorte que  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\phi(t) \cdot [\hat{H}\psi(\vec{r})] = i\hbar\psi(\vec{r}) \frac{\partial\phi}{\partial t} \iff \frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t}}{\phi(t)}$$

Les deux membres étant égaux, ils doivent donc nécessairement être égaux à une constante indépendante du temps et de l'espace. On peut montrer que cette constante est l'énergie E de l'état stationnaire. L'équation de Schrödinger se scinde alors en une équation stationnaire et une autre d'évolution temporelle :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{et} \quad i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t} = E\phi(t)$$

Si le système est dans l'état  $|\Psi_0(\vec{r})\rangle$  à l'instant initial t=0, avec  $|\Psi_0(\vec{r})\rangle$  solution de l'équation de Schrödinger stationnaire, l'évolution du système peut alors s'écrire :  $\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi_0(\vec{r})\rangle e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ .

Dans ce qui suit, on ne s'intéressera qu'au cas stationnaire ( $\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ ) et donc aux fonctions d'onde stationnaires.

Le cas de l'atome d'hydrogène ( $Z=1$ ) est relativement simple à traiter : s'agissant d'un électron gravitant autour d'un proton (supposé fixe), la seule interaction à prendre en compte est l'attraction coulombienne entre ces deux particules. Il en sera de même pour les systèmes **hydrogénoïdes**, c'est à dire des ions de nucléides (avec  $Z \neq 1$ ) qui ne contiennent qu'un seul électron (par ex.  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ),  $\text{Li}^{2+}$  ( $Z=3$ ),  $\text{Be}^{3+}$  ( $Z=4$ )...). L'hamiltonien s'exprime alors (en unités atomiques) selon :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_N} \Delta_N}_{\widehat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta}_{\widehat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\widehat{V}_{Ne}} \quad (1)$$

où le premier terme désigne l'énergie cinétique  $\widehat{T}_N$  du noyau de masse  $M_N$ , le second l'énergie cinétique  $\widehat{T}_e$  de l'électron et le troisième les interactions coulombiennes  $\widehat{V}_{Ne}$  entre l'électron et chacun des protons  $i$  du noyau  $N$ , distants de  $r_i$  de l'électron. En se plaçant dans le référentiel du noyau, le terme d'énergie cinétique nucléaire devient nul.

Nous noterons que nous aurons ici exprimé l'hamiltonien en unités atomiques <sup>(a)</sup>.

### 💡 Unités atomiques (u.a.)

En effet, les unités usuelles (SI) nécessiteraient d'utiliser systématiquement des puissances de 10 et ne sont donc pas adaptées pour décrire les systèmes quantiques. On exprimera ainsi :

- les longueurs en rayon de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 52,9 \text{ pm}$ .
- les masses en masse de l'électron  $m_e$
- les moments cinétiques en unités de  $\hbar$
- l'énergie en Hartree, avec  $1H = \frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} = 2Ry = 27,2 \text{ eV}$ .

Exprimer un résultat en u.a. revient donc à prendre  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $a_0 = 1$  et  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$  dans le résultat initialement exprimé en unités SI.

La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est alors possible et conduit à une infinité de couples solutions  $(\Psi_i, E_i)$ .

Chaque solution  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est alors le produit d'une fonction  $R_{n,l}(r)$  (partie radiale), et d'une fonction  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  nommée *harmonique sphérique* (partie angulaire), où  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  sont appelés **nombres quantiques** respectivement *principal*, *azimutal* et *magnétique*.

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \quad (2)$$

L'**énergie** qui y est associée ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  :

$$E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (3)$$

avec  $Ry = 13,6 \text{ eV}$  (constante de Rydberg exprimée en eV, correspondant au potentiel d'ionisation de l'hydrogène dans son état fondamental).

(a). Sans quoi ce dernier s'écrirait en unités traditionnelles, par exemple pour l'atome d'hydrogène dont on considère le noyau fixe (càd premier terme nul)  $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$

Ainsi l'énergie de l'électron dans un système hydrogénoïde est quantifiée. Cette énergie est d'autant plus basse que la charge du noyau est grande (l'interaction électron-noyau est d'autant plus forte que le numéro atomique de l'hydrogénoïde est grand, c'est à dire que le noyau est gros : il est donc logique que l'énergie de l'électron y soit d'autant plus stabilisée (càd basse)). La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie représentera alors le nombre de fonctions d'onde correspondant à ce niveau d'énergie.

L'expression de la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  peut être bien entendu mathématiquement calculée et exprimée à l'aide des polynômes de Laguerre. La forme générale de  $R_{n,l}(r)$  repose en un produit d'un préfacteur, d'un polynôme de Laguerre et d'une exponentielle (Fig.2). Les expressions de la partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$  sont établies en Fig.2.

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$

$l$	$m$	$Y_l^m(\theta, \chi)$
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$
	$\pm 1$	$Y_1^{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta e^{\pm i\chi}$
2	0	$Y_2^0 = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$Y_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\chi}$
	$\pm 2$	$Y_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\chi}$
3	0	$Y_3^0 = \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$Y_3^{\pm 1} = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\chi}$
	$\pm 2$	$Y_3^{\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2}\pi} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\chi}$
	$\pm 3$	$Y_3^{\pm 3} = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\chi}$

Premières harmoniques sphériques

Fonctions radiales de l'atome hydrogénoïde

**Figure 2** – Expression des parties radiales et angulaires des diverses fonctions d'onde pour les atomes hydrogénoïdes

Si  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est normalisée et antisymétrique pour l'échange d'électrons (conditions devant être satisfaite de par la nature des électrons (fermions)), alors  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est appelée **orbitale atomique**.

## I.2 Les nombres quantiques

Chaque fonction propre de l'atome d'hydrogène ou par extension d'un système hydrogénoïde est ainsi caractérisée par un ensemble de trois nombres quantiques ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ), avec :

- le **nombre quantique principal**  $n$ , entier naturel supérieur ou égal à 1 ( $n \geq 1$ ). On associe  $n$  à la périodicité des propriétés des éléments et à chaque  $n$  est associé une couche électronique, dénommée souvent par des lettres majuscules : K, L, M, N, O... pour respectivement  $n=1, 2, 3, 4, 5...$

- le **nombre quantique secondaire ou azimutal**  $l$ , entier naturel tel que  $0 \leq l < n$ , qui définit la sous-couche électronique à laquelle appartient l'électron. La valeur de  $l$  est indiquée par une lettre : s, p, d, f pour respectivement  $l = 0, 1, 2, 3$  (au-delà, on suit l'ordre alphabétique à partir de f). Physiquement,  $l$  est relié à la norme du moment cinétique de l'électron.

Ce nombre  $l$  déterminera ainsi la forme de l'orbitale atomique, que l'on représentera schématiquement et arbitrairement comme le volume particulier de l'espace où l'on a 95% de chance de rencontrer un électron. Le caractère directionnel ainsi marqué de certaines orbitales (exemple des orbitales p) entraînera alors des conséquences importantes lors de l'explication de la formation de certaines liaisons chimiques (Fig.4).

- Le **nombre quantique magnétique**  $m_l$  est lui un entier relatif pouvant prendre les valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$  :  $-l \leq m_l \leq +l$ . Il quantifie la valeur de la projection du moment cinétique de l'électron suivant l'axe de quantification principal. Il déterminera l'orientation de l'orbitale par rapport à une direction donnée (exemple des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$ ).

On notera alors les noms des différentes orbitales atomiques OA (fonctions solutions de Schrödinger) d'après le modèle présenté dans le tableau suivant :

Valeur de n	Valeur de l	Valeur de $m_l$	Nom de l'OA	
n=1	l=0	$m_l=0$	1s	
n=2	l=0	$m_l=0$	2s	
	l=1	$m_l=-1$	$2p_{-1}$	
		$m_l=0$	$2p_0$	
n=3	l=1	$m_l=1$	$2p_1$	
		l=0	$m_l=0$	3s
		$m_l=-1$	$3p_{-1}$	
	l=2	$m_l=0$	$3p_0$	
		$m_l=1$	$3p_1$	
		$m_l=-2$	$3d_{-2}$	
		$m_l=-1$	$3d_{-1}$	
		$m_l=0$	$3d_0$	
		$m_l=1$	$3d_1$	
		$m_l=2$	$3d_2$	

NB : Selon le repère choisit et la valeur de  $m_l$ , on substituera plutôt le chiffre correspondant par la direction de l'orbitale, par ex. ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) au lieu de ( $2p_{-1}$ ,  $2p_0$ ,  $2p_1$ ) (voir Fig.3).

- La connaissance des trois nombres  $n, l, m_l$  (et donc de  $\Psi$ ) ne suffit cependant pas pour donner une caractérisation complète de l'électron : en effet, outre ses grandeurs classiques de masse et de charge, l'électron se décrit aussi par une grandeur purement quantique, le moment magnétique permanent  $\mu$ . Cette grandeur est quantifiée et ne peut prendre que deux valeurs possibles que l'on exprime généralement en fonction d'une unité de mesure du moment magnétique  $\mu_B$  appelée magnéton de Bohr :  $\mu = -2.m_S.\mu_B$  avec  $m_S = \pm\frac{1}{2}$ , le **nombre quantique magnétique de spin**. Le moment magnétique de spin de l'électron a été mis expérimentalement en évidence par Stern et Gerlach en 1921.

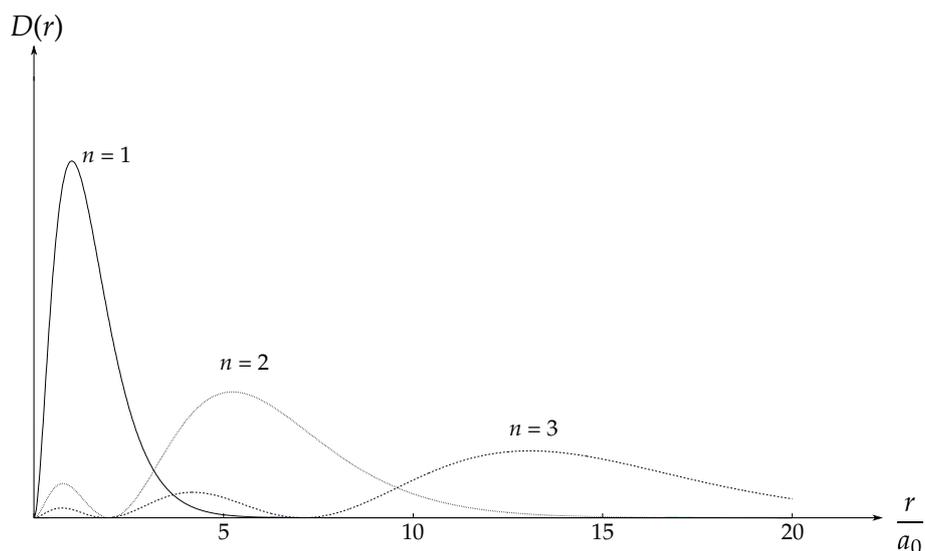
### I.3 Densité radiale

La densité de probabilité de présence d'un électron est une notion importante mais parfois difficile à représenter : on pourra ainsi plutôt utiliser la **densité de probabilité radiale**  $D(r)$ , qui correspond à la probabilité d'avoir un électron à la distance  $r$  du noyau et qui est définie par l'expression :

$$D(r) = r^2.R_{n,l}(r)^2 \quad (4)$$

Le tracé de  $D(r)$  pour plusieurs valeurs de  $n$  (Fig.3) permet de tirer les observations suivantes :

- La densité est nulle pour  $r=0$  et tend vers 0 lorsque  $r$  tend vers l'infini.
- Pour une orbitale  $s$ , il y a  $(n-1)$  annulations de la densité radiale.
- Chaque courbe présente un maximum absolu, qui correspond à la distance la plus probable de trouver l'électron. Il caractérise l'expansion spatiale de la fonction d'onde, ou encore son "**rayon**". Plus la valeur de  $n$  est grande, plus ce maximum est situé loin du noyau, les orbitales sont donc de plus en plus diffuses, ou autrement dit le rayon de la fonction d'onde croît avec la valeur de  $n$  (et ne dépend que peu de la valeur de  $l$  en général).

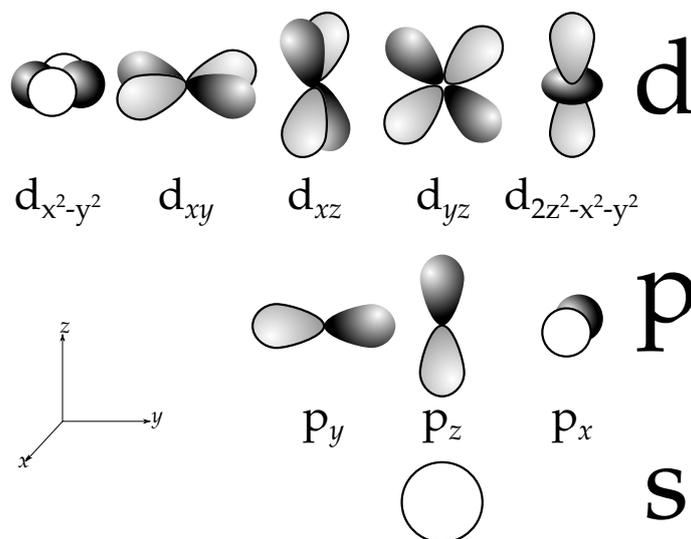


**Figure 3** – Distribution radiale pour les orbitales s et différentes valeurs de  $n$ . L'abscisse est donnée en fonction de  $r/a_0$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr, constante valant 52,9 pm.

## I.4 Distribution angulaire

Mais plus que la densité radiale, ce sera la partie angulaire qui différenciera les différentes orbitales. Il est ainsi courant de les représenter (Fig.4) en ne donnant qu'une forme simplifiée de l'expression réelle de la distribution angulaire. Le signe de cette dernière pouvant être aussi bien négatif que positif, il est indiqué avec une couleur et de manière relative.

Nous rappellerons qu'une surface où une fonction d'onde s'annule est appelée **surface nodale**, et que la fonction d'onde change de signe quand on traverse la surface nodale. Ainsi les orbitales ont  $l$  plans nodaux, de sorte qu'une orbitale  $s$  n'ait pas de plan nodal, une orbitale  $p$  en ait un et une orbitale  $d$  en ait deux.



**Figure 4** – Représentation schématique des orbitales atomiques s, p et d.

La représentation des orbitales atomiques réelles (càd en tenant compte de  $n$ , Fig. 5) montre que l'allure de celles-ci pour des valeurs de  $n$  élevées peut différer de la représentation classique donnée Fig.4. Cependant, l'allure globale et surtout la symétrie sont conservées.

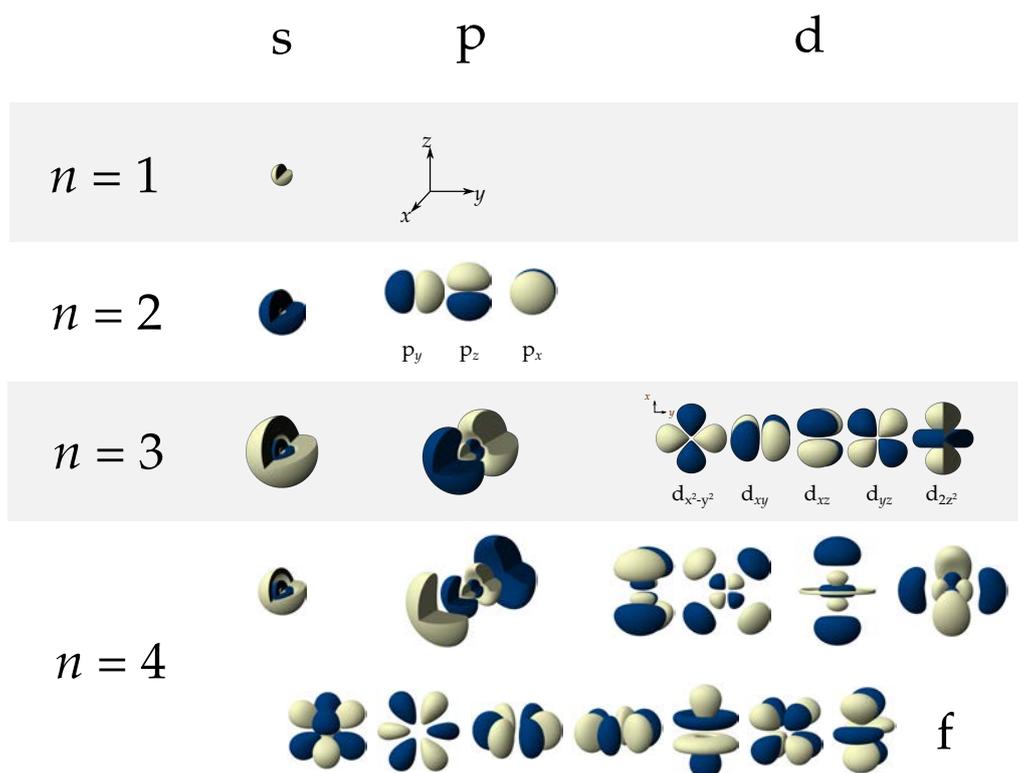


Figure 5 – Représentation de différentes orbitales pour des valeurs de  $n$  différentes

### Ce qu'il faut retenir - L'hydrogène et les hydrogénoïdes

- Une **orbitale atomique** est une fonction d'onde mono-électronique solution de l'équation de Schrödinger atomique mono-électronique.
- Le carré de la fonction d'onde représente la **densité de probabilité de présence** de l'électron.
- Il faut quatre **nombres quantiques**  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , dits principal, azimutal, magnétique et magnétique de spin, pour caractériser complètement l'électron de l'atome d'hydrogène ou d'un système hydrogénoïde.
- La représentation de la partie angulaire de la fonction d'onde donne lieu aux représentations connues pour les orbitales atomiques (Fig.4)

## II Atomes polyélectroniques

Pour un atome polyélectronique - soit un noyau de charge  $Ze$  autour duquel gravitent  $Z$  électrons - il devient impossible de trouver les fonctions propres analytiques exactes de l'opérateur hamiltonien lui correspondant, notamment du fait de l'apparition de termes de répulsion électrostatique  $\widehat{V}_{ee}$  entre électrons. L'hamiltonien du système s'exprime alors :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_N}\Delta_N}_{\widehat{T}_N} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta}_{\widehat{T}_e} \underbrace{-\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\widehat{V}_{Ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{ee}} \quad (5)$$

Il devient alors nécessaire de faire des approximations pour déterminer des fonctions d'onde approchées du système.

### II.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à séparer les variables positionnelles du noyau et des électrons : les noyaux se déplaçant en effet très lentement par rapport aux électrons, on peut en effet négliger toute corrélation entre leurs positions respectives. On peut alors réécrire l'hamiltonien comme une somme d'un hamiltonien électronique  $\widehat{H}_e$  et d'un hamiltonien nucléaire  $\widehat{H}_N$ , tel que  $\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{H}_N$ .

On pourra donc ne s'intéresser qu'à l'hamiltonien électronique, qui correspond aux énergies de transition électronique et négliger la contribution de l'hamiltonien nucléaire qui correspond aux énergies rotationnelles et vibrationnelles de la molécule (négligeables devant les énergies de transition électronique), de sorte que  $\widehat{H} \sim \widehat{H}_e$  par la suite.

### II.2 Approximation orbitaire ou monoélectronique

Soit  $e_i$  l'ensemble des trois coordonnées d'espace  $(x_i, y_i, z_i)$  de l'électron  $i$ . Alors la fonction propre (solution de l'équation de Schrödinger) décrivant l'ensemble des  $Z$  électrons de l'atome polyélectronique considéré est une fonction polyélectronique de la forme  $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z)$ . L'idée derrière l'approximation orbitaire est alors d'exprimer cette fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z)$  en un produit (de Hartree) de fonction monoélectronique  $\chi_i(e_i)$ , qui sont les orbitales atomiques de l'atome polyélectronique considéré<sup>(b)</sup> :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(e_i) \quad (6)$$

Néanmoins, pour respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons, on prendra plutôt un déterminant de Slater :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_i(e_i)| \quad (7)$$

(b). En quelque sorte on cherche à décorréler les électrons les uns des autres et les interactions mutuelles qu'ils pourraient avoir entre eux, et cela revient à considérer qu'un électron donné baigne en fait dans un champ moyen généré par les autres.

L'hamiltonien d'un système polyélectronique peut dans le cadre de cette approximation se ré-écrire comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques  $\widehat{h}_i$  :

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^Z \widehat{h}_i \quad (8)$$

De sorte que les orbitales atomiques sont solutions de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\widehat{h}_i \cdot \chi_i(e_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(e_i) \quad (9)$$

Il y a ainsi une infinité de solutions  $\chi_i$  auxquels sont associées les valeurs propres  $\epsilon_i$  qui sont les énergies des orbitales atomiques  $\chi_i$ . Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogénoïdes, chaque orbitale atomique  $\chi_i$  est écrite comme le produit d'une partie radiale  $R_{n,l}(r)$  et d'une partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ .<sup>(c)</sup>

L'énergie totale d'un système polyélectronique est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i \quad (10)$$

Si pour les hydrogénoïdes, l'énergie des fonctions propres ne dépend que de  $n$ , la situation est plus complexe pour les atomes polyélectroniques et l'énergie  $\epsilon_i$  de chaque orbitale atomique (OA)  $\chi_i$  dépend à la fois de  $n$  et de  $l$  (par ex. les orbitales 2s et 2p ne sont plus dégénérées comme cela était le cas pour un système hydrogénoïde).

En conséquence, les OA ayant les mêmes valeurs de  $n$  et  $l$  sont dégénérées (ex. des trois orbitales 2p ou des cinq orbitales 3d). Nous pourrions classer relativement les énergies des OA selon quelques règles simples :

- Pour une même valeur de  $l$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que  $n$  est grand :  $\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{3s} < \dots$  ou encore  $\epsilon_{2p} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{4p} < \dots$
- Pour une même valeur de  $n$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que  $l$  est grand :  $\epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{3d}$

Une estimation plus précise de la valeur énergétique d'un atome polyélectronique et/ou d'un de ses électrons dans une de ses OA sera donnée par la suite dans le cadre du modèle de Slater : mais auparavant, il nous est nécessaire de nous interroger sur l'organisation des électrons au sein des différentes orbitales atomiques de l'atome.

## II.3 Configuration électronique

Etablir la configuration électronique d'un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous-couches 1s, 2s, 2p, etc... Le nombre d'électron dans la sous-couche électronique est alors noté sous forme d'exposant derrière le nom de celle-ci : par exemple, écrire  $1s^2$  consiste à indiquer que l'orbitale 1s est occupée par deux électrons. Afin de déterminer la configuration électronique de chaque

(c). Nous noterons que, rigoureusement, on ne peut parler d'orbitale atomique qu'une fois l'approximation orbitale réalisée, donc qu'uniquement dans le cadre d'atomes polyélectroniques : néanmoins, par abus de langage et compte-tenu des grandes similitudes entre les fonctions propres des hydrogénoïdes et les orbitales atomiques d'un atome polyélectronique, on nomme également orbitale atomique les fonctions propres des systèmes hydrogénoïdes.

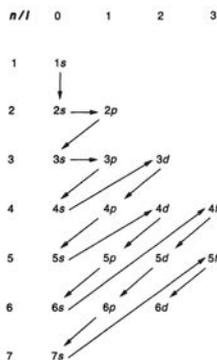
atome à l'état fondamental, un ensemble de règles est à respecter :

- **Le principe de stabilité maximale** : *Les électrons d'un atome polyélectronique occuperont les différents états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale dans son état fondamental.*

- **Le principe d'exclusion de Pauli** : *2 électrons d'une même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 mêmes nombres quantiques.*

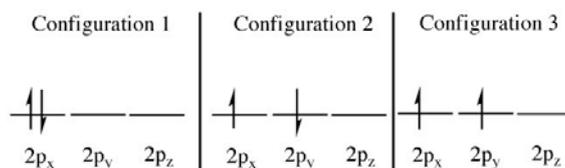
Cela entraîne le fait qu'une même orbitale ne peut contenir au plus que deux électrons, dont le spin est opposé.

- **Règle de Klechkowski** : *L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est caractérisé par la somme  $(n+l)$  croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux  $n$  croissants (Fig. 6).* Attention il s'agit de l'ordre de remplissage électronique : lorsqu'il y a ionisation, les électrons sont retirés progressivement des orbitales les plus hautes en énergie occupées vers les plus basses en énergies occupées.



**Figure 6** – Illustration de la règle de Klechkowski et de l'ordre de remplissage des orbitales atomiques

- **Règle de Hund ou du spin maximum** : *Chaque sous-niveau énergétique est peuplé du maximum d'électrons de même spin.* Si l'on prend l'exemple des orbitales 2p, dans lesquelles on devrait placer deux électrons, trois possibilités s'offrent en effet à nous (Fig.7). Seule la configuration n°3 est à retenir d'après la règle de Hund, puisque c'est celle qui en fait correspond à la plus grande stabilité. En effet, dans la configuration n°1, les deux électrons occupant la même orbitale, cette configuration ajoute énergétiquement un terme de forte répulsion électrostatique. Enfin, si l'on s'intéresse à la différence d'énergie entre les configuration n°2 et n°3, que l'on appelle énergie d'échange, alors on peut montrer que la configuration n°3 est plus stable que la n°2.



**Figure 7** – Illustration de la règle de Hund

• A cela il faut ajouter un critère énergétique, pouvant entraîner quelques exceptions à la règle de Klechkowski. En effet, la stabilité d'un atome est souvent renforcée lorsqu'une sous-couche est remplie ou demi-remplie. Ainsi, si l'on prend l'exemple du cuivre ( $Z=29$ ), la règle de Klechkowski privilégierait la configuration suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . Néanmoins, c'est la configuration suivante, plus stable énergétiquement, qui est retenue :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ .

On distinguera alors les **électrons de valence** - ceux occupant les OA de plus haute énergie, le plus souvent ceux qui ont le nombre quantique principal  $n$  le plus grand additionnés à ceux de la sous-couche  $(n-1)$  uniquement dans le cas où cette dernière ne serait pas pleine - des **électrons de cœur** - ceux occupant les OA d'énergies les plus basses.

Les électrons de valence seront ceux impliqués dans les liaisons chimiques et qui seront à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

### Application 1 - Configurations électroniques :

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène, du chrome, du zirconium et du tungstène.

2. Donner le nombre d'électrons de valence de ces éléments.

#### Solution

1. O ( $Z=8$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ou  $[He] 2s^2 2p^4$  / Cr ( $Z=24$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  ou  $[Ar] 4s^1 3d^5$   
 Zr ( $Z=40$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$  ou  $[Kr] 5s^2 4d^2$   
 W ( $Z=74$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 5s^2 4d^10 5p^6 6s^2 5d^4$  ou  $[Xe] 6s^2 4f^14 5d^4$   
 2. O : 6 électrons de valence / Cr : 6 / Zr : 4 / W : 6

## II.4 Modèle de Slater

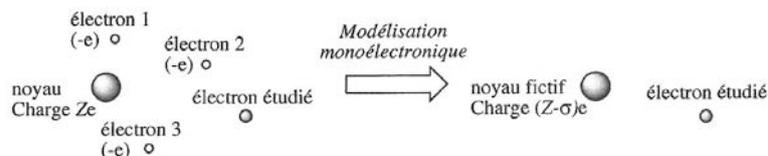


Figure 8 – Principe de l'approximation de Slater.

Fort de tout cela, il nous reste à estimer d'une manière simple l'énergie d'un atome polyélectronique, et nous utiliserons pour cela l'approximation de Slater. L'idée étant toujours de s'abstraire des interactions interélectroniques, Slater proposa de remplacer les termes de répulsion interélectronique par un champ moyen central (Fig.8) :

ainsi, pour un électron donné  $i$ , tout se passe comme s'il était seul en interaction avec un noyau fictif de charge  $(Z-\sigma_i)e$ . Introduire un tel noyau fictif permet de rendre compte le fait que les électrons entre le noyau et cet électron  $i$  considéré écrantent, du point de vue de l'électron  $i$ , la charge du noyau. On obtient alors une charge effective  $Z^*$ , ressentie par l'électron  $i$ , définie telle que :

$$Z^* = Z - \sigma_i \quad (11)$$

avec  $\sigma_i$  la constante d'écran, qui peut se décomposer en somme de constantes d'écran dont la valeur est (empiriquement) déterminée selon la position de l'électron  $i$  et celle des électrons  $j$  lui faisant écran, et telles que décrites dans le tableau en Fig.9 :

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij} \quad (12)$$

		Etat de l'électron j faisant écran								
		$\sigma_{ij}$	1s	2s;2p	3s,3p	3d	4s;4p	4d	4f	5s;5p
Etat de l'électron i considéré	1s	0,31								
	2s;2p	0,85	0,35							
	3s,3p	1	0,85	0,35						
	3d	1	1	1	0,35					
	4s;4p	1	1	0,85	0,85	0,35				
	4d	1	1	1	1	1	0,35			
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35		
	5s;5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35	

**Figure 9** – Règles de Slater pour le calcul de la constante d'écran  $\sigma$  à partir des différentes contributions  $\sigma_{ij}$ . Les électrons s et p d'une même couche électronique sont regroupés en un même ensemble.

L'énergie en eV d'un électron de l'atome polyélectronique au sein d'une orbitale atomique donnée (ou énergie orbitale) pourra alors s'exprimer ainsi :

$$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{(Z_{n,l}^*)^2}{(n^*)^2} \quad (13)$$

Dans le modèle de Slater et toujours du fait des corrections ainsi appliquées par rapport au modèle hydrogénoïde,  $n^*$  représente le nombre quantique effectif :  $n^* = n - \delta$  avec  $\delta$  le défaut quantique. La correspondance (empirique) entre  $n$  et  $n^*$  est ainsi donné dans le tableau suivant :

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

L'énergie total de l'atome est alors obtenue selon l'équation 10.

Le rayon  $\rho$  d'une orbitale sera alors donné, en notant  $a_0$  le rayon de Bohr ( $a_0 = 52,9$  pm), par :

$$\rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \cdot a_0 \quad (14)$$

On montre ainsi que les orbitales de valence sont en général beaucoup plus diffuses que les OA de cœur : par exemple, dans le cas du phosphore ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ),  $\rho_{1s} = 3,6$  pm,  $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 19,6$  pm,  $\rho_{3s} = \rho_{3p} = 99,5$  pm.

**Application 2 - Application du modèle de Slater :**

1. Calculer l'énergie en eV associée à l'atome d'oxygène, en détaillant les calculs des énergies des différentes orbitales d'après le modèle de Slater.
2. Calculer l'énergie de première ionisation de l'oxygène.
3. La valeur trouvée dans la littérature est de 13,6 eV : comparez et justifiez.

**Solution**

1. Pour O :  $Z^*(1s) = 7,69$ , d'où  $E(1s) = -804,25$  eV.  
 $Z^*(2s, 2p) = 8 - 5 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s, 2p) = -70,39$  eV.  
 On a alors  $E^{tot}(O) = 2 \cdot E(1s) + 6 \cdot E(2s, 2p) = -2030,84$  eV.

2. Pour O :  $Z^*(2s, 2p) = 8 - 5 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s, 2p) = -70,39$  eV.  
 Pour  $O^+$  :  $Z^*(2s, 2p) = 8 - 4 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,9$  et  $E(2s, 2p) = -81,634$  eV.  
 On a donc  $E_1 = E(O^+) - E(O) = 5 \cdot E(2s, 2p) + 2 \cdot E(1s) - 6 \cdot E(2s, 2p) - 2 \cdot E(1s) = 14,2$  eV.

3. La valeur est différente de celle de la littérature du fait que le modèle de Slater fonctionne bien pour des éléments légers et diverge dès que  $Z$  augmente. Les interactions entre électrons sont en effet de plus en plus complexes quand le nombre d'électrons augmente.

**II.5 Mise en lien avec le tableau périodique**

La structure de la **classification périodique** est directement liée au remplissage successif des différentes sous-couches électroniques, donné par la règle de Klechkowski : on pourra alors découper le tableau périodique en différents blocs, correspondant au remplissage de différentes sous-couches électroniques (s, p, d ou f, Fig.10) puis diverses familles et groupe d'éléments au sein de ce tableau :

- les **alcalins** (Li, Na, K...) et les **alcalino-terreux** (Be, Mg, Ca...) pour les deux premières colonnes du bloc s (métaux) ;
- ; les **métaux de transition** du bloc d ;
- les semi-conducteurs (Al, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb...) les **chalcogènes** (O,

S, Se...), les **halogènes** (F, Cl, Br, I, At), les **gaz rares** (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) dans le bloc p ;

• les **lanthanides** ou les **actinides** selon respectivement chacune des périodes du bloc f, ces deux dernières formant les terres rares.

Le tableau périodique est divisé en quatre blocs distincts :

- Bloc s** (bleu) : H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.
- Bloc p** (orange) : B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Uut, Fl, Uup, Lv, Uuo.
- Bloc d** (rose) : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn.
- Bloc f** (vert) : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Figure 10 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Les considérations suivantes seront déduites des équations 13 et 14.

### Évolution de la charge effective :

Compte-tenu des valeurs des constantes d'écrantage, lorsque  $Z$  augmente alors la charge effective  $Z^*$  augmente également. Ainsi,  $Z^*$  augmente en se déplaçant de gauche à droite sur une période du tableau périodique ainsi que lorsque le déplacement se fait de haut en bas d'une colonne. Il en résulte entre autre que **les énergies des orbitales de valence s et p s'abaissent quand on se déplace de la gauche vers la droite d'une même période ou de haut en bas d'une colonne** : cela a une grande influence sur la réactivité chimique des différents éléments.

### Rayon atomique :

On associe le rayon de l'atome (rayon atomique) à la valeur du rayon  $\rho$  de l'orbitale peuplée électroniquement qui est la plus diffuse, pour laquelle  $n$  est maximal.

Puisque  $Z^*$  augmente **de gauche à droite d'une période**, alors le rayon  $\rho$  de cette orbitale atomique associée diminue également ( $n^*$  étant constant). De même, le rayon diminue sur une colonne lorsqu'elle est parcourue de bas en haut ( $n^*$  diminue). Il en est donc de même pour le rayon atomique.

En outre, plus le rayon atomique est élevé, plus l'atome sera polarisable : le nuage électronique étant d'autant plus éloigné du noyau de l'atome, il est en effet plus aisé de le déformer.

### Rayon ionique :

Pour un cation, du fait du départ d'un électron par rapport à l'édifice neutre, l'écrantage subi par les électrons de valence dans le cation diminue : la charge effective  $Z^*$  est donc plus grande et donc **le rayon ionique (du cation) est inférieur au rayon atomique** (càd le rayon de l'atome neutre). Par le même raisonnement, **le rayon ionique d'un anion sera plus grand que le rayon atomique** de l'atome neutre correspondant.

**Energie d'ionisation :**

L'énergie de première ionisation  $E_i$  (ou potentiel d'ionisation) est l'énergie nécessaire pour arracher à l'état gazeux un premier électron de la couche la plus externe de l'atome. Elle peut donc être assimilée à l'opposé de la valeur de l'énergie de l'orbitale atomique contenant cet électron des plus externes. Comme l'énergie d'une orbitale est d'autant plus petite que  $Z^*$  est grand, alors **l'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche à droite** d'une période du tableau périodique, et il en est **de même en allant de bas en haut** ( $n^*$  diminuant).

**Electronégativité :**

L'électronégativité  $\chi$  donne une idée sur la capacité de l'atome à attirer des électrons lorsqu'il est à l'intérieur d'une molécule. **Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons et garde les siens**, ce qui est une notion importante en vue de connaître la réactivité des composés.

Cette grandeur sans dimension peut s'évaluer selon trois échelles :

- **l'échelle de Mulliken**, où l'électronégativité est définie comme la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation  $E_i$  et l'affinité électronique  $A_e$  de l'atome. L'affinité électronique  $A_e$  est une grandeur qui mesure la capacité d'un atome à accepter un électron excédentaire.
- **l'échelle de Allred-Rochow** où l'électronégativité est proportionnelle à la force d'attraction qu'exerce le noyau sur l'électron le plus externe.
- **l'échelle de Pauling**, la plus couramment utilisée, où, en considérant deux atomes A et B, l'électronégativité de A ou B est calculée à partir des valeurs expérimentales des énergies de liaison des molécules A-A, A-B et B-B.

Quoiqu'il en soit, **l'électronégativité croît lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut** du tableau périodique. L'énergie des orbitales s ou p évolue de façon parallèle à l'électronégativité de l'atome.

**L'énergie  $\epsilon_i$  d'une orbitale est d'autant plus faible que l'atome est électronégatif.** En effet, plus les électrons sont proches du noyau (par définition de l'électronégativité), moins ils ressentent l'écrantage des autres électrons, donc plus  $Z^*$  est grand et donc plus  $\epsilon_i$  est faible.

## Ce qu'il faut retenir - Les atomes polyélectroniques

- **L'approximation orbitale** permet le traitement du cas de l'atome polyélectronique, en découplant l'hamiltonien du système polyélectronique en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques.

- La configuration des atomes polyélectroniques est régie par un ensemble de règles :

### Le principe de stabilité maximale :

*Les électrons d'un atome polyélectronique occuperont les différents états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale dans son état fondamental.*

### Le principe d'exclusion de Pauli :

*2 électrons d'une même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 mêmes nombres quantiques.*

### La règle de Klechkowsky :

*L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est caractérisé par la somme  $(n+l)$  croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux  $n$  croissants (Fig. 6).*

### Règle de Hund ou du spin maximum :

*Chaque sous-niveau énergétique est peuplé du maximum d'électrons de même spin.*

- Le **modèle de Slater** permet d'estimer l'énergie des électrons au sein des orbitales atomiques  $\epsilon_{n,l}$ , et donc l'énergie de l'atome E :

$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{(Z_{n,l}^*)^2}{(n^*)^2}$  avec la charge effective  $Z^* = Z - \sigma_i$  où  $\sigma_i$  est la constante d'écran.

Le rayon atomique est assimilé à la valeur du rayon  $\rho$  de l'orbitale peuplée électroniquement et qui est la plus diffuse (soit pour laquelle  $n^*$  est maximal) :

$\rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \cdot a_0$  avec  $a_0$  le rayon de Bohr, valant 52,9 pm.

## DEUXIÈME PARTIE :

## Diagrammes d'orbitales moléculaires

L'intérêt de la chimie quantique réside en l'explication de nombreux faits de réactivité et de propriétés des molécules chimiques. Par **molécule** on entendra *tout édifice chimique électriquement neutre résultant de l'association de plusieurs atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes*.

Le système à décrire se complexifie alors d'avantage, puisqu'en plus de la répulsion inter-électronique s'ajoute la présence de plusieurs noyaux en interaction les uns avec les autres au sein de l'édifice moléculaire.

## III De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire

## III.1 Hamiltonien du système moléculaire

En unité atomique et en prenant la notation A ou B pour désigner des noyaux de nucléides de numéros atomiques  $Z_A$  et  $Z_B$ , de masse  $M_A$  et  $M_B$ , distants d'une distance  $r_{AB}$ ; i ou j pour désigner des électrons distants entre eux d'une distance  $r_{ij}$ ;  $r_{iA}$  la distance entre l'électron i et le noyau A; N le nombre total de noyaux; n le nombre total d'électrons du système, l'hamiltonien du système moléculaire peut s'écrire comme la somme de différents termes :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A}_{\widehat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}}}_{\widehat{V}_{NN}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\widehat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\widehat{V}_{Ne}} \quad (15)$$

avec :

- $\widehat{T}_N$  est l'énergie cinétique des noyaux;
- $\widehat{V}_{NN}$  représente la répulsion inter-nucléaire;
- $\widehat{T}_e$  est l'énergie cinétique des électrons;
- $\widehat{V}_{ee}$  représente la répulsion inter-électronique;
- $\widehat{V}_{Ne}$  représente l'attraction électron-noyau.

Pour résoudre un tel système, il est nécessaire de réaliser plusieurs approximations :

## III.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette première approximation consiste à considérer que les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que ceux des électrons et que, en conséquence, les électrons se meuvent dans le champ des noyaux immobiles. On peut alors découpler partie électronique et partie nucléaire de la fonction d'onde du système :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n) \times \Psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (16)$$

où  $r_i$  et  $R_A$  représentent respectivement les coordonnées d'espace d'un électron i et d'un noyau A.

On peut alors limiter l'étude à la fonction d'onde électronique  $\Psi_e(r_1, \dots, r_n)$  et donc à l'hamiltonien électronique correspondant  $\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne}$ .

### III.3 Approximation orbitale et champ moyen

A ce stade, il est alors intéressant pour simplifier encore plus le système de faire l'approximation orbitale (dite encore monoélectronique) rencontrée précédemment, avec une approche de champ moyen.

Un électron  $i$  sera alors considéré comme un électron se mouvant dans un champ moyen généré par les noyaux et par les autres électrons, de sorte que l'on puisse réécrire  $\widehat{H}_e$  en un hamiltonien électronique de la forme :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{eff}(r_i) = \sum_{i=1}^n \widehat{h}_i(r_i) \quad (17)$$

Cela revient donc à écrire  $\Psi_e(r_1, \dots, r_n)$  sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde monoélectroniques  $\phi_i(r_i)$  associées chacune à un électron  $i$  du système moléculaire.

$$\Psi_e(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_i(r_i)| \quad (18)$$

Les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\phi_i(r_i)$  sont alors appelées **orbitales moléculaires** (OM) et sont solutions de l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique :

$$\widehat{h}_i \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (19)$$

L'énergie  $E$  de la fonction d'onde décrivant le système moléculaire est alors la somme des énergies  $\epsilon_i$  des orbitales moléculaires :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (20)$$

### III.4 Méthode LCAO

Il reste désormais à donner une expression des OM, et pour cela n'importe quelle base complète de fonctions peut servir de base. En pratique, on prendra les OA  $\chi_j$ , puisqu'elles permettent de donner un "sens chimique" à l'expression de l'OM : on lit ainsi directement la contribution d'un atome au sein de l'OM considérée via la valeur des coefficients de ses orbitales atomiques dans l'expression de l'orbitale moléculaire.

Il en résulte que l'OM est alors une combinaison linéaire des OA des atomes constituant la molécule : c'est la théorie LCAO, pour *Linear Combination of Atomic Orbitals* :

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (21)$$

$c_{ij}$  sont les coefficients des OA  $\chi_j$  dans l'OM  $\phi_i$

En projetant l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique sur une orbitale atomique  $\chi_k$ , alors :

$$\left\langle \chi_k \left| \hat{h} \right| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle = \epsilon_i \left\langle \chi_k \left| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle \right. \quad (22)$$

qui peut se réécrire :

$$\sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle}_{h_{kj}} = \sum_j c_{ij} \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{kj}} \quad (23)$$

Si l'on considère une base infinie (complète) d'orbitales atomiques pour développer les orbitales moléculaires, la méthode LCAO est exacte. En pratique, on se limite à un sous-ensemble d'orbitales qui puisse suffisamment décrire les propriétés du système : ainsi, on ne prendra par exemple par forcément en compte les orbitales décrivant les électrons de cœur (on retrouve alors d'un point de vue quantique la théorie de Lewis où l'on ne considère que les électrons de valence pour décrire les liaisons), et on retiendra pour chaque atome les OA de valence (de même  $n$ ). C'est ainsi cette **troncature de la base d'orbitales atomiques qui fait de cette méthode une approximation.**

### III.5 Déterminant séculaire

Comme seules les solutions autres que la solution nulle pour laquelle  $\epsilon_i = 0$  nous intéressent, il est possible de reformuler le problème sous la forme d'un déterminant lorsque l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique est projetée sur chaque orbitale atomique. Le déterminant ainsi obtenu est appelé **déterminant séculaire** :

$$|h_{kj} - \epsilon_i S_{kj}| = 0 \quad (24)$$

dont la résolution donne les énergies  $\epsilon_i$  pour toutes les orbitales moléculaires du système. Dans ce système, la matrice de l'hamiltonien est donnée par  $h_{kj} = \langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle$  et est nommé **intégrale de résonance** lorsque  $i \neq j$ , et **intégrale coulombienne** si  $i = j$ .  $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$  est appelée **intégrale de recouvrement**.

Une fois les énergies trouvées, les différents coefficients sont connus en résolvant l'équation dans laquelle l'énergie est maintenant numériquement connue. Enfin, les orbitales doivent également être normées, ce qui mène à la relation :

$$\sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} S_{jk} = 1 \quad (25)$$

Donnons un exemple concret d'un tel calcul quant à la molécule de dihydrogène  $H_2$ .

## IV Construction d'un diagramme d'OM : cas des diatomiques

### IV.1 Interaction entre deux orbitales atomiques identiques

Cela peut être le cas par exemple de la molécule de dihydrogène  $H_2$ , où deux orbitales  $1s$  de deux atomes d'hydrogène entrent en interaction.

Pour cet exemple, on notera de façon générique les orbitales atomiques par  $\chi$ , et par  $\phi$  les orbitales moléculaires. Une fonction d'onde sera notée  $\psi$ . On note  $H_{ab}$  l'intégrale de résonance existant entre deux orbitales atomiques (lesquelles seront supposées réelles dans tous les calculs demandés) :  $\chi_a$  (associée à un atome A) et  $\chi_b$  (associée à un atome B), interagissant par un hamiltonien  $\hat{H}$ . On note  $S_{ab}$  l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales atomiques.

On rappelle que ces intégrales et notations sont mathématiquement définies par les deux relations :

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{H} \chi_b d\nu \quad (26)$$

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \chi_b d\nu \quad (27)$$

Rappelons d'abord le cadre de l'étude, décrit plus en détails à la section précédente : on considère donc un système moléculaire décrit par un hamiltonien moléculaire dont les fonctions et valeurs propres seront notées respectivement  $\phi$  et  $\varepsilon$ . Les fonctions propres sont développées sur une base de deux orbitales atomiques  $\chi_a$  et  $\chi_b$ , réelles mais a priori non normées. De façon générique, on peut écrire :

$\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$  où  $c_a$  et  $c_b$  sont deux coefficients numériques supposés réels.

#### Equation de Schrödinger :

On repart de l'équation de Schrödinger :  $\hat{H} |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle$ .

Puis  $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \varepsilon \langle \phi | \phi \rangle$ .

L'énergie du système  $\varepsilon$  s'écrit donc :

$$\varepsilon = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (28)$$

$$= \frac{\langle c_a \chi_a + c_b \chi_b | \hat{H} | c_a \chi_a + c_b \chi_b \rangle}{\langle c_a \chi_a + c_b \chi_b | c_a \chi_a + c_b \chi_b \rangle} \quad (29)$$

$$= \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}} \quad (30)$$

## Déduction, à partir de cette expression de $\epsilon$ , de celle du déterminant séculaire :

En minimisant  $\epsilon$  par rapport à  $c_a$  d'une part et à  $c_b$  d'autre part, on peut montrer que l'on arrive au système d'équations ( $r = a, b$ ) :

$$\sum_{s=a,b} c_s [H_{rs} - \epsilon S_{rs}] = 0 \quad (31)$$

Pour cela, il suffit de repartir de la relation précédente de  $\epsilon$  que l'on peut réécrire sous la forme :

$$c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb} = \epsilon \times (c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}) \quad (32)$$

Pour minimiser l'énergie par rapport à  $c_a$ , il suffit de dériver la dernière relation par rapport à ce coefficient et d'annuler la dérivée partielle  $\frac{\partial \epsilon}{\partial c_a}$ . En effet on aura :

$$2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c_a} (c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}) + \epsilon (2c_a S_{aa} + 2c_b S_{ab}) \quad (33)$$

Ce qui donne :

$$c_a (H_{aa} - \epsilon S_{aa}) + c_b (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0 \quad (34)$$

Une équation semblable est obtenue en minimisant  $\epsilon$  par rapport à  $c_b$ .

$$c_b (H_{bb} - \epsilon S_{bb}) + c_a (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0 \quad (35)$$

On obtient donc le système d'équation précédemment cité. Ce système d'équations admet des solutions non nulles si et seulement si son déterminant est nul :  $|H_{ab} - \epsilon S_{ab}| = 0$ . On aboutit ainsi à l'expression du déterminant séculaire du système.

## Résolution du déterminant séculaire :

- On considère ici une interaction entre deux orbitales atomiques dégénérées (cas de  $H_2$  avec les deux OA 1s des hydrogène), avec

$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$ , appelée **intégrale coulombienne**

$H_{ab} = H_{ba} = \beta$ , appelée **intégrale de résonance**

$S_{aa} = S_{bb} = 1$  (**intégrale de recouvrement**)

$S_{ab} = S_{ba} = S \neq 0$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des valeurs négatives

- Avec ces nouvelles notations, le déterminant séculaire associé au système est le suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}$$

On résout donc  $\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$ .

D'où  $(\alpha - \epsilon)^2 - (\beta - \epsilon S)^2 = 0$  soit  $(\alpha - \epsilon - \beta + \epsilon S)(\alpha - \epsilon + \beta - \epsilon S) = 0$ . On en déduit alors les valeurs des énergies, respectivement la plus haute et la plus basse :

$$\boxed{\epsilon^- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} \text{ et } \boxed{\epsilon^+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}}$$

On peut alors en déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées  $\phi^+$  et  $\phi^-$ .

• On repart pour ce faire du système d'équation obtenu précédemment ( $c_b(H_{bb} - \varepsilon S_{bb}) + c_a(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$  et  $c_a(H_{aa} - \varepsilon S_{aa}) + c_b(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$ ) et appliqué à notre système à deux orbitales atomiques.

On a alors (entre autre) la relation  $(\alpha - \varepsilon)c_a + (\beta - \varepsilon S)c_b = 0$  à vérifier soit

$$c_a = -\frac{\beta - \varepsilon S}{\alpha - \varepsilon} c_b.$$

Les valeurs des coefficients sont alors trouvées en résolvant le système pour les valeurs  $\varepsilon^-$  et  $\varepsilon^+$  de l'énergie.

$$\text{Pour } \varepsilon^-, \text{ on a donc } c_a^- = -\frac{\beta - \varepsilon^- S}{\alpha - \varepsilon^-} c_b^- = -\frac{\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} S}{\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} c_b^- = -\frac{\beta - \alpha S}{\beta - \alpha S} c_b^-.$$

$$\text{Donc finalement } \boxed{c_a^- = -c_b^-}.$$

On utilise alors la condition de normalisation  $\langle \psi | \psi \rangle = 1 \iff c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1$ .

De ce fait,  $(c_a^-)^2 + (c_b^-)^2 + 2c_a^- c_b^- S = 1 \iff (c_a^-)^2 + (c_a^-)^2 + 2(c_a^-)^2 S = 1 \iff (c_a^-)^2 = \frac{1}{2(1-S)}$ . Et donc  $c_a^- = -c_b^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$  (choix arbitraire du signe de  $c_a^-$ , qui doit juste être relatif à  $c_b^-$ ).

$$\text{On fait pareil avec } \varepsilon^+ : c_a^+ = -\frac{\beta - \varepsilon^+ S}{\alpha - \varepsilon^+} c_b^+ = -\frac{\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S}{\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S}} c_b^+ = -\frac{\beta - \alpha S}{-\beta + \alpha S} c_b^+ \text{ et donc}$$

$\boxed{c_a^+ = c_b^+}$ . En utilisant de nouveau la condition de normalisation :

$$(c_a^+)^2 + (c_a^+)^2 + 2(c_a^+)^2 S = 1 \iff (c_a^+)^2 = \frac{1}{2(1+S)}, \text{ soit } c_a^+ = c_b^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

• En résumé, on trouve alors les deux couples de coefficients suivants :

$$\begin{cases} c_a^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ c_b^- = -\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} c_a^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ c_b^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{cases}$$

Cela mène aux expressions des orbitales moléculaires  $\phi^-$  et  $\phi^+$  (puisque  $\phi^i = c_a^i \chi_a + c_b^i \chi_b$  avec  $i = -$  ou  $+$ ) :

$$\begin{aligned} \phi^- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b) \\ \phi^+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a + \chi_b) \end{aligned}$$

Il ne nous reste donc plus qu'à reporter ces résultats sur un diagramme énergétique (Fig.11) :

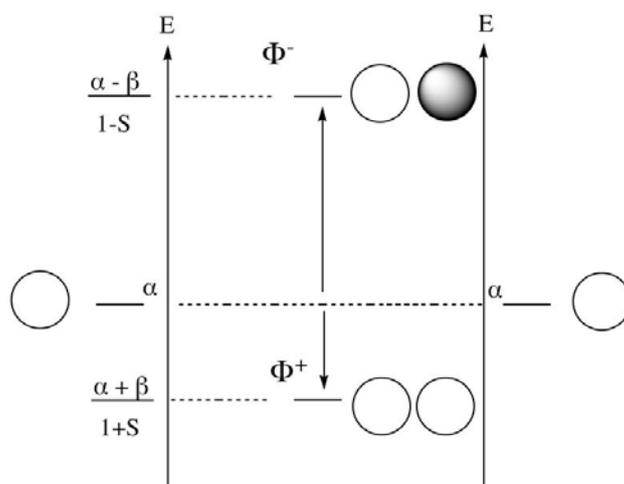


Figure 11 – Diagramme orbitalaire pour la molécule de  $H_2$

- On voit ainsi que l'on a formé autant d'orbitales moléculaires qu'il y a eu d'orbitales atomiques mises en jeu.

- Parmi ces OM, l'une se retrouve abaissée en énergie (par rapport à l'énergie de l'électron dans l'orbitale 1s de l'hydrogène), l'autre se retrouve déstabilisée. **La déstabilisation est plus importante que la stabilisation.** Cet écart énergétique entre OM stabilisée et OM déstabilisée est fonction du recouvrement S.

- Si l'on s'intéresse à la densité de probabilité de présence électronique dans les OM créées (en prenant le carré du module de leur fonction d'onde), on remarque que pour la fonction d'onde  $\phi^+$  il y a un accroissement de celle-ci dans la région internucléaire : dans cette zone, chaque OA possède une amplitude de même signe et l'amplitude totale de la fonction d'onde y est importante, car résultant de l'addition de deux fonctions d'onde d'OA de même signe. Pour ces raisons, l'orbitale stabilisée en énergie de fonction d'onde  $\phi^+$  est qualifiée d'**orbitale liante**, car elle est sujette à décrire le comportement des électrons susceptible de lier les deux atomes entre eux (on rappelle qu'une liaison covalente résulte en la mise en commun de deux électrons entre deux atomes).

- A l'inverse, la fonction d'onde de l'OM haute en énergie  $\phi^-$  se caractérise par une faible amplitude dans la région internucléaire : elle résulte de l'addition de fonctions d'onde d'OA de signe opposé. La probabilité de présence dans la région internucléaire est même nulle (plan nodal). Cette OM ne peut pas conduire à la formation d'une liaison chimique puisqu'aucun électron ne peut se trouver entre les deux atomes : on appelle alors l'OM de fonction d'onde  $\phi^-$  **orbitale antiliante**. Peupler électroniquement une telle orbitale entraînerait indéniablement à la déstabilisation énergétique de l'édifice moléculaire.

- Au vue de cela et puisque les OM se remplissent par ordre d'énergie croissante et que chaque OM peut accueillir au plus deux électrons de spin opposé, on peut entrevoir le résultat général suivant : **une interaction à deux**

**orbitales est toujours stabilisante** lorsque deux électrons sont mis en jeu et **destabilisante lorsqu'il y en a quatre** (puisque l'on peuple une antiliante dont la destabilisation est énergétiquement plus élevée que la stabilisation de l'OM liante peuplée également).

- **On a ainsi formé autant d'OM liantes que d'OM antiliantes.**

## IV.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (généralisation)

Nous pouvons ensuite étendre ces résultats à des systèmes moléculaires plus complexe, c'ad à la combinaison d'OA différentes, tant en forme qu'en énergie. Nous dégagerons ainsi quelques règles générales à appliquer pour pouvoir combiner (ou non) deux OA et ainsi tracer le diagramme orbitalaire résultant :

### Ce qu'il faut retenir - Combinaison d'orbitales atomiques différentes

- Dans le tracé du diagramme orbitalaire, il doit y avoir **autant d'OM que d'OA** mises en jeu.
- **La combinaison de 2 OA conduit à la formation d'une OM liante et d'une OM antiliante.** La stabilisation de l'OM liante est plus faible que la destabilisation de l'OM antiliante<sup>a</sup>.
- Le coefficient le plus grand dans l'OM liante est celui de l'OA de départ la plus basse en énergie. Dans l'OM antiliante, c'est le coefficient de l'OA de départ la plus haute en énergie.
- **La combinaison de 2 OA est d'autant plus favorable que leurs énergies sont proches.**
- **Le recouvrement entre OA doit être non nul .**

<sup>a</sup>. On peut montrer qu'elles sont chacune proportionnelles à  $S^2/\Delta\epsilon$  avec  $\Delta\epsilon$  la différence d'énergie entre les deux OA

Nous donnerons enfin quelques notions très utiles dans l'interprétation des diagrammes orbitalaires :

### Symétrie et recouvrement :

Nous venons de dire que deux OA  $\chi_1$  et  $\chi_2$  de recouvrement nul ne se combinent pas, ou autrement dit que deux orbitales centrées sur des atomes différents qui ne se recouvrent pas ( $S=0$ ), et qui sont alors dites **orthogonales**, ne peuvent interagir ensemble. Pour analyser et juger du recouvrement entre deux orbitales, trois méthodes s'offrent à nous :

- calculer l'intégrale de recouvrement  $S$
- Analyser les zones de l'espace où  $\chi_1$  et  $\chi_2$  sont simultanément non nulles.
- Analyser la symétrie de  $\chi_1$  et  $\chi_2$ .

En effet, Si des OA présentent le **même comportement de parité** par rapport à des opérations de symétrie (*réflexion par rapport à un plan de symétrie, rotation autour d'un axe, centre de symétrie...*), alors elles sont de **même symétrie** : elles engendrent un **recouvrement non nul** et peuvent intervenir dans une même combinaison linéaire.

Ce sera cette dernière méthode que l'on privilégiera en général, même si le second point peut convenir dans le cas d'interactions entre orbitales simples à traiter.

### Types de recouvrements :

Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière axiale, on parle de **recouvrement de type  $\sigma$** .

Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière latérale, on parle de **recouvrement de type  $\pi$** .

L'OM résultant d'un recouvrement  $\pi$  est dénommée orbitale  $\pi$ , celle issue d'un recouvrement  $\sigma$ , orbitale  $\sigma$ .

Dans le cas où de telles orbitales sont liantes et remplies, l'orbitale  $\sigma$  sera en général plus basse en énergie qu'une orbitale  $\pi$  et il en résulte qu'une liaison  $\pi$  est moins forte énergétiquement parlant qu'une liaison  $\sigma$ . Autrement dit, un recouvrement axial est toujours plus important énergétiquement parlant qu'un recouvrement latéral.

### Indice de liaison :

Pour caractériser la force d'une liaison au sein d'un édifice chimique entre deux atomes, on définit l'**indice de liaison I** :

$$I = \frac{1}{2}(n_{liant} - n_{antiliant}) \quad (36)$$

où  $n_{liant}$  et  $n_{antiliant}$  sont les nombres d'électrons respectivement liants et antiliants dans la molécule (diatomique). Plus il est élevé, plus la molécule est stable. On peut le mettre en lien avec le modèle de Lewis d'une molécule (un ordre de liaison de 1 indique une liaison simple, un indice de deux, une liaison double, etc.).

### Orbitales frontières : HO et BV

Après avoir réalisé le remplissage des OM avec les électrons provenant des deux atomes, on distinguera deux orbitales moléculaires particulières : l'**orbitale la plus haute en énergie occupée (HO)** pour haute occupée ou en anglais HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital* et l'**orbitale la plus basse en énergie vacante (BV)** pour basse vacante ou en anglais LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Ces deux orbitales, que l'on appelle **orbitales frontières**, sont d'une importance cruciale en chimie, car comme nous le verrons dans la partie suivante, on peut décrire et expliquer la réactivité entre deux molécules différentes par la seule interaction entre leur orbitales frontières, à savoir la HO de l'une et la BV de l'autre (hypothèse dite de Fukui).

Nous proposons maintenant de mettre en application ces concepts et règles dans l'exercice suivant sur le cas de la molécule de dioxygène O<sub>2</sub>.

*Exercice 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de O<sub>2</sub> :*

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O<sub>2</sub>.

2. Donner la configuration électronique de O<sub>2</sub> dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. Cet indice est-il en accord avec le schéma de Lewis de la molécule ?

3. La molécule de O<sub>2</sub> est-elle paramagnétique ou diamagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ? Commenter.

4. Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaison des espèces suivantes :

Espèce	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Énergie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	625	494	395
Longueur de liaison (Å)	1,116	1,208	1,35

5. On observe expérimentalement une fréquence de vibration de 1580 cm<sup>-1</sup> pour O<sub>2</sub> et de 1876 cm<sup>-1</sup> pour O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Commenter.

Solution

Voir en annexe.

### Corrélation électronique :

Parfois, lorsque l'écart énergétique entre orbitales s et p est faible (une dizaine d'eV), alors il faut considérer l'interaction entre orbitale s d'un atome et orbitale p de l'autre atome. Ainsi, pour une molécule A-B telle que les éléments A ou B sont à gauche de l'oxygène (voir tableau ci-dessous des valeurs des énergies des orbitales 2s et 2p des éléments de la seconde période du tableau périodique), il faut envisager l'interaction entre orbitales 2s de l'atome A et 2p<sub>z</sub> de l'autre atome B (et vice-versa). En effet, moins l'élément est électronégatif, plus l'écart énergétique entre orbitales s et p est faible et plus ces dernières peuvent interagir entre elles. On a alors une interaction entre 4 orbitales atomiques. On parle parfois d'**hybridation sp**, puisque les OM résultantes sont un mélange de ces deux types d'OA.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
E(2p) (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

On a une montée en énergie de l'orbitale 2σ, passant au-dessus des orbitales 1π. C'est ainsi le cas pour les molécules Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, qui présentent des diagrammes corrélés (Fig.12)

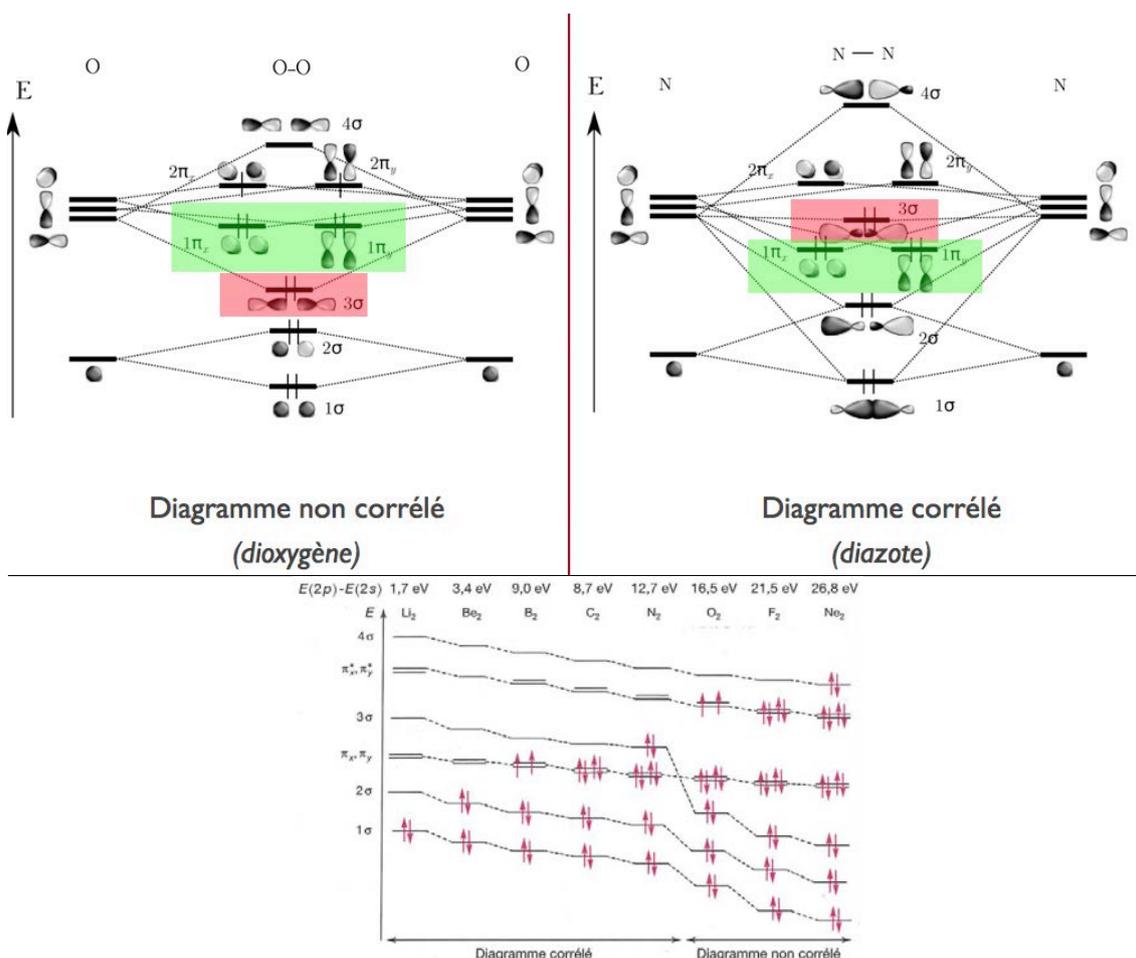


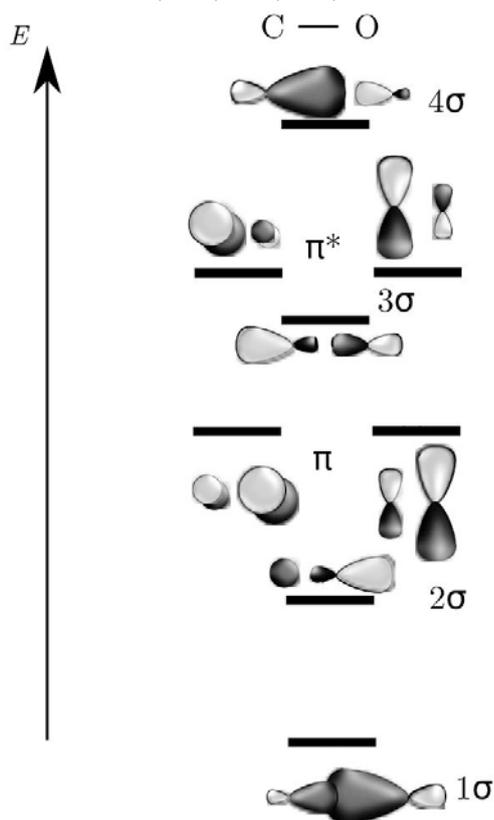
Figure 12 – Haut : Différence entre diagramme non-corrélé (O<sub>2</sub> à gauche) et corrélé (N<sub>2</sub> à droite)  
 Bas : Diagrammes orbitales de Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> et Ne<sub>2</sub>.

**Exercice 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO :**

1. On donne ci-dessous l'énergie des orbitales 2s et 2p des éléments de la deuxième période. Justifier que les énergies des orbitales 2p et 2s sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone. En outre, préciser si le diagramme orbitalaire du monoxyde de carbone sera corrélé ou non.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
E(2p) (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

2. On donne ci-dessous le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone, en ayant choisi un repère tel que l'axe z corresponde à l'axe internucléaire. Commenter le tracé effectué, en indiquant notamment quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène se sont combinées pour donner naissance aux différentes orbitales moléculaires. On pourra s'aider pour ce faire de considération de symétrie des orbitales atomiques par rapport aux plans (yOz) et (xOz).



3. Calculer le nombre d'électrons de valence dans la molécule CO. En déduire la configuration électronique de la molécule de monoxyde de carbone dans son état fondamental. Compléter le diagramme précédent. La molécule CO est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

4. La distance C-O dans l'ion  $\text{CO}^+$  vaut 111,5 pm contre 112,8 pm pour la molécule de CO. Que peut-on en conclure concernant la nature de la H.O. de la molécule de monoxyde de carbone ?

5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de  $\text{N}_2$  et de CO (si l'on veut pour cette dernière molécule calculer un indice de liaison, on prendra l'orbitale  $2\sigma$  comme non-liante). En utilisant les questions précédentes, citer deux grands types généraux de réactivité auxquels on peut s'attendre pour la molécule de monoxyde de carbone. Justifier.

6. Donner la structure de Lewis de la molécule CO respectant la règle de l'octet. Établir l'analogie entre le diagramme et cette structure de Lewis.

#### Solution

Voir en annexe.

On voit ainsi que les choses se compliquent dès qu'il y a plus de deux orbitales en interaction et qu'il devient compliqué d'intuiter la forme et le positionnement relatif en énergie des orbitales. S'il existe encore des règles permettant de traiter une interaction à trois orbitales, cela peut devenir très compliqué lorsque quatre orbitales et plus interagissent ensemble. Il faut alors trouver une astuce pour passer outre ce problème, et c'est là que la méthode des fragments nous sera utile.

# V Vers des molécules plus complexes : méthode des fragments

## V.1 Principe

Le but de la méthode des fragments est de décomposer une molécule complexe en deux parties plus simples dont les orbitales moléculaires sont connues (orbitales de fragments), et que l'on peut faire interagir ensuite ensemble pour obtenir les orbitales moléculaires de la molécule complexe en question. **On ramène ainsi au maximum le problème à des interactions à deux orbitales**, et les **mêmes règles** que celles utilisées précédemment pour construire un diagramme d'orbitales s'appliquent avec les orbitales de fragment.

Cette méthode repose en fait sur la théorie des groupes et la théorie des perturbations. La théorie des groupes d'abord, qui permet de savoir si l'interaction entre les différentes orbitales est nulle ou non. La théorie des perturbations ensuite, puisque l'on part de systèmes connus que l'on met en interaction (que l'on perturbe) pour obtenir le système final.

Ainsi, si l'on a deux fragments A et B dont on connaît les caractéristiques et les hamiltoniens associés  $\widehat{H}_A$  et  $\widehat{H}_B$ , les fonctions d'ondes et énergies respectives  $\{|\Psi_A^0\rangle, E_A^0\}$  et  $\{|\Psi_B^0\rangle, E_B^0\}$ . A très grande distance, les deux fragments sont sans interaction et forment un système dont l'hamiltonien peut s'écrire simplement  $\widehat{H}^0 = \widehat{H}_A + \widehat{H}_B$ . Pour cet hamiltonien de référence, on dispose d'un jeu connu de fonctions d'ondes et d'énergies propres associées  $\{|\Psi_i^0\rangle, E_i^0\}$  (i=A,B), réunion de celles des fragments A et B, et qui vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H}^0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \quad (37)$$

Au fur et à mesure que l'on rapprochera les fragments, nous aurons un nouveau terme d'interaction à prendre en compte, et l'hamiltonien du système  $\widehat{H}'$  sera alors la somme de l'hamiltonien de référence  $\widehat{H}^0$  et de l'hamiltonien  $\widehat{P}$  de perturbation :

$$\widehat{H}' = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{P} \quad (38)$$

où  $\lambda$  est un paramètre permettant de décomposer l'effet de la perturbation  $\widehat{P}$  (l'approche plus ou moins grande des deux fragments A et B, de l'infini ( $\lambda=0$ ) jusqu'à la distance pour réunir ces deux derniers et former la molécule A-B ( $\lambda=1$ ).  $\lambda$  est donc associé à l'intensité de la perturbation). Pour résoudre la nouvelle équation de Schrödinger, c'est-à-dire prenant en compte l'interaction entre les fragments, on pourra exprimer les nouvelles fonctions d'ondes du système  $\Psi_i$  et énergies  $E_i$  comme un développement polynomial :

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi_i^{(k)}\rangle \quad (39)$$

$$E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (40)$$

où  $E_i^{(k)}$  et  $|\Psi_i^{(k)}\rangle$  sont les corrections d'ordre k de l'énergie et des fonctions d'ondes qui, puisque la base des  $|\Psi_i^0\rangle$  peut servir de décomposition des  $|\Psi_i^{(k)}\rangle$ , peuvent se

réécrire sous la forme :

$$|\Psi_i^{(k)}\rangle = \sum_j c_{ij}^{(k)} |\Psi_j^0\rangle \quad (41)$$

Ainsi, le traitement mathématique pour obtenir les solutions de l'hamiltonien perturbé ( $\lambda=1$ ) amène aux formules suivantes des fonctions d'ondes  $\Psi_i$  et énergies  $E_i$  des orbitales moléculaires  $i$  considérées :

### ORDRE 1 :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \quad (42)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + |\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (43)$$

Avec :

-  $E_i^{(0)}$  et  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  les énergies (valeurs propres) et fonctions d'ondes du système non-perturbé

- Les corrections à l'ordre 1 des fonctions d'onde  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  et énergies  $E_i^{(1)}$  des orbitales moléculaires  $i$  du système considéré, en notant  $P_{ij} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P} | \Psi_j^{(0)} \rangle$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle = P_{ii} \quad (44)$$

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{P_{ij}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle \quad (45)$$

### ORDRE 2 :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} \quad (46)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + |\Psi_i^{(1)}\rangle + |\Psi_i^{(2)}\rangle \quad (47)$$

Avec :

- Les corrections à l'ordre 2 des fonctions d'onde  $|\Psi_i^{(2)}\rangle$  et énergies  $E_i^{(2)}$  des orbitales moléculaires  $i$  du système considéré

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{(P_{ij})^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (48)$$

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} \frac{P_{ij} \cdot P_{kj}}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \cdot (E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (49)$$

Pour plus de détails sur la méthode des perturbations, nous reportons le lecteur à la liste bibliographique faite au début de ce cours : en effet, nous nous limiterons ici à l'application qualitative de la méthode des fragments, et l'on ne s'intéressera qu'au placement énergétique relatif des OM obtenues les unes par rapport aux autres, avec un soin tout particulier pour la HO et la BV sur lesquelles peuvent se concentrer la réactivité entre composés (l'ordre énergétique de placement des OM que l'on choisit n'importe donc que peu, si ce n'est pour la HO et la BV).

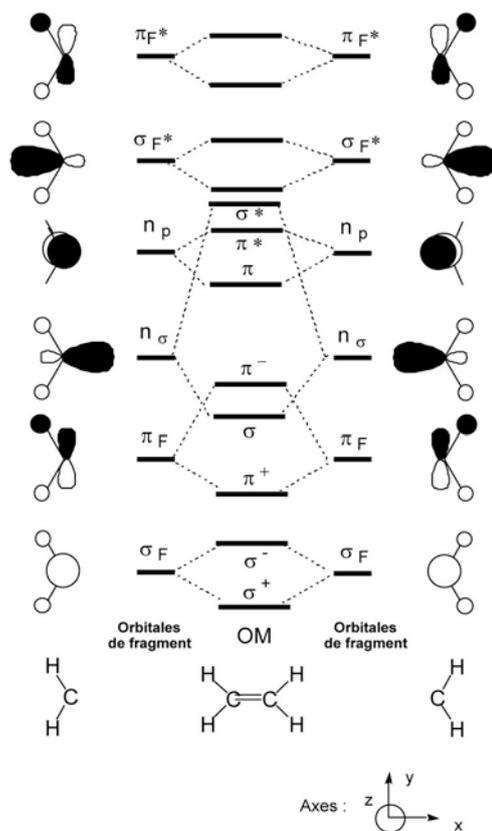
## V.2 Méthodologie

Le mieux pour cela est de réaliser les exercices applicatifs que nous proposons ici : les règles de construction de diagrammes orbitaires étant les mêmes pour les orbitales de fragments qu'avec les orbitales atomiques.

### *Exercice 3 : L'éthylène (D'après Agrégation Physique 2008) :*

On considère l'éthylène ( $C_2H_4$ ), dont on donne les OM :  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ,  $\pi^+$ , ... (Figure suivante). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités  $CH_2$  :  $\sigma_F$ ,  $\pi_F$ ,  $n_\sigma$ , ... Ces orbitales appelées orbitales de fragment sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques :  $1s$  pour les atomes d'hydrogène et  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.

1. Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée  $n_\sigma$ .



2. A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée  $n_p$  ?

3. Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir le fragment  $n_\sigma$  ? Pourquoi considère-t-on que  $n_\sigma$  est une orbitale non liante ?

4. Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de  $C_2H_4$  les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.

5. Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires :  $\sigma$  ou  $\pi$  d'une part, la présence ou l'absence de \* d'autre part.

6. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

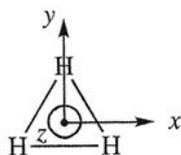
Solution

Voir en annexe.

Passons maintenant à un exercice type où l'on construit pour de bon un diagramme orbitalaire à l'aide de la méthode des fragments.

**Exercice 4 : Du fragment  $H_3$  à  $PH_3$  :**

On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules du type  $AH_3$ , dont la géométrie varie de plane à pyramidale. On considère dans un premier temps les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère  $(O, x, y, z)$ .



Par la suite, on considérera les éléments de symétrie suivants : le plan  $(O, x, y)$  noté  $\sigma_h$ , l'axe ternaire  $(O, z)$  (c'est-à-dire une rotation d'angle  $2\pi/3$  autour de l'axe), ainsi qu'un plan  $(O, y, z)$  noté  $\sigma_v$ . On appellera orbitale non symétrique (NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

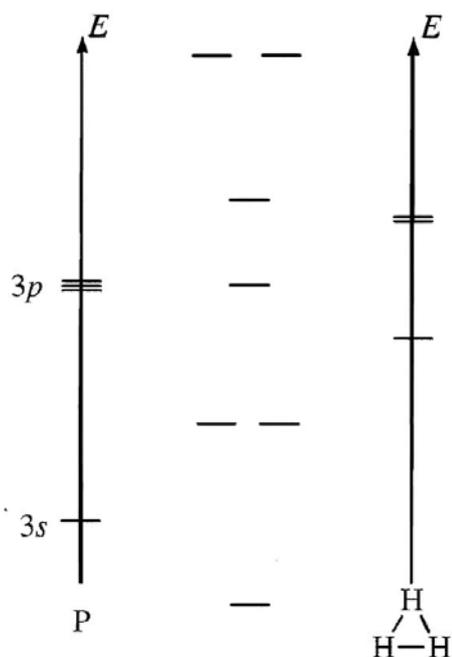
1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment  $H_3$  triangle équilatéral par combinaison linéaire des orbitales atomiques  $1s$  des atomes d'hydrogène. Vous procéderez par la méthode des fragments (fragment H-H et fragment H). Vous admettrez que les deux orbitales les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré).

2. Analyser les propriétés de symétrie de chacune de ces orbitales moléculaires par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), anti-symétrique (AS) ou non symétrique (NS).

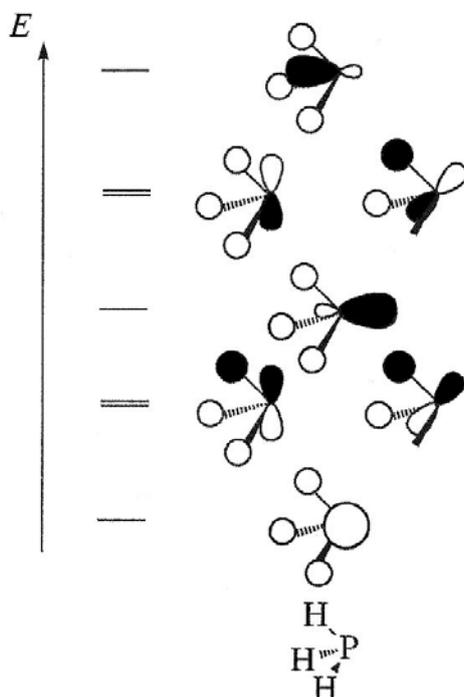
3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment  $H_3$  (méthode des fragments). Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?

4. Analyser les propriétés de symétrie de chacune des orbitales retenues pour le phosphore par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS). En déduire qu'une orbitale du phosphore se trouve isolée.

5. Combiner les orbitales du fragment P et du fragment  $H_3$ . On admettra que les orbitales moléculaires de  $PH_3$  plan issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de  $H_3$  restent dégénérées et on complètera le diagramme suivant. Procéder au remplissage du diagramme. Quelle orbitale constitue le doublet libre de  $PH_3$  ?



On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome de phosphore le long de l'axe z. Le nouveau diagramme d'orbitales moléculaires est proposé dans la figure suivante.



6. Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontalières de  $\text{PH}_3$  distordu. Quelle orbitale vous semble le mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de LEWIS? Cette orbitale est-elle seulement localisée sur l'atome de phosphore?

Solution

Voir en annexe.

### V.3 Quelques fragments classiques

On voit donc que le problème réside en fait à connaître ou identifier les fragments que l'on peut mettre en interaction pour obtenir la molécule visée. De la même manière que nous avons construit le diagramme orbitalaire de  $H_2$  précédemment, qui représente un fragment en soi, on peut mathématiquement construire d'autres fragments de base (par exemple  $H_3$  triangulaire) ou les déduire qualitativement par interactions successives avec d'autres fragments connus (comme nous l'avons fait à l'instant à partir de  $H_2$  et d'une orbitale 1s de l'hydrogène).

Afin de pouvoir donner directement et sans perte de temps les diagrammes orbitalaires de molécules complexes, il est donc intéressant de connaître les orbitales des fragments suivants :  $H_2$ ,  $H_3$  plan,  $H_4$  tétraédrique,  $H_4$  plan carré et des fragments de molécules classiques comme l'éthylène ou le butadiène.

Connaissant ces **fragments de base**, on peut déjà obtenir toutes les molécules de type  $AH_x$  ( $x = 2, \dots, 6$  et A un élément chimique ayant dans ce qui suit des orbitales s et p en orbitales de valence). Nous nous proposons à titre d'exemples de construire les diagrammes orbitalaires (orbitales de valence) de ce type de molécules à partir des orbitales des fragments de base évoqués ci-dessus.

#### $AH_2$ linéaire

Le diagramme orbitalaire pour  $AH_2$  linéaire est relativement simple :

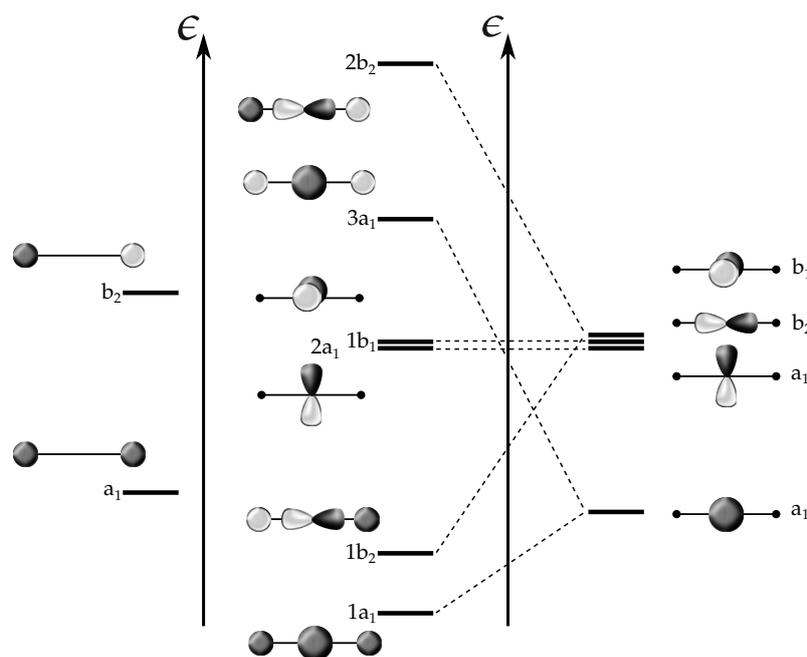


Figure 13 – Diagramme de construction des OM de  $AH_2$  linéaire

## AH<sub>2</sub> coudé

On peut déduire le diagramme de AH<sub>2</sub> coudé de celui de AH<sub>2</sub> linéaire par une distorsion de ce fragment, en raisonnant sur la stabilité énergétique des orbitales distordues obtenues : si l'on considère une même orbitale du fragment linéaire que l'on coude, une perte de recouvrements liants entre les différents lobes orbitales en son sein déstabilisera cette dernière énergétiquement, et l'orbitale du fragment coudé ainsi obtenue se retrouvera supérieure en énergie. A l'inverse, si la distorsion diminue des recouvrements anti-liants de l'orbitale du fragment linéaire, l'orbitale du fragment coudé résultante sera stabilisée et plus basse en énergie qu'elle ne l'était dans le fragment linéaire.

La représentation qui suit (Fig.14), où l'évolution énergétique des orbitales est représentée en fonction d'un paramètre expérimental (ici l'angle appliqué pour couder la molécule) s'appelle **diagramme de corrélation ou diagramme de Walsh**. Cela peut être très utile pour prévoir la géométrie préférentielle de certaines molécules, comme nous le verrons dans la partie suivante.

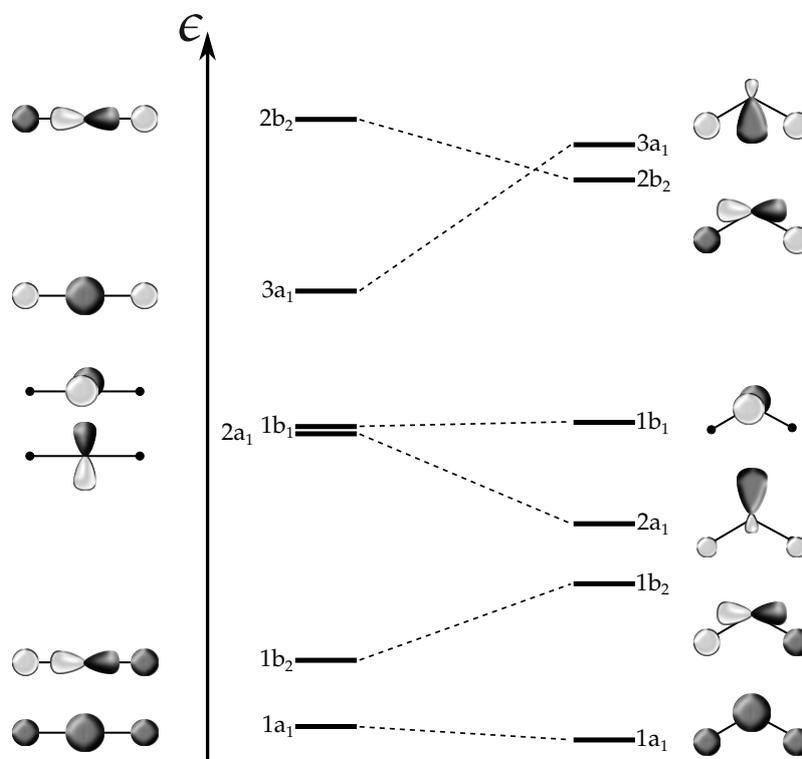


Figure 14 – Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule AH<sub>2</sub>

### AH<sub>3</sub> plan

Le diagramme orbitalaire pour AH<sub>3</sub> plan est le suivant :

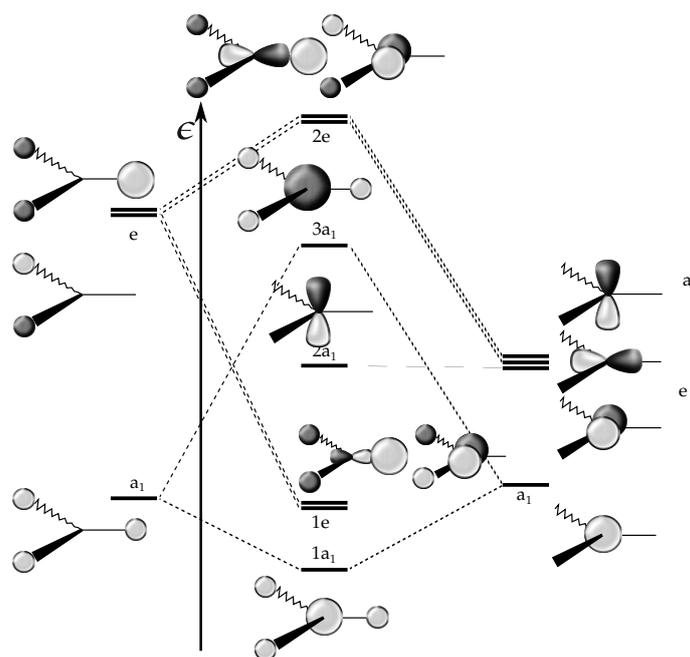


Figure 15 – Diagramme de construction des OM de AH<sub>3</sub> plan

### AH<sub>3</sub> pyramidal

De la même manière qu'avec AH<sub>2</sub>, on peut établir un diagramme de Walsh entre les configurations linéaire et pyramidale de AH<sub>3</sub>.

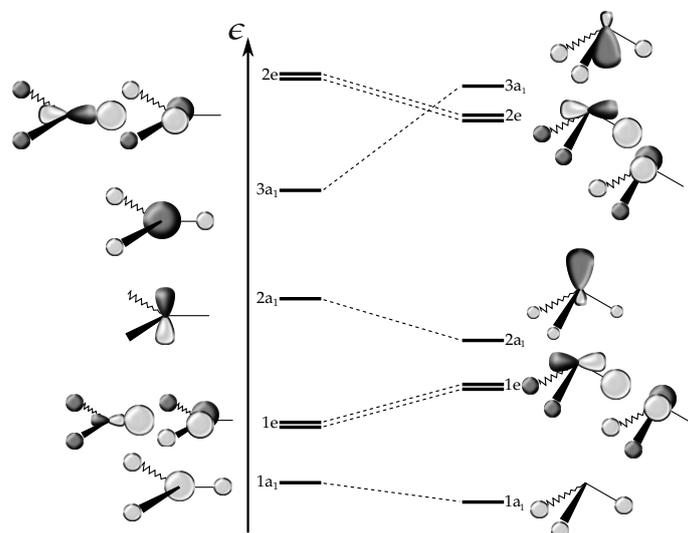


Figure 16 – Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule AH<sub>3</sub>

### $AH_4$ tétraédrique

Le diagramme orbitalaire pour  $AH_4$  tétraédrique est le suivant :

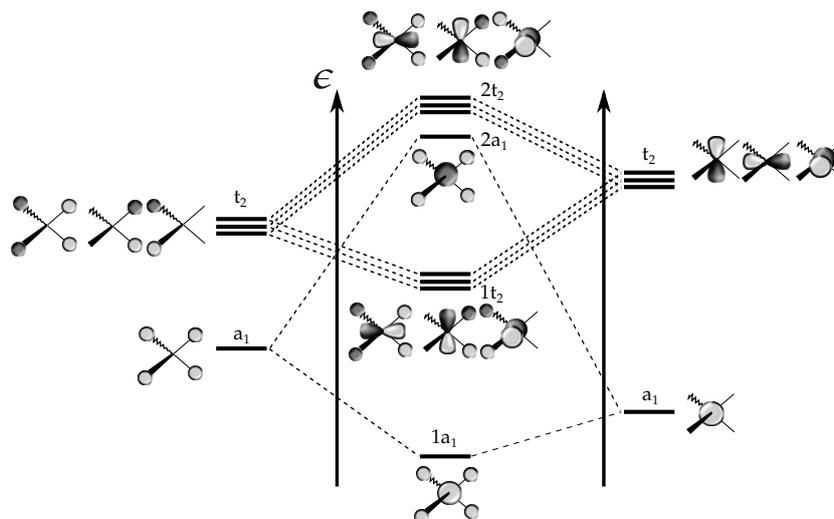


Figure 17 – Diagramme de construction des OM de  $AH_4$  tétraédrique

### $AH_4$ plan carré

Le diagramme orbitalaire pour  $AH_4$  plan carré est le suivant :

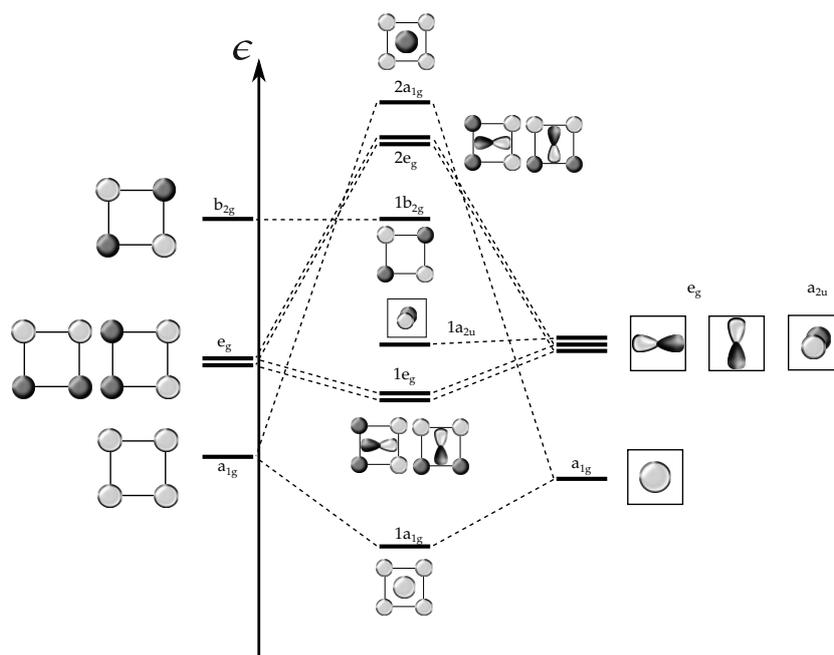


Figure 18 – Diagramme de construction des OM de  $AH_4$  plan carré

## L'éthylène

Le diagramme orbitalaire pour l'éthylène est on ne peut plus simple (à nouveau, on ne s'intéresse qu'aux orbitales de valence ici)...

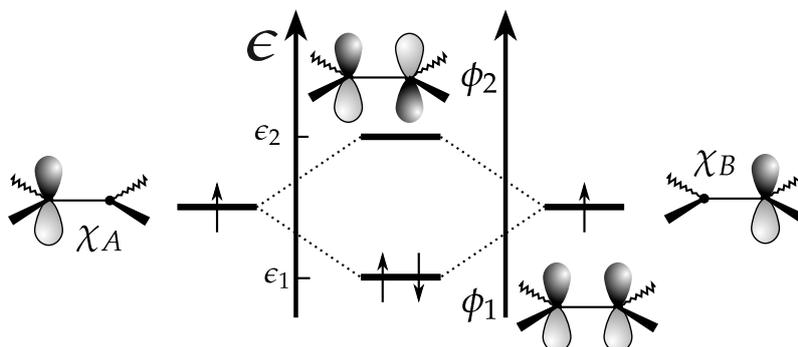


Figure 19 – Diagramme d'OM de l'éthylène

## Le propène

Le diagramme d'OM du propène se construit à partir de celui de l'éthylène et d'une orbitale  $p_z$  du carbone.

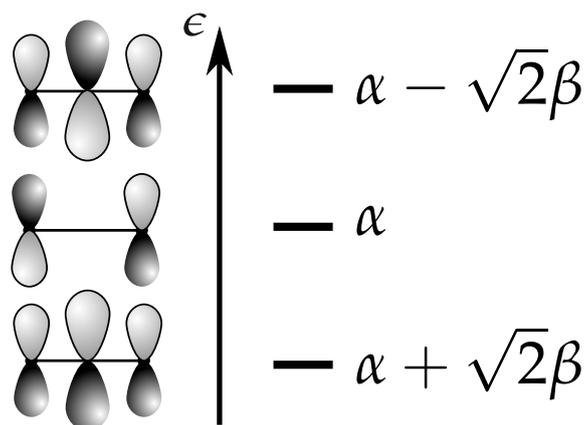


Figure 20 – Diagramme d'OM du propène

### Le butadiène

Le diagramme d'OM du butadiène peut se construire à partir de deux fragments éthylène entrant en interaction.

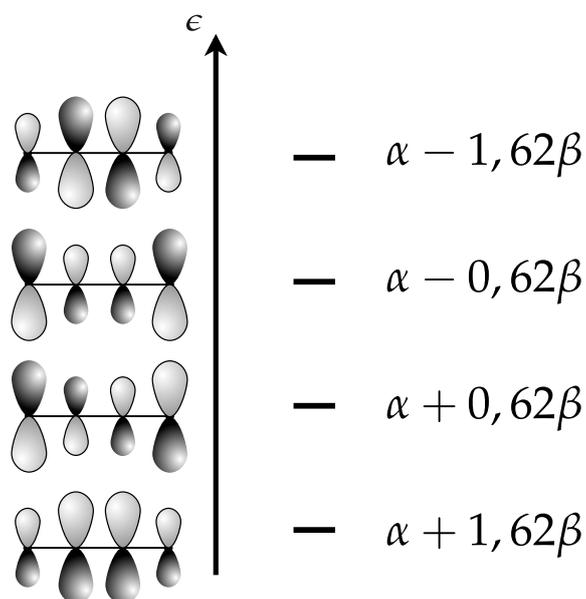


Figure 21 – Diagramme d'OM du propène

### Le benzène

Le diagramme d'OM du benzène peut se construire à partir de deux fragments propyl entrant en interaction.

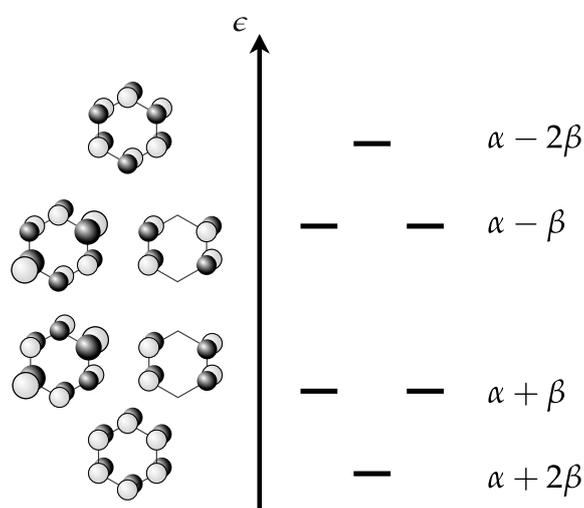


Figure 22 – Diagramme d'OM du benzène

Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive, et il nous faudra citer un cas important : celui de la molécule  $AH_6$  octaédrique. Nous nous proposons d'étudier ce cas dans la partie suivante d'applications de la théorie orbitale, puisque entrant pleinement dans la description des complexes de métaux de transition.

## TROISIÈME PARTIE :

## Applications du modèle orbitalaire

Nous axerons cette partie sur trois thèmes : la prévision de la géométrie la plus favorable d'une espèce, la prévision de sa réactivité, avant de parler enfin des complexes de métaux de transition.

## VI Prévision de géométrie : diagramme de Walsh et règle de la HO

Nous avons déjà entrevu dans la partie précédente, lors de l'élaboration de diagrammes orbitalaires pour des molécules de type  $AH_x$  que l'on pouvait déduire une conformation géométrique d'une autre (par ex.  $AH_2$  coudée à partir de  $AH_2$  plan) en établissant un **diagramme de corrélation**, ou **diagramme de Walsh**. Ce dernier représentait l'évolution en position des différents niveaux énergétiques des orbitales en fonction de la variation d'un paramètre (un allongement de la distance d'une liaison, un changement d'angle entre atomes, etc).

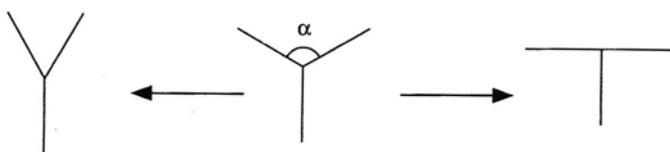
En remplissant les différentes orbitales électroniquement, on peut même déduire la conformation géométrique la plus stable d'une molécule. C'est ce qu'on appelle la **règle de la HO** :

*Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est la plus basse.*

En effet, on a ainsi minimisation de l'énergie totale du système étudié. Nous proposons d'illustrer ces deux notions à travers l'exercice suivant :

Exercice 5 : Géométries en T ou en Y pour les molécules  $AH_3$  :

On s'intéresse à nouveau au diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule du type  $AH_3$  trigonale.



1. Donner l'évolution énergétique des quatre orbitales moléculaires les plus basses d'une molécule  $AH_3$  trigonale lorsqu'un des angles ( $\alpha$ ) s'ouvre (géométrie en T) ou se referme (géométrie en Y). On pourra repartir pour cela du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de  $PH_3$  trigonale plane établi à l'exercice 6. On analysera alors l'évolution des recouvrements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.

2. Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces  $AH_3$  ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)

3. Prévoir la géométrie du dication  $NH_3^{2+}$ . Justifier la géométrie observée pour le trication  $SiH_3^{3+}$  ( $\alpha=160^\circ$ ).

Solution

Voir en annexe.

Nous venons de voir que dans le cas d'espèce  $AH_3$  à trois ou quatre électrons de valence, les géométries en T ou en Y sont les plus favorables. L'édifice se distord donc géométriquement afin d'acquérir une meilleure stabilité énergétique : c'est ce qu'on appelle l'**effet Jahn-Teller**, que l'on pourra aussi rencontrer lors de l'étude de certains complexes de métaux de transition.

*L'effet Jahn-Teller consiste en une levée de dégénérescence d'un niveau électronique dégénéré, non plein ou demi-rempli, due à une distorsion de la géométrie de l'édifice moléculaire et amenant à un abaissement de l'énergie du système.*

## VII Prédiction de la réactivité entre entités chimiques

### VII.1 Hypothèse de Fukui

Connaître les diagrammes orbitales de molécules peut se révéler très utile dans la compréhension de la réactivité entre composés. Fukui a ainsi exprimé en 1952 une hypothèse permettant de prévoir simplement la réactivité entre deux composés en analysant la position énergétique de leurs orbitales HO et BV.

#### Hypothèse de Fukui (1952) :

*Dans le cas de réactions sous contrôle orbitalaire, toute la réactivité d'une réaction peut être étudiée à partir de l'examen des interactions entre orbitales hautes occupées HO et orbitales basses vacantes BV des entités chimiques mises en jeu lors de la réaction.*

En effet, les orbitales HO et BV sont les plus proches en énergies et seront donc celles dont l'interaction conduit à la plus grande énergie de stabilisation.

On préférera toujours le produit de réaction issu de l'interaction entre HO et BV pour laquelle **l'écart énergétique est le plus faible** (cf règle du meilleur recouvrement entre orbitales si l'écart énergétique est faible).

En outre, une fois identifié les orbitales à l'origine de la réactivité entre les deux molécules, il est possible de prévoir quel atome de la première molécule interagira avec quel atome de la seconde molécule, en regardant les coefficients portés par chacun des atomes des différentes orbitales frontières mises en jeu : le produit majoritairement formé est alors obtenu en créant une liaison entre les deux atomes présentant **les coefficients les plus forts** (en valeur absolue).

***Exercice 6 : Prédiction de la réactivité - Agrégation 2018 :***

44. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	CH <sub>3</sub> I	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontalières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées

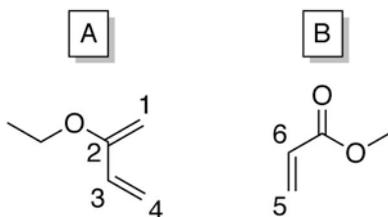
**Solution**

Voir en annexe.

Donnons un autre exemple centré sur une réaction de Diels-Alder :

Exercice 7 : Comparaison de réactivité entre deux entités :

On considère la réaction de Diels-Alder entre le diène A et le diénophile B représentés ci-dessous



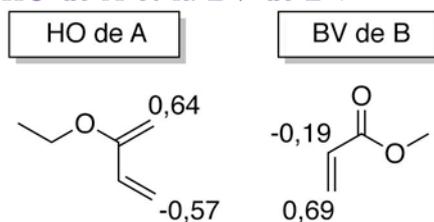
1. Montrer que l'on peut observer deux produits de réaction, isomères de constitution.

2. On donne, pour A et B les niveaux d'énergie des OM HO et BV de chaque molécule :

OM	Molécule A	Molécule B
BV	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 0,28\beta$
HO	$\alpha + 0,59\beta$	$\alpha + 1,15\beta$

Quelle est l'interaction entre orbitales frontières apportant la plus grande stabilisation de l'état de transition ? Ce résultat pouvait-il être qualitativement prédit ?

3. On donne les coefficients relatifs aux OA centrées sur C1, C4, C5 et C6 dans la HO de A et la BV de B :



Sachant que le produit majoritairement formé est obtenu en créant une liaison C-C entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeurs absolue), donner l'isomère de constitution obtenu de façon prépondérante.

**Solution**

Voir en annexe.

## VII.2 Calculs d'OM par la méthode de Hückel

Nous pouvons désormais nous questionner sur une méthode simple pour calculer facilement les énergies et expressions d'OM d'une molécule.

Dans le cadre de molécules conjuguées présentant un système  $\pi$  comme dans le cas de l'exercice précédent, la **méthode de Hückel** peut s'avérer un outils très facile et efficace pour cela (Fig.23). Si cette méthode n'est plus au programme des classes préparatoires, elle est à la base de logiciels de modélisation et de calculs d'orbitales atomiques et d'énergie, dont l'application **HuLis**, très utile pédagogiquement et qui peut être présentée aux élèves pour satisfaire l'encart "3.2 OM et réactivité - approche numérique" du programme de PC.

On peut ainsi très aisément calculer les expressions et énergies des OM  $\pi$  de la molécule en appliquant une série d'hypothèses supplémentaires sur le déterminant séculaire, pour faciliter la résolution de celui-ci. Ces hypothèses sont les suivantes :

- On nomme  $\alpha = H_{ii}$  **l'intégrale coulombienne**, qui représente l'énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.
- $\beta$ , **l'intégrale de résonance**, vaut  $H_{ij}$  si les atomes  $i$  et  $j$  sont adjacents, et 0 sinon. C'est la mesure de la force de la liaison entre deux atomes, reliée au recouvrement par l'approximation de Mulliken  $\beta \sim k \cdot S_{ij}$
- $\alpha$  et  $\beta$  sont des valeurs négatives.
- Enfin on prend pour **l'intégrale de recouvrement**  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker ( $S_{ij} = 1$  si  $i=j$ , 0 sinon)

Appuyons bien sur le fait que formulée ainsi, **la méthode de Hückel ne peut s'appliquer qu'à l'étude d'un système  $\pi$  d'une molécule conjuguée** : on parle de méthode de Hückel simple.

Pour inclure l'étude du système  $\sigma$  (en plus du système  $\pi$ ) d'une molécule, il faudra alors modifier la méthode et ne plus considérer les termes de recouvrements  $S_{ij}$  comme nul lorsque  $i \neq j$ . L'approximation de Wolfsberg-Helmholtz est alors utilisée ( $h_{ij} = \frac{K}{2} S_{ij} (h_{ii} + h_{jj})$  avec  $K$  la constante de Wolfsberg-Helmholtz) et on parle de **méthode de Hückel étendue**.

Enfin, pour plus de précision, on peut pousser la modélisation et les calculs à l'aide d'outils de chimie théorique : c'est ce que propose la base de données d'OM en ligne **Orbimol**, qui utilise la méthode de **Hatree-Fock** pour le calcul d'OM, et on pourra ensuite faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) pour plus de précision (inclusion de corrélation électronique).

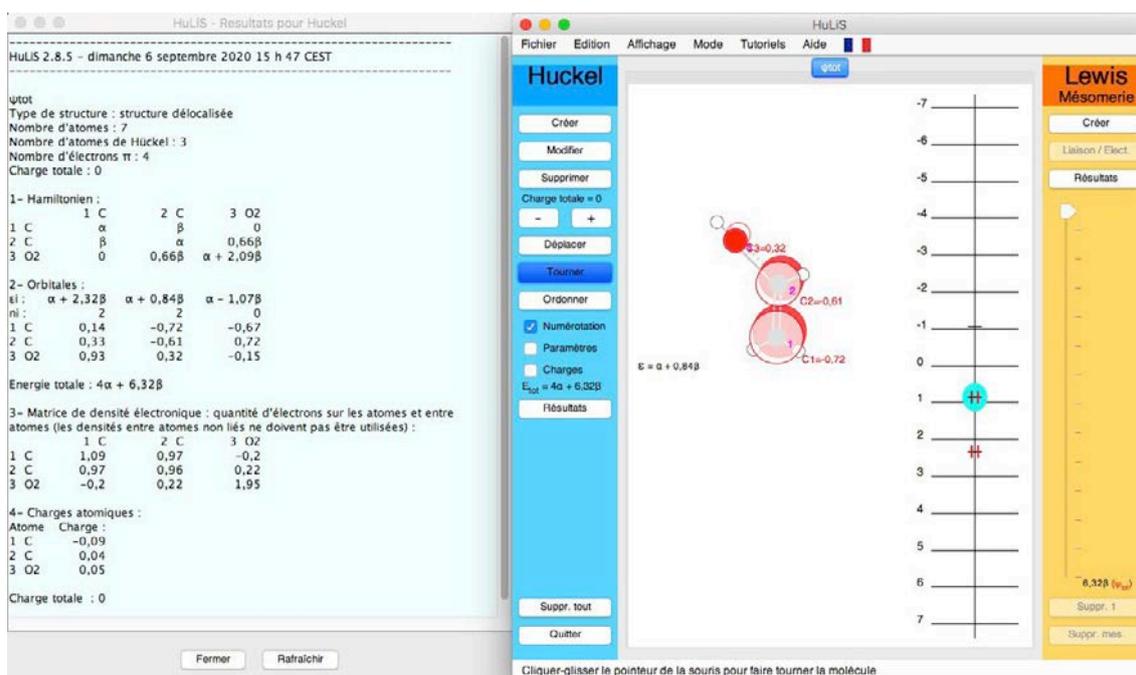


Figure 23 – Utilisation de l'application HuLis pour calculer et visualiser les OM  $\pi$  (ici la HO) de l'éthèn-1-ol.

### *Exercice 8 : Prédiction de la réactivité de l'éthèn-1-ol :*

L'utilisation de l'application HuLis (Fig.23) nous permet d'obtenir le système  $\pi$  de l'énol  $C^1H_2=C^2HO^3H$  :

$$\psi_1 = 0,14\phi_1 + 0,33\phi_2 + 0,93\phi_3 ; E_1 = \alpha + 2,32 \beta$$

$$\psi_2 = -0,72\phi_1 - 0,61\phi_2 + 0,32\phi_3 ; E_2 = \alpha + 0,84 \beta$$

$$\psi_3 = -0,67\phi_1 + 0,72\phi_2 - 0,15\phi_3 ; E_3 = \alpha - 1,07 \beta$$

Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?

#### Solution

Voir en annexe.

Donnons le cas du formaldéhyde comme dernier exemple : pour les plus curieux, nous proposons en annexe (avec la correction de tous les exercices) la détermination et résolution de son déterminant séculaire à l'aide de la méthode de Hückel.



### Ce qu'il faut retenir - Applications du modèle orbitalaire

- **Règle de la HO** : Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est la plus basse.
- **Hypothèse de Fukui** : Dans le cas de réactions sous contrôle orbitalaire, toute la réactivité d'une réaction peut être étudiée à partir de l'examen des interactions entre orbitales hautes occupées HO et orbitales basses vacantes BV des entités chimiques mises en jeu lors de la réaction.
- Connaître les **coefficients** portés par chaque atome (càd la contribution de chaque OA) au sein d'une orbitale frontière permet de "localiser" la réactivité de la molécule : pour deux molécules réagissant ensemble, les interactions se font entre les atomes portant les plus forts coefficients (en valeur absolue) au sein des orbitales frontières mises en jeu. Ces orbitales frontières sont choisies de sorte que l'écart énergétique entre elles soit minimal).
- **La méthode de Hückel simple** permet de trouver facilement les énergies et expression des orbitales moléculaires d'un système  $\pi$  d'une molécule conjuguée.

## VIII Les complexes de métaux de transition

Le dernier cas que nous traiterons dans ce cours est celui des complexes des métaux de transition, sujet très courant dans les compositions écrites de chimie de l'agrégation de physique, tant par le tracé de leur diagramme orbitalaire (que nous traiterons ici) que de leur utilisation en tant que catalyseurs (les cycles catalytiques seront ainsi traités en cours de chimie organique).

### VIII.1 Généralités sur les complexes

#### Définitions

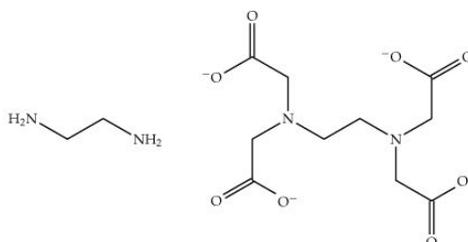
- Au sens le plus général du terme, un **complexe** se définit comme *l'association réversible entre deux ou plusieurs entités (ions, molécules...)*. D'une manière plus restrictive, c'est *l'association entre une ou plusieurs bases de Lewis (espèces riches en électrons) et un acide de Lewis (espèce pauvre en électrons)*. Dans ce qui suit, on ne s'intéresse qu'à l'association d'un ion métallique (métal de transition) et de ligands (organiques), et donc aux complexes de métaux de transition.

Au sein des complexes, l'énergie d'association entre espèces est de l'ordre de 100 kJ/mol, soit plus que l'énergie d'une liaison hydrogène (10 kJ/mol) mais moins qu'une liaison covalente (500 kJ/mol).

- Un **élément de transition** est un *élément chimique dont l'atome a une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peut donner lieu à des cations avec une sous-couche électronique d incomplète*<sup>(d)</sup>.

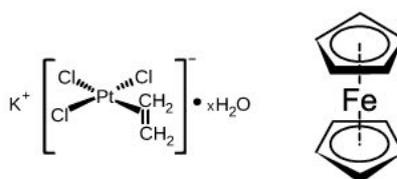
(d). Ainsi, les éléments de la colonne du zinc Zn ne sont pas des éléments de transition !

• Pour désigner le nombre de sites de coordination que possède un ligand (soit le nombre de différents atomes non contigus du ligand qui forment une liaison avec le métal), on utilise le terme de **denticité** ou de **chélation**. On parlera alors de ligand mono, bi, tri, tetra, penta, hexa,... poly-dentate (Fig.25).



**Figure 24** – CHELATION : A gauche : éthylènediamine (en), un ligand bidentate et à droite l'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA), un ligand hexadentate.

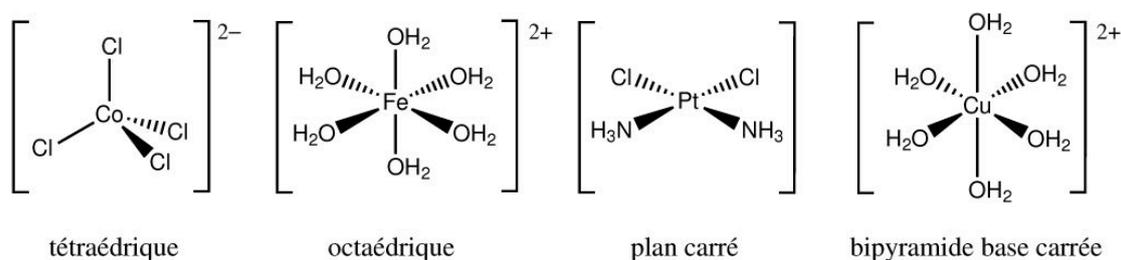
• Lorsque plusieurs atomes contigus forment une liaison avec un métal, on parle d'**haptacité**. Cela est possible en général lorsque le ligand a un système  $\pi$ . Pour les ligands polyhapto, on précise l'haptacité avec la notation  $\eta^n$  où n est l'haptacité (Fig.26).



**Figure 25** – HAPTICITÉ : À gauche, le sel de Zeise, à droite le ferrocène.

## Géométries des complexes

De nombreuses géométries peuvent ainsi être définies pour les complexes de coordination, et voici celles usuellement rencontrées :



**Figure 26** – Géométries usuelles pour les complexes de métaux de transition.

## Nomenclature des complexes

Quelques règles doivent être respectées dans l'écriture et la nomenclature des complexes.

- Ainsi, **pour écrire la formule d'un complexe**, on note entre crochets, d'abord le symbole de l'élément métallique, que l'on fait suivre par la formule brute des ligands anioniques qui lui sont coordonnés, puis de celle des ligands neutres, et ce en respectant à chaque fois l'ordre alphabétique si plusieurs ligands d'une même classe sont coordonnés au métal. La charge totale du complexe est enfin notée en exposant, à l'extérieur des crochets.

Par exemple :  $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^+$

- Pour désormais nommer un complexe, la méthodologie suivante est à adopter :

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge ou des préfixes). La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe : *di*, *tri*, *quadri*, *penta* ou *bis*-, *tris*-, *tétrakis*-, *pentakis*- si le ligand a déjà un préfixe multiplicateur. Les ligands anioniques se terminent par "-o". Les ligands neutres prennent des noms particuliers :  $\text{H}_2\text{O}$  : aqua,  $\text{NH}_3$  : amine, CO : carbonyle, NO : nitrosyl...

2. On donne le nom du centre métallique avec le suffixe «-ate» si le complexe est chargé négativement, tel quel sinon.

3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entres parenthèses sans espace avec le métal.

On rappelle que le **degré d'oxydation** (DO) d'une espèce représente *le gain ou la perte d'électrons d'une entité chimique par rapport à l'élément neutre*. On rappelle que la somme des DO de tous les éléments composant le complexe doit être égale à la charge de ce dernier. Par exemple, dans le cas de  $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^-$ , les ligands nitrito  $\text{NO}_2^-$  et chloro  $\text{Cl}^-$  sont anioniques et "apportent" 4 charges négatives à l'édifice, le ligand ammine  $\text{NH}_3$  n'en apporte pas puisqu'il s'agit d'un ligand neutre. Comme le complexe est chargé une fois négativement, alors nécessairement le cobalt "est chargé" 3+, et a donc un DO de (+III).

4. Lorsqu'il s'agit d'un sel complexe, on cite l'anion avant le cation.

Par exemple,  $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^-$  est la formule de diamminedichlorodinitritocobaltate(III).

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. Il s'agit alors de **ligands pontants**, que l'on doit indiquer dans la formule du complexe par le symbole  $\mu_n$ , où n est le nombre de métaux auxquels est relié le ligand. Il n'est pas nécessaire de préciser n quand ce dernier vaut 2 (ce qui constitue la majorité des cas).

**Application 3 : Nomenclature des complexes :**

Nommer les complexes suivants :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ;  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$

**Solution**

*(même si c'est en fait moins courant, on peut aussi utiliser quadr à la place de tétra)*  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  : hexacyanoferrate(II) de potassium  
 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  : chlorure de tétraamminedichlorocobalt(III)  
 $[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$  : chlorure de  $\mu$ -hydroxo-bis(pentaamminechrome(III))  
*(utile de préciser dipotassium, car la donnée du DO suffit pour le comprendre)*  
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  : tetrachloroplatinate(II) de potassium

Voyons maintenant comment décrire orbitalement parlant un complexe de métal de transition.

## VIII.2 Modèle du champ cristallin

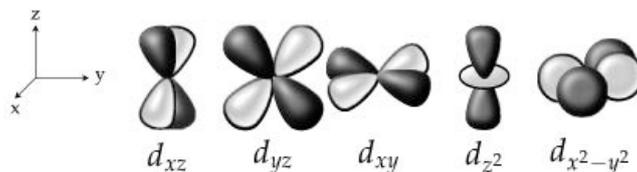
Hans Bethe et John Hasbrouck Van Vleck ont mis au point la théorie du champ cristallin dans les années 1930. Elle a d'abord été utilisée en chimie du solide avant d'être appliquée en chimie de coordination une vingtaine d'années plus tard. Ce premier modèle explique déjà un certain nombre de propriétés physico-chimiques des complexes.

### Hypothèses du modèle

Dans la théorie du champ cristallin, les complexes sont considérés comme le fruit d'une interaction purement **électrostatique** entre le métal et les ligands. Ces derniers sont assimilés à des charges électrostatiques ponctuelles qui vont venir perturber la structure électronique de l'ion métallique libre, à savoir notamment le positionnement énergétique de ses orbitales d de valence, dont on rappelle la forme en Fig.28.

Ces deux hypothèses du champ cristallin vont alors entraîner plusieurs conséquences :

- D'abord, la structure électronique du complexe va dépendre de sa géométrie,



**Figure 27** – Formes des orbitales d d'un métal.

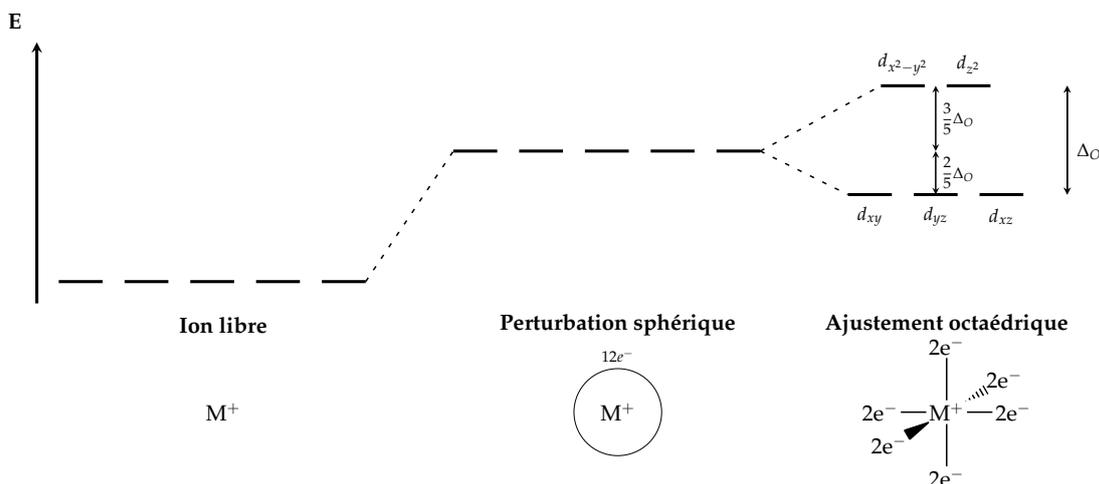
car la disposition des charges autour de lui est importante.

- Ensuite, la liaison est considérée comme purement ionique car il n'y a aucun partage entre les électrons du ligand et ceux du métal.
- Enfin, les phénomènes dus principalement au métal seront plus facilement expliqués que ceux liés aux ligands, qui ne sont dans cette théorie qu'approximativement décrit.

## Environnement octaédrique

Dans le cadre du champ cristallin, on modélise donc les doublets des ligands qui créent la liaison avec le métal comme une charge ponctuelle négative.

Supposons d'abord que la charge des ligands soit répartie uniformément sur une sphère centrée sur l'ion métallique. Ses orbitales d sont alors énergétiquement déstabilisées par répulsion électronique. Si l'on corrige ensuite l'arrangement spatial des ligands en une géométrie non plus sphérique mais octaédrique, alors il y a levée de dégénérescence des orbitales d : en effet, l'énergie des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  diminue car ces orbitales pointent désormais entre les ligands, ce qui diminue donc la répulsion électronique. À l'inverse, l'énergie des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  augmente car ces orbitales pointent en direction des ligands, ce qui a pour effet d'augmenter la répulsion électronique (Fig.28).



**Figure 28** – Levée de dégénérescence des orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie octaédrique.

De cette perturbation en géométrie octaédrique et la levée de dégénérescence qu'elle engendre, nous retiendrons plusieurs choses :

- D'abord, il y a deux groupes d'orbitales que l'on nomme d'après la théorie des groupes, selon leur étiquette de symétrie dans le groupe Oh. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  appartiennent à la représentation irréductible  $t_{2g}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  à la représentation irréductible  $e_g$ .

- La différence d'énergie entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  est notée  $\Delta_o$ , c'est **l'éclatement du champ cristallin**.

- Étant donné que l'ensemble des orbitales d ont une symétrie sphérique, l'énergie totale est conservée lors de la correction octaédrique.

- On définira **l'énergie de stabilisation du champ cristallin** ( $E_{SCC}$ ) comme la différence d'énergie entre l'énergie totale du complexe en symétrie octaédrique (ou toute autre considérée) et l'énergie qu'il aurait si ses orbitales d étaient au barycentre des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  (sphère ionique) :

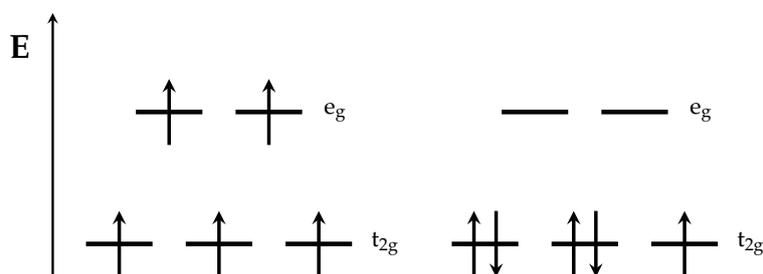
$$E_{SCC} = E_{octaédrique} - E_{sphérique} \quad (50)$$

On notera que la Fig.28 laisserait à penser que le complexe est moins stable que l'ion libre : il n'en est rien, car il y a en fait une interaction toujours stabilisante entre un acide et une base de Lewis. L'origine de cette stabilisation ne peut être prise en compte que si l'on considère d'un peu plus près l'effet des ligands vis-à-vis du complexe et leur structure électronique : ce sera l'objet du second modèle que nous présenterons un peu plus tard, celui du champ des ligands.

## Remplissage électronique et magnétisme

Maintenant que le diagramme énergétique est établi, il reste à remplir électroniquement les différentes orbitales d du cation métallique. On applique alors les règles usuelles de remplissage électronique (Pauli, Hund...). Le nombre d'électrons apportés par le métal correspond au numéro de la colonne du tableau périodique où se trouve cet élément : en effet, il faut considérer les électrons s de valence comme des électrons d, car ils sont en fait plus hauts en énergie. On dira alors qu'un métal contenant n électrons autour de lui est  $d^n$  (n correspond ainsi au nombre d'électrons apportés par le métal moins son degré d'oxydation, soit ceux qu'il a "perdu" dans les liaisons au sein du complexe). Par exemple, le fer (0) est  $d^8$ , tandis que le fer(III) est  $d^5$  et le fer (II)  $d^6$ .

Pour les configurations  $d^1$ - $d^3$  et  $d^8$ - $d^{10}$ , il n'y a ainsi aucune ambiguïté sur la manière de placer les électrons. Néanmoins, pour les configurations  $d^4$  à  $d^7$ , différentes configurations sont possibles (Fig.29).



**Figure 29** – Configuration électronique possible pour un métal  $d^5$  : à gauche, la configuration champ faible/haut spin - à droite la configuration champ fort/bas spin.

Pour discriminer laquelle des deux configurations sera adoptée préférentiellement par l'édifice, il faudra comparer deux valeurs d'énergies : la valeur du **champ cristallin**  $\Delta_o$  et l'**énergie d'appariement électronique P**, qui représente l'énergie à dépenser pour appairer deux électrons dans une même orbitale.

- Si  $\Delta_o \ll P$ , on est en **champ faible** ou **spin fort** ou encore **haut spin**. Le coût à payer pour aller peupler les orbitales  $e_g$  est compensé par une interaction d'échange plus élevée (qui est liée à la règle de Hund).
- Si  $\Delta_o \gg P$ , on est en **champ fort** ou **spin faible** ou encore **bas spin**. Le coût énergétique à payer pour appairer des électrons dans une orbitale  $t_{2g}$  est plus faible que celui nécessaire pour aller peupler une orbitale  $e_g$ .

En géométrie octaédrique, l' $E_{SCC}$  s'écrit alors :

$$E_{SCC} = -n \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + m \cdot \frac{3}{5} \Delta_o + P(\text{octaédrique}) - P(\text{sphérique}) \quad (51)$$

avec n et m le nombre d'électrons peuplant respectivement les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

Il en résulte que l' $E_{SCC}$  est différente selon la configuration : par exemple, pour un complexe octaédrique  $d^4$  bas spin,  $E_{SCC} = -\frac{8}{5} \Delta_o + P$  tandis que pour un complexe  $d^4$  haut spin,  $E_{SCC} = -\frac{3}{5} \Delta_o$ . Connaissant  $\Delta_o$  et l'énergie d'appariement P (accessible par mesures spectroscopiques), calculer l' $E_{SCC}$  est alors un moyen de déterminer si le complexe est haut-spin ou bas-spin, la configuration adoptée étant celle pour laquelle l' $E_{SCC}$  est la plus importante.

Par exemple, pour le complexe octaédrique  $d^4$   $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $\Delta_o = 170$  kJ/mol et  $P = 245$  kJ/mol.  $E_{SCC}(\text{haut spin}) = -\frac{3}{5}\Delta_o = -102$  kJ/mol et  $E_{SCC}(\text{bas spin}) = -\frac{8}{5}\Delta_o + P = -27$  kJ/mol : c'est donc la configuration haut spin qui est favorisée.

Une autre méthode permettant parfois de discriminer la configuration bas spin de la configuration haut spin réside en l'évaluation des **propriétés magnétiques** du complexe, d'autant plus forte qu'il y a d'électrons célibataires (qui entraînent du paramagnétisme). En effet, ces électrons non appariés entraînent l'existence d'un moment magnétique permanent pour le complexe. Si l'on se limite au cas où leurs spins sont parallèles (soit à l'état fondamental), la moyenne du moment magnétique de spin, noté  $\mu$ , est donné par la relation :

$$\mu = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (52)$$

avec  $S = N.m_s$  le spin,  $N$  le nombre d'électrons non appariés,  $m_s$  le moment magnétique de spin ( $m_s = 1/2$  pour un électron de spin  $\alpha$ ) et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. On déduit de cette relation la **formule du spin seul** :

$$\mu = \mu_B \sqrt{N(N+2)} \quad (53)$$

La mesure expérimentale de  $\mu$  permet alors de déterminer le nombre d'électrons non appariés et ainsi la nature du champ fort ou faible du complexe.

Par exemple, on mesure pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  un moment magnétique de  $4,85 \mu_B$ . Le Cr est au DO (+II) et est donc  $d^4$  et a donc soit 4 électrons célibataires (configuration haut spin (HS)  $t_{2g}^3 e_g^1$ ;  $\mu(\text{théo, HS}) = \sqrt{4(4+2)} = 4,90 \mu_B$ ) soit 2 électrons célibataires (configuration bas spin (BS)  $t_{2g}^4 e_g^0$ ;  $\mu(\text{théo, BS}) = \sqrt{2(2+2)} = 2,83 \mu_B$ ). En comparant valeurs théoriques et expérimentales de  $\mu$ , on en déduit que le complexe est haut spin (ou champ faible).

### Facteur influençant $\Delta_o$

- **Nature du ligand** : Il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de  $\Delta_o$  croissantes. C'est la **série spectrochimique**.  
 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}^{3-}, \text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py}, \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

- **Degré d'oxydation du métal** : Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches et plus  $\Delta_o$  sera grand (car les orbitales  $e_g$  seront encore plus déstabilisées).

Complexe	$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 500

- **Nature de l'ion central** :  $\Delta_o$  diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les métaux 4d et 5d sont donc en général bas spin.

Complexe	$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	20 500
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000

On notera à l'inverse que l'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. En effet, les orbitales d sont de plus en plus diffuses ce qui diminue la répulsion électrostatique. Cela favorise également le fait que les métaux d4 et d5 soient bas spin.

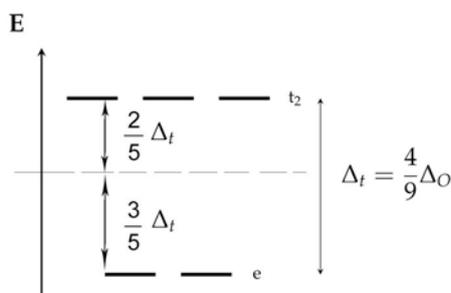
## Environnement tétraédrique

En géométrie tétraédrique (groupe  $T_d$ ), la situation entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  est inversée car ce sont maintenant les orbitales  $t_2$  qui pointent vers les ligands (Fig.30).

Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en géométrie octaédrique et on prend  $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$  pour valeur du champ tétraédrique  $\Delta_t$  par rapport à celle du champ cristallin octaédrique  $\Delta_o$ .

Les complexes tétraédriques sont ainsi en général à champ faible (haut-spin).

De plus, il n'y a plus d'étiquette  $g$  pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique...



**Figure 30** – Levée de dégénérescence des orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie tétraédrique.

En outre, calculer l' $E_{SCC}$  peut permettre d'expliquer la géométrie préférentielle adoptée par un complexe. Si l'on prend le cas des complexes de chrome (III) par exemple, où l'ion métallique est alors  $d^3$ , et que l'on calcule l'énergie de stabilisation respectivement en environnement tétraédrique  $Td$  (champ faible) et en environnement octaédrique  $Oh$  :

$$E_{SCC}(d^3 Td) = -2 \times \frac{3}{5}\Delta_t + \frac{2}{5}\Delta_t = -\frac{4}{5} \times \frac{4}{9}\Delta_o = -0,36\Delta_o$$

$$E_{SCC}(d^3 Oh) = -3 \times \frac{2}{5}\Delta_o = -1,2\Delta_o$$

On voit que les complexes octaédriques de Cr(III) sont beaucoup plus stables que les complexes tétraédriques et de ce fait, cela explique que les complexes de Cr(III) soient toujours octaédriques expérimentalement.

## Environnement plan carré

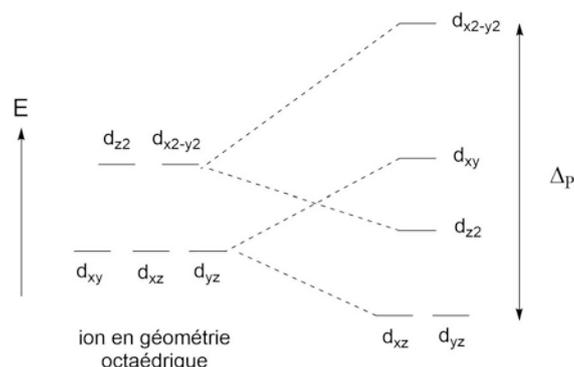
L'environnement plan carré peut facilement se déduire de l'environnement octaédrique en lui ôtant les deux ligands qui sont suivant l'axe  $z$ .

Ainsi, toute orbitale pointant le long de cet axe subira moins de répulsions électrostatiques et sera ainsi stabilisée : c'est notamment le cas de l'orbitale  $d_{z^2}$ .

Les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  seront également stabilisées mais moins que  $d_{z^2}$  car elles ne pointent pas directement le long de l'axe  $z$ .

Enfin, les ligands se rapprocheront en conséquence dans le plan  $xOy$ , de sorte que les orbitales dans ce plan,  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , seront destabilisées.

Le diagramme orbitalaire suivant est alors obtenu (Fig.31) :



**Figure 31** – Diagramme de corrélation entre orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie octaédrique (gauche) et les mêmes en symétrie plan carré (droite).

## Limites du champ cristallin

Malgré de nombreuses avancées dans la description des complexes grâce à la théorie du champ cristallin, le déséquilibre entre la description du métal et des ligands ne permet que de **décrire les propriétés essentiellement dues au métal** – le magnétisme, la couleur. Mais :

- Le fait que le complexe soit un édifice stable ne ressort pas encore distinctement et on ne peut expliquer d'où vient cette stabilisation avec la théorie du champ cristallin.
- La théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer  $\Delta_o$  et  $P$ , qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal.
- Le modèle ne permet pas d'expliquer la série spectrochimique qui est liée à la nature des ligands.
- Si la **couleur** des complexes est en partie expliquée comme provenant de l'excitation d'un électron d'une orbitale  $t_{2g}$  vers une orbitale  $e_g$  suite à l'absorption d'un photon (**transition d-d**, la valeur de  $\Delta_o$  correspondant à une énergie de photon ayant une longueur d'onde dans le visible), il subsiste certains cas incompatible avec cette explication : pour le complexe  $\text{MnO}_4^-$ , le manganèse est au degré VII, et il n'y a donc aucun électron dans les orbitales d ! On ne peut donc pas expliquer la couleur violette intense de ce complexe avec la théorie du champ cristallin.

Pour cela, il faut utiliser la théorie du champ des ligands...

### Ce qu'il faut retenir - Champ cristallin

- Dans un complexe de métal de transition en géométrie octaédrique (6 ligands coordonnés), il y a levée de dégénérescence des orbitales d du métal pour donner deux groupes d'orbitales : les **orbitales  $t_{2g}$**  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) et les **orbitales  $e_g$**  ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ).
- La différence d'énergie entre les orbitales  $t_{2g}$  et les orbitales  $e_g$  donne le **paramètre du champ cristallin  $\Delta_o$** .
- Le remplissage des niveaux énergétiques peut conduire à deux types de configurations électroniques : celle à **haut spin/champ faible**, ou celle à **bas spin/champ fort**, qui peuvent se discriminer selon les valeurs de  $\Delta_o$  et de l'énergie d'appariement P (resp.  $\Delta_o \ll P$  et  $\Delta_o \gg P$ ). Les calculs d'**énergie de stabilisation** du champ cristallin et la mesure de moments magnétiques  $\mu$  (comparée aux valeurs théoriques obtenues par la **formule du spin seul**  $\mu = \mu_B \sqrt{N(N+2)}$ ) permettent expérimentalement de discriminer les deux situations.

## VIII.3 Théorie du champ des ligands

Dans la théorie du champ des ligands, la description quantique du complexe est élargie à celle des ligands, de sorte à rétablir l'équilibre entre la description des ligands et celle du métal. On considère donc l'interaction entre les orbitales des ligands et les orbitales d du métal afin de former le diagramme orbitalaire complet. A nouveau, seules les orbitales de même symétrie interagiront entre elles, et le modèle du champ des ligands repose fondamentalement sur la théorie des groupes.

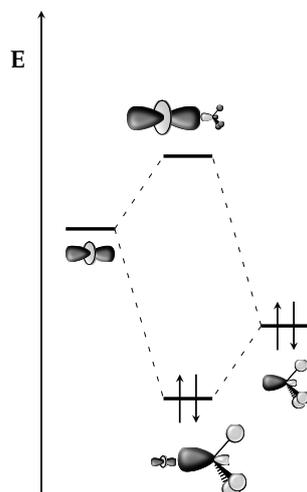
- Pour le métal, nous ne prendrons en compte que les orbitales de valence nd, (n+1)p et (n+1)s, ses orbitales de cœurs étant trop basses en énergie pour interagir avec celles des ligands.
- En ce qui concerne les ligands, on se limitera à la prise en compte de ses orbitales frontières (HO-1, HO, BV, BV+1). Selon leur positionnement énergétique vis-à-vis de celui des orbitales du métal, nous pouvons considérer trois grands types de ligands.

### Ligands $\sigma$ -donneurs

Dans presque tous les cas il y a une orbitale de type  $\sigma$  qui est responsable de la liaison métal-ligand. Les orbitales  $\sigma$  sont en général les HO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant (dans la mesure où la HO du ligand est bien développée sur un atome coordonnant). La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand qui ont un recouvrement non nul avec le métal. On voit dans la Fig.32 que l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal.

On parle alors de **ligand  $\sigma$ -donneur** car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison. On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du fragment métallique avec le fragment des ligands. Ces orbitales peuvent être obtenues en

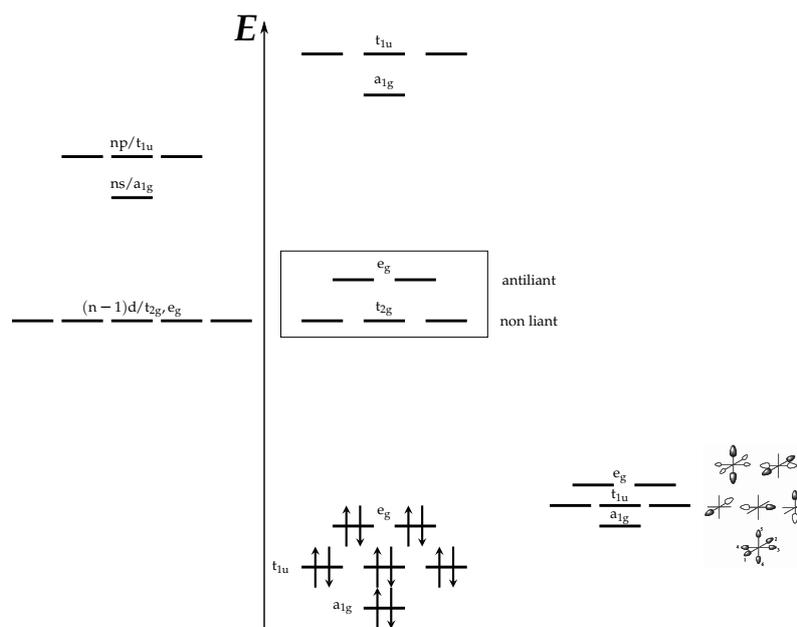


**Figure 32** – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneur (à droite) avec l'orbitale  $d_{z^2}$  du métal (à gauche). Tous les ligands d'haptacité 1 sont  $\sigma$ -donneurs.

construisant le fragment  $H_6$ , par exemple à partir du fragment  $H_4$  plan carré dans le plan  $xOy$  auquel on ajoute le fragment  $H_2$  suivant  $Oz$  (Fig. 33 à droite).

En étudiant le diagramme orbitalaire résultant en Fig. 33, on peut alors constater que l'on retrouve les résultats de la théorie du champ cristallin pour les orbitales  $d$  du métal : ceci est assez logique puisque la théorie du champ des ligands n'est après tout que le prolongement de celle du champ cristallin.

- Dans le cas des ligands  $\sigma$ -donneurs, les orbitales  $t_{2g}$  sont purement métalliques (et donc **non liantes**) alors que les orbitales  $e_g$  sont légèrement délocalisées sur les ligands (et sont **antiliantes**).
- On voit également que plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales  $e_g$  sont déstabilisées. **On en déduit que plus le ligand est  $\sigma$ -donneur, plus le champ sera fort.**

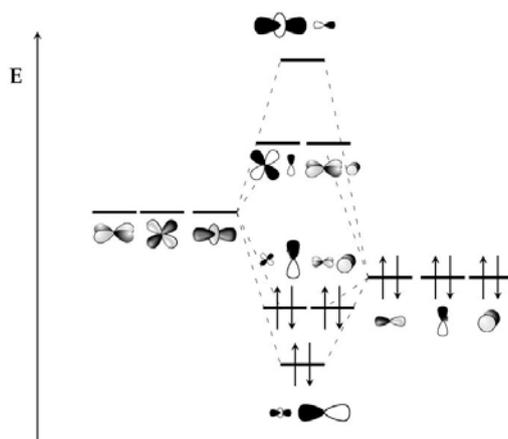


**Figure 33** – Diagramme orbitalaire complet d'un complexe ayant des ligands  $\sigma$ -donneurs.

## Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs

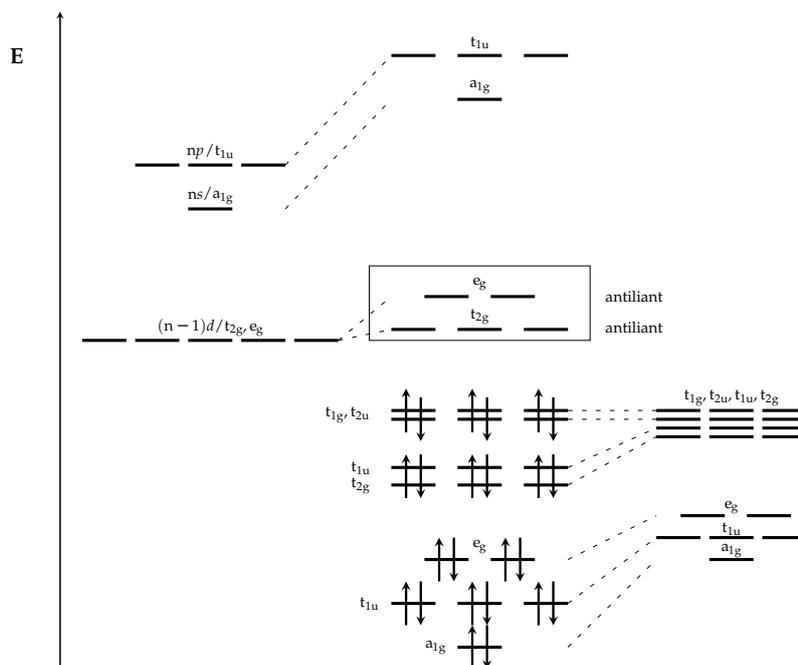
Dans certains cas, l'approche est trop restrictive si on se limite à la HO de type  $\sigma$  pour le ligand. Le recouvrement de type  $\pi$  de la HO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte.

Si uniquement les orbitales  $\pi$  doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands  $\pi$ -donneurs. C'est le cas pour les **halogénures** : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement  $\sigma$  et deux recouvrement  $\pi$  avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux (Fig. 34).



**Figure 34** – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs (à droite) avec les orbitales d du métal (à gauche).

Comme précédemment, on construit le diagramme complet en faisant interagir les orbitales de même symétrie. (Fig. 35)



**Figure 35** – Diagramme orbitalaire complet d'un complexe ayant des ligands  $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs.

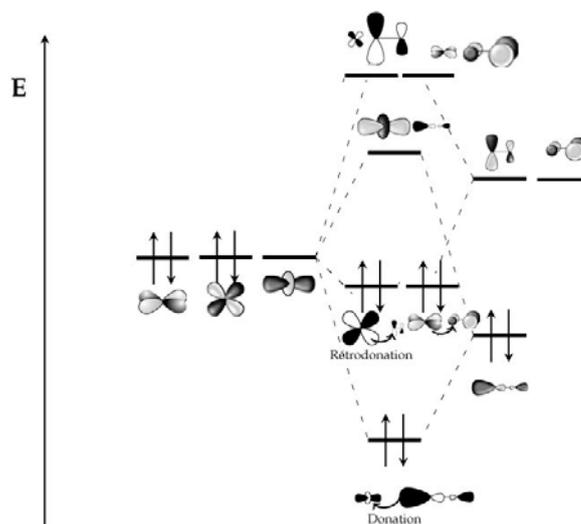
Désormais, les orbitales  $t_{2g}$  sont **anti-liantes**, le champ cristallin  $\Delta_o$  est en **conséquence plus faible que pour les ligands  $\sigma$ -donneurs**.

On veillera à faire attention au placement relatif des orbitales : les orbitales occupées des ligands sont en dessous du métal. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait immédiatement oxydé.

Enfin, on a alors une explication de l'ordre des halogénures dans la **série spectrochimique** : en effet, plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie.  $\Delta_o$  est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif. L'ordre relatif des halogénures est donc retrouvé :  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ .

### Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -accepteurs

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales  $\pi$  vacantes : c'est le cas par exemple de CO et  $CN^-$ . Le schéma d'interaction simplifié est le suivant, la principale différence est le placement relatif des orbitales du métal et du ligand (Fig.36) :

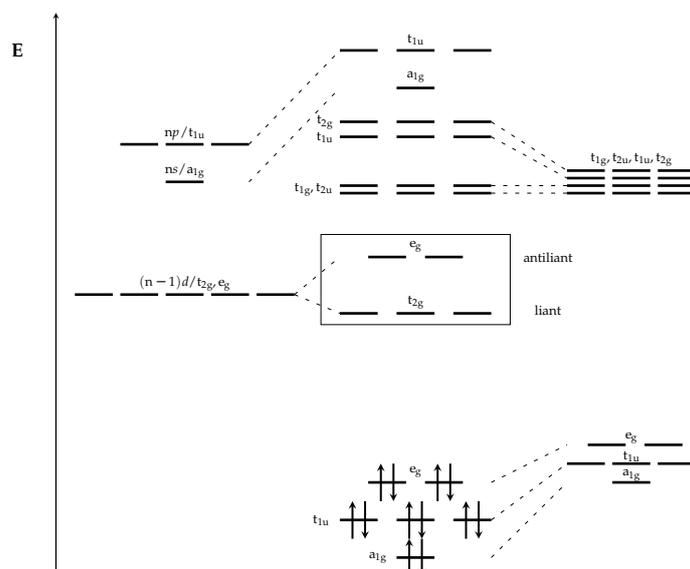


**Figure 36** – Diagramme d'interaction simplifié entre orbitales d'un ligand  $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -accepteur et celles d'un métal.

Dans le cas d'un ligand  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteur, on remarque que le ligand donne des électrons au métal via son orbitale  $\sigma$  (**donation**), mais il récupère également de la densité électronique via ses orbitales  $\pi^*$  (**rétrodonation**). Ce peuplement de l'orbitale antiliante du ligand est confirmée expérimentalement en spectroscopie infrarouge, par exemple dans le cas du ligand CO, où l'on voit un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison C=O, et donc un affaiblissement de celle-ci.

Il faut faire attention au placement relatif des orbitales entre elles (Fig. 37). Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, celles vacantes au dessus. Si ce n'était pas le cas, on aurait immédiatement une réaction d'oxydo-réduction. Maintenant les orbitales  $\pi$  sont vacantes et placées au dessus des orbitales du métal.

Contrairement aux ligands  $\sigma$ -donneurs, les orbitales  $t_{2g}$  sont **liantes** ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin  $\Delta_o$ . Expérimentalement, on trouve bien que **les ligands  $\pi$ -accepteurs favorisent donc les champs forts**.

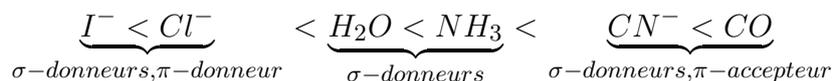


**Figure 37** – Diagramme orbitalaire complet d'un complexe ayant des ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs.

## Interprétations du modèle du champ des ligands

- En améliorant ainsi la description des ligands vis-à-vis de la théorie du champ cristallin, on a montré que la formation du complexe est favorisée grâce à la stabilisation apportée par les orbitales des ligands, un résultat que la théorie du champ cristallin ne pouvait pas expliquer.

- En outre, l'ordre de la **série spectrochimique** peut être expliquée par la théorie du champ des ligands : les ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -donneurs favorisent les champs faibles, tandis que les ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs favorisent les champs forts. Les ligands  $\sigma$ -donneurs conduisent à des cas intermédiaires.



- Enfin, la couleur du permanganate de potassium  $KMnO_4$  peut être expliqué par la théorie du champ cristallin comme due à des **transitions électroniques métal-ligand ou ligand-métal**. On parle de **transfert de charges** métal-ligand (ou ligand-métal), et l'absorption de photon liée à ces transitions peut être mille fois plus intense que celle due aux transitions d-d (cf règles de Laporte et notions de spectroscopie avancées).

Les complexes de métaux de transition interviendront en chimie organique notamment en tant que catalyseurs de réaction : il sera alors vu la notion de cycle catalytique, dont l'analyse est exigible à l'agrégation de physique. Si nous ne traiterons pas ici de cet aspect purement de chimie organométallique et non plus de chimie orbitale, nous donnerons pour finir quelques clés préliminaires à cela, et notamment une méthodologie pour compter le nombre d'électrons au sein d'un complexe.

### Ce qu'il faut retenir - Champ des ligands

- La description des ligands permet d'expliquer plus de faits expérimentaux qu'il n'était possible avec la théorie du champ cristallin (**série spectrochimique, transitions métal-ligand et ligand-métal**).
- **Pour un ligand  $\sigma$ -donneur** : les orbitales  $t_{2g}$  **sont non-liantes**, les orbitales  $e_g$  **sont antiliantes**. Plus le ligand est  $\sigma$ -donneur, plus le champ cristallin  $\Delta_o$  est fort.
- **Pour un ligand  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -donneur (halogénures)** : les orbitales  $t_{2g}$  **sont antiliantes**, les orbitales  $e_g$  **sont antiliantes**. Le champ cristallin  $\Delta_o$  **est plus faible** que pour les ligands juste  $\sigma$ -donneurs.
- **Pour un ligand  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur (CO,  $CN^-$ )** : les orbitales  $t_{2g}$  **sont liantes**, les orbitales  $e_g$  **sont antiliantes**. Le champ cristallin  $\Delta_o$  **est plus fort** que pour les ligands juste  $\sigma$ -donneurs. Il y a un effet de **rétro-donation** de la part du métal vers les orbitales antiliantes du ligand.

## VIII.4 Décompte d'électrons au sein d'un complexe de métal de transition

Nous retiendrons deux méthodes pour calculer le nombre d'électrons au sein d'un complexe.

### Modèle covalent : formalisme de Green

Le formalisme de Green permet de classer les ligands selon le nombre d'électrons qu'ils apportent au complexes, ce qui va par ailleurs influencer le degré d'oxydation du métal et son environnement électronique. Nous en déduisons ainsi le nombre d'électrons de valence du complexes, le nombre d'électrons non-liants ou encore le degré d'oxydation du métal ainsi que sa coordinence. Pour ce faire, il faut d'abord :

- 1) Déterminer la configuration électronique du métal. On rappelle que pour un métal de transition, les électrons de valence seront les électrons  $ns$  et  $(n-1)d$ . Le nombre d'électrons de valence du métal atomique (càd en dehors de toute complexation) sera notée  $n_M$ .
- 2) Les ligands les plus fréquents sont classifiés en trois catégories :
  - les **ligands radicalaires, de type X**, qui apportent chacun un électron à l'édifice (Cl, CH<sub>3</sub>, H, OH...). Ces ligands forment un anion lorsque la liaison métal-ligand (covalente puisque chaque espèce apporte un électron) est rompue.
  - les **ligands anioniques, de type L**, apportant deux électrons (H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>...). Ces ligands forment une espèce neutre lorsque la liaison métal-ligand (dative) est rompue.
  - les **ligands cationiques, de type Z**, qui n'apporte aucun électron à l'édifice (BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>...)
  - Pour des ligands moléculairement plus complexes, on pourra les écrire sous la forme  $L_lX_x$  selon le nombre d'électrons qu'ils apportent au métal. Ainsi et

pour exemple, le ligand  $\eta^5$ -cyclopentadiényle peut se coordonner par ses deux liaisons  $\pi$  et son centre radicalaire : c'est un ligand  $L_2X$  (Fig. 38).

Notation de Green	Ligands correspondant
$X$	$H^\bullet, F^\bullet, Cl^\bullet, Br^\bullet, I^\bullet, OH^\bullet, NO$ coudé
$X_2$	carbène de Schrock, oxo
$L$	$H_2O, NH_3, alcools, \eta^2-C_2H_4, \eta^2-H_2, CO$
$LX$	$NO$ linéaire, $\eta^3$ -allyles
$L_2X$	$\eta^5$ -cyclopentadiényl

Figure 38 – Quelques ligands dans le formalisme de Green

3) Le nombre d'électrons de valence  $N_e$  du complexe sera alors, en notant  $q$  est la charge totale du complexe,  $x$  le nombre de ligands  $X$  et  $l$  le nombre de ligands  $L$  :

$$N_e = n_M + x + 2l - q.$$

Exemples :

Complexe	$n_M$	$2l$	$x$	$q$	$N_e$
$Fe(CO)_5$	8	10	0	0	18
$Ir(PR_3)_2(CO)Cl$	9	6	1	0	16
$Fe(CN)_6^{4-}$	8	0	6	-4	18
$CrO_4^{2-}$	6	0	8	-2	16
$Fe(C_5H_5)_2$	8	8	2	0	18
$Ti(PR_3)_2Cl_3(CH_3)$	4	4	4	0	12
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	10	12	0	2	20

Quand on effectue ce décompte, on remarque en général que  $N_e$  vaut 18. C'est ce que l'on appelle la **règle des 18 électrons**. Cette règle empirique s'explique simplement avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands  $\sigma$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs (Fig.37), les orbitales  $t_{2g}$  du métal sont liantes, les orbitales du ligands sont liantes également. En peuplant toutes les orbitales liantes – ce qui correspond à 18 électrons – on a alors une stabilité maximale.

En théorie, ceci n'est valable que lorsque les orbitales  $t_{2g}$  sont liantes, mais en pratique, cela marche souvent et permet de faire l'analogie avec la règle de l'octet (*tout atome a tendance à acquérir un nombre d'électrons périphériques égal à celui du gaz rare qui lui est le plus proche dans la classification périodique*). En effet, on pourrait dire qu'un métal de transition cherche à s'entourer d'un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare qui le suit, de configuration  $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^6$ .

Cette règle présente néanmoins de nombreuses exceptions (par ex.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  a 17 électrons alors que  $[Cu(NH_3)_4]^+$  en a 18.)

On pourra aussi retrouver ainsi le nombre d'oxydation du métal  $DO$  :

$$DO = x + q$$

Ou encore le nombre de ligands autour du métal, soit la coordinence  $C$  :

$$C = x + l$$

Enfin, le nombre d'électrons non-liants  $N_e$  (non-liant) (soit le nombre d'électrons non impliqués dans une liaison métal-ligand, ou encore le nombre d'électron d, simplement) est donné par :

$$N_e(\text{non-liant}) = n_M - x - q = n_M - DO$$

Un second modèle permet d'établir le nombre d'électrons de valence au sein du complexe :

### Modèle ionique

Une autre façon de procéder au décompte électronique consiste à fragmenter formellement chaque liaison métal-ligand, en attribuant les deux électrons de cette liaison au ligand (ce qui est raisonnable comme hypothèse compte-tenu que l'élément lié au centre métallique est souvent plus électro-négatif que lui).

1) Déterminer la configuration électronique du métal. A nouveau, pour un métal de transition, les électrons de valence seront les électrons ns et (n-1)d. Le nombre d'électrons de valence du métal sera notée  $n_M$ .

2) Chaque site (atome) des ligands lié au métal est supposé apporter 2 électrons à l'édifice. Ce nombre de ligand sera noté C.

3) Déterminer le nombre d'oxydation DO du métal : à nouveau, il se calcule en considérant la charge totale du complexe (q) à laquelle on ajoute le nombre de ligands anionique (x).

4) Le nombre d'électrons du complexe sera :  $N_e = n_M - DO + 2C$ .

Par exemple, pour  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , une fragmentation dans le cadre de ce modèle conduirait à  $\text{Rh}^+ + \text{Cl}^- + 3 \text{PPh}_3$ . D'après la classification périodique,  $n_M=9$ , DO = +I et le nombre de ligands est C=4. Donc il y a  $N_e=16$  électrons de valence autour du rhodium.

## VIII.5 Mise en application : annales de l'agrégation de physique

Il ne nous reste plus qu'à mettre en pratique les notions abordées sur les complexes en vue de réussir les parties correspondantes dans la composition de chimie de l'agrégation de physique. Nous proposons ainsi de traiter trois extraits d'annales de ces dernières années.

Les corrections de ces annales, comme de tous les exercices proposés lors de ce cours, sont données en annexe de ce dernier.

Les questions relatives à l'analyse de cycles catalytiques pourront être traitées en cours de chimie organique. Néanmoins, pour le lecteur curieux, nous l'invitons à parcourir sur ce propos le cours sur les complexes de Martin Vérot, disponible en ligne au lien indiqué au début de ce cours, dans la bibliographie, et dont la partie d'intérêt est également reproduite dans l'annexe des exercices corrigés qui suit ce cours.

## EXERCICE 10 : Agrégation 2018

Le complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  est un complexe octaédrique dont on peut construire le diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte du positionnement des ligands par rapport au système d'axes représenté sur la figure 11.

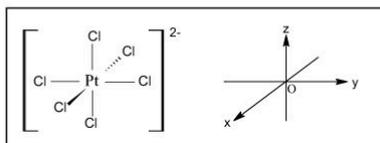


Figure 11 : Système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

On peut envisager la fragmentation suivante :

- Premier fragment : l'ion central  $\text{Pt}^{4+}$  pour lequel on prendra en considération les orbitales des sous-couches 6s, 6p et 5d représentées dans le tableau 4a.
- Second fragment : l'ensemble des 6 ligands  $\text{Cl}^-$  disposés aux sommets d'un octaèdre dont les orbitales sont représentées dans le tableau 4b.

6s	$6p_x$	$6p_y$	$6p_z$	
$5d_{x^2-y^2}$	$5d_{z^2}$	$5d_{yz}$	$5d_{xy}$	$5d_{xz}$

Tableau 4a : Représentation des orbitales du premier fragment

$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$

Tableau 4b : Représentation des orbitales du second fragment

53. Analyser les propriétés de symétrie des quinze orbitales de fragment par rapport aux plans de symétrie  $xOy$ ,  $xOz$  et  $yOz$  en complétant le tableau 5 fourni en annexe, en fin d'énoncé. On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale antisymétrique.

54. Parmi les quinze orbitales de fragment, six d'entre elles possèdent les mêmes propriétés de symétrie. Au sein de ce groupe de six orbitales, on peut montrer que les interactions se simplifient en trois interactions à deux orbitales. Représenter les interactions entre deux orbitales de fragment conduisant à des recouvrements non nuls.
55. En dehors de ce groupe de six orbitales, d'autres interactions à deux orbitales sont envisageables entre le premier et le second fragment. Préciser le nom des deux orbitales de fragment conduisant également à des recouvrements non nuls.

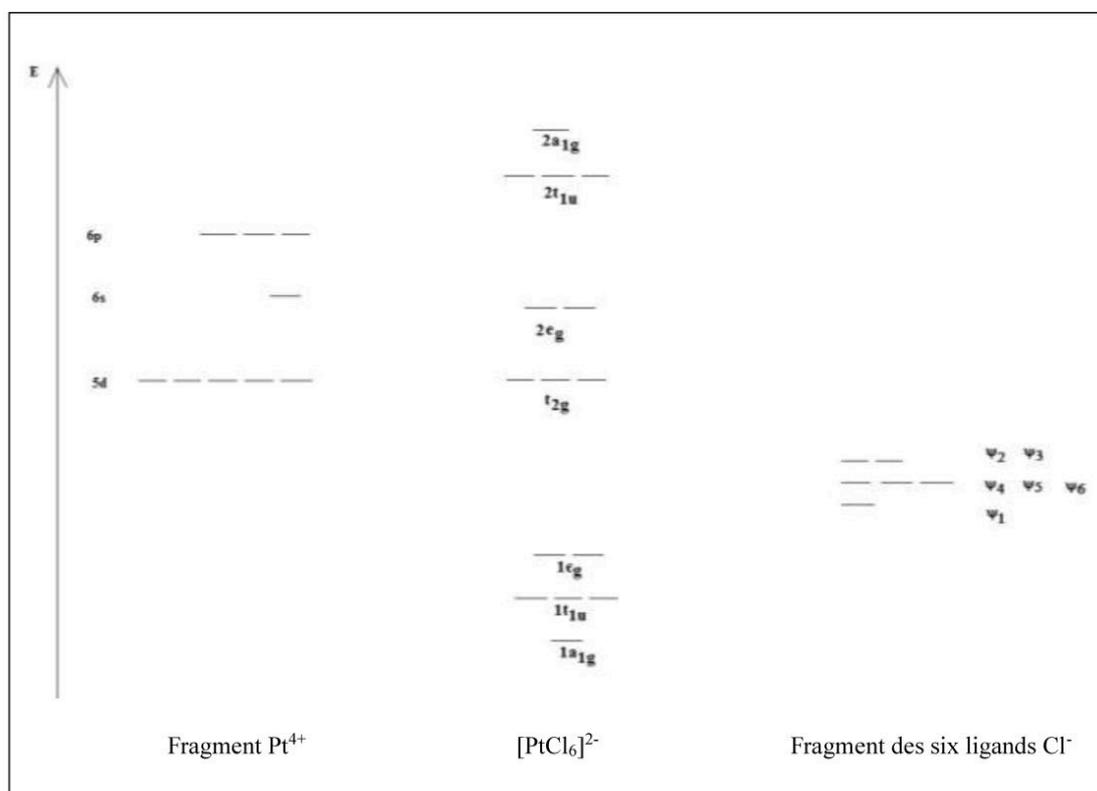
Le diagramme d'orbitales moléculaires OM du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  est donné figure 12 en annexe, en fin d'énoncé.

56. Relier, sur le diagramme de la figure 12 chaque groupe d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  aux orbitales de fragment dont il est issu.
57. Donner le caractère liant, non liant, ou antiliant des orbitales moléculaires du niveau  $t_{2g}$ .

Les orbitales dites du bloc d au sein d'un complexe octaédrique sont celles dont la contribution principale provient des OA d du centre métallique.

58. Indiquer les niveaux qui correspondent aux orbitales du bloc d au sein du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .
59. Écrire la configuration électronique du platine au nombre d'oxydation +IV.
60. Les orbitales du bloc d renferment les électrons de l'ion  $\text{Pt}^{4+}$  présents dans la sous-couche 5d. Sachant que l'ion chlorure est un ligand à champ faible, peupler les orbitales du bloc d sur la figure 12 de l'annexe, en fin d'énoncé. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe.

Orbitale	6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5d <sub>z<sup>2</sup></sub>	5d <sub>yz</sub>	5d <sub>xy</sub>	5d <sub>xz</sub>
xOy									
xOz									
yOz									
Orbitale	Ψ <sub>1</sub>	Ψ <sub>2</sub>	Ψ <sub>3</sub>	Ψ <sub>4</sub>	Ψ <sub>5</sub>	Ψ <sub>6</sub>			
xOy									
xOz									
yOz									

Tableau 5 : Analyse des propriétés de symétrie des orbitales de fragment dans le complexe [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>Figure 12 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>

EXERCICE 10 : Agrégation 2018 - correction (la page est à vous!)

## EXERCICE 11 : Agrégation 2019

### Introduction

1. Expliquer comment établir la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer à partir de sa position dans le tableau périodique. Préciser le remplissage des cases quantiques de la sous-couche incomplète.
2. Définir les électrons de valence et indiquer leur nombre pour l'atome de fer.
3. L'ion fer(II) forme de nombreux complexes octaédriques. Justifier leur stabilité à l'aide d'une règle simple.

### B - Étude de complexes du fer avec les ions cyanure

Les ions cyanure  $\text{CN}^-$  forment avec les ions fer(II) et fer(III) des complexes très stables de formules  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

21. Nommer le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

#### B.1. Structure électronique du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

On s'intéresse à la formation de liaisons métal-ligand par interactions entre les orbitales atomiques (OA) d de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et les orbitales moléculaires (OM) des ligands  $\text{CN}^-$ .

22. Donner les noms et les représentations conventionnelles des OA d de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .
23. Préciser lequel des deux éléments C ou N est le plus électronégatif.
24. Faire la liste des OA à prendre en compte pour construire le diagramme d'OM de l'ion cyanure.
25. Indiquer quels sont les critères généraux pour que des orbitales puissent interagir.
26. En déduire, à l'aide de raisonnements sur les symétries, quelles sont les interactions à considérer pour construire les OM de l'ion cyanure (l'axe internucléaire sera placé sur l'axe Oz d'un repère Oxyz).
27. La figure 2 donne le diagramme d'OM de  $\text{CN}^-$ , les OM étant numérotées de 1 à 8. Indiquer parmi ces 8 OM quelles sont les OM  $\sigma$  et les OM  $\pi$  et représenter conventionnellement les OM 3 (ou 4) et 6 (ou 7).
28. Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

29. Le ligand  $\text{CN}^-$  est  $\sigma$ -donneur. Définir ce terme puis donner un exemple d'interaction orbitale qui explique cet effet. Schématiser cette interaction et justifier la position spatiale du centre métallique Fe par rapport aux atomes C et N du ligand.
30. Le ligand  $\text{CN}^-$  est  $\pi$ -accepteur. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) explique(nt) cet effet. Schématiser une telle interaction.
31. Expliquer quelle est la conséquence de cet effet  $\pi$ -accepteur sur la longueur de la liaison CN dans le complexe par rapport à celle de l'ion libre  $\text{CN}^-$ .

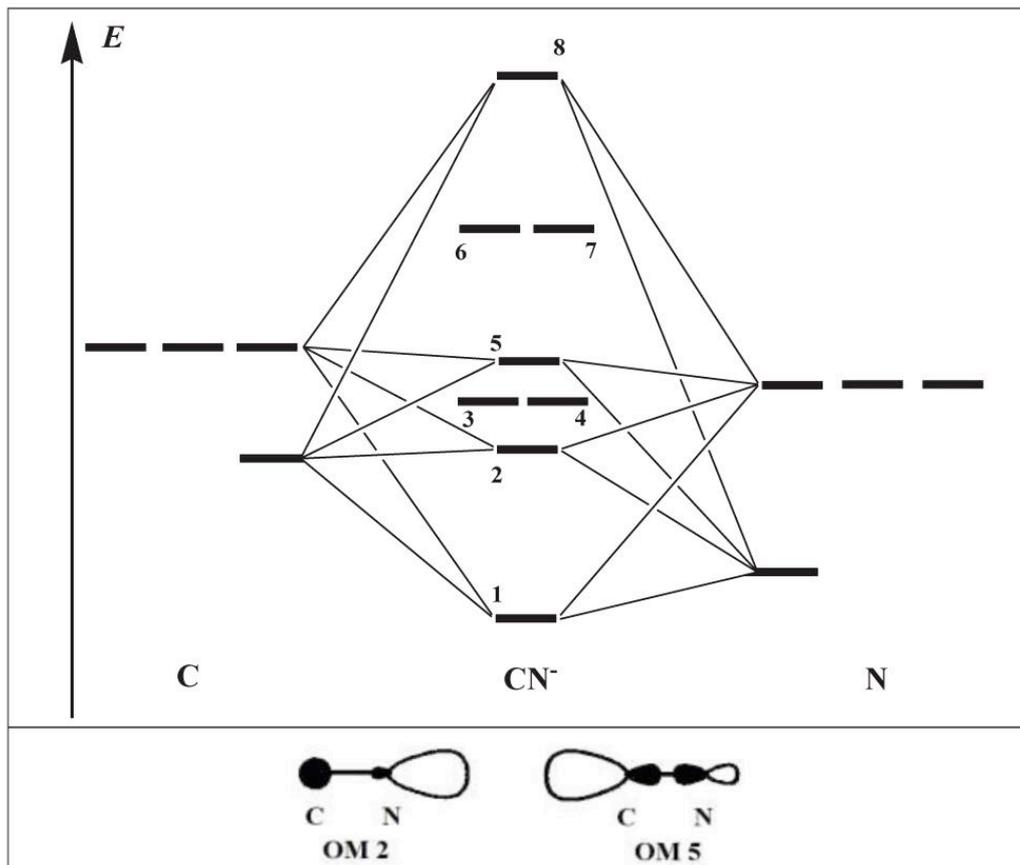


Figure 2 : Diagramme d'OM de l'ion cyanure et représentations conventionnelles des OM 2 et 5

### C - Transition de spin

On considère un complexe octaédrique modèle entre l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et 6 ligands L ne mettant chacun en jeu qu'une seule OA s. La figure 4 rappelle la structure du bloc d d'un tel complexe ainsi que la forme des OM concernées.

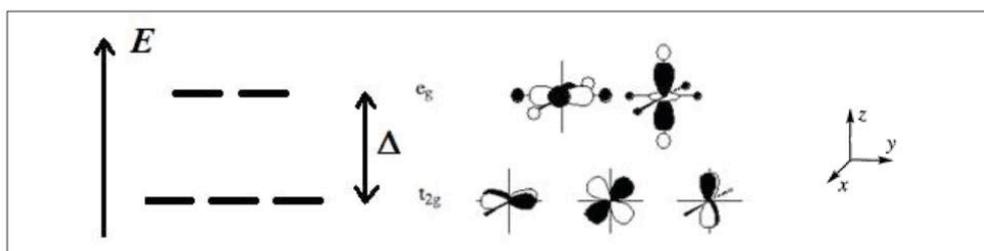


Figure 4 : OM du bloc d d'un complexe octaédrique

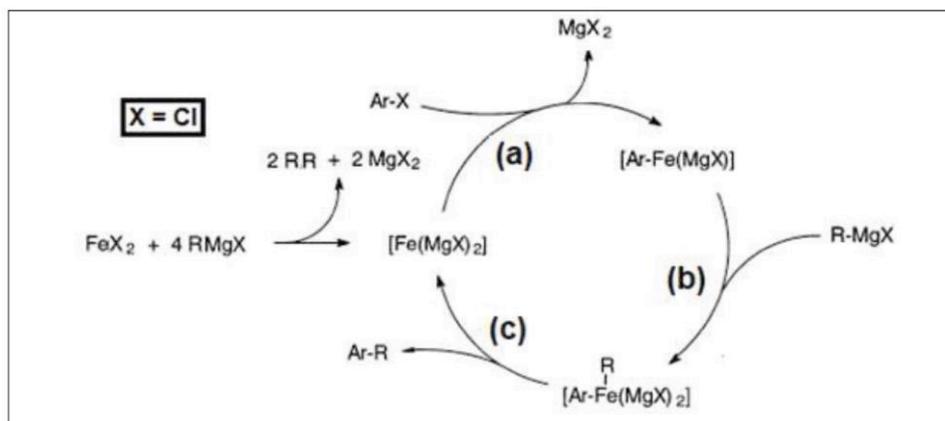
On note  $P$  l'énergie d'appariement de deux électrons et  $\Delta$  l'intensité du champ de ligand.

47. Dans le cas d'un complexe octaédrique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , peupler le bloc d dans le cas où  $\Delta < P$  (champ faible) et dans le cas où  $\Delta > P$  (champ fort). Attribuer les qualificatifs haut spin (HS) ou bas spin (BS) à chaque cas et préciser les propriétés magnétiques du complexe.

Les questions qui suivent relèvent de la chimie organo-métallique et nous ne les traiterons pas forcément, faute de temps, mais il est bon de les lire pour que vous puissiez voir ce qui vous attend dans ce domaine très lié à la chimie orbitale.

73. Sachant que le complexe  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  est octaédrique, indiquer par quel(s) site(s) le ligand  $\text{acac}^-$  se lie au centre métallique. Déterminer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe.

Pour interpréter la réaction de couplage, le cycle catalytique représenté dans le document 4 a été proposé.



**Document 4** : Cycle catalytique de la réaction de couplage  
(Ar représente un groupe aromatique et X l'atome de chlore)

74. Écrire l'équation de la réaction de couplage.  
75. Donner la formule du catalyseur.  
76. Déterminer le degré d'oxydation du fer dans les trois complexes du cycle.  
77. Nommer les étapes (b) et (c).

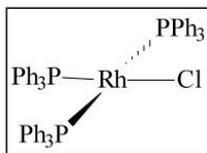
EXERCICE 11 : Agrégation 2019 - correction (A vous de jouer!)

## EXERCICE 12 : Agrégation 2016

Idem, la question 64 sera traitée dans le cours de chimie organométallique.

### V. Étude du mécanisme d'hydrogénation

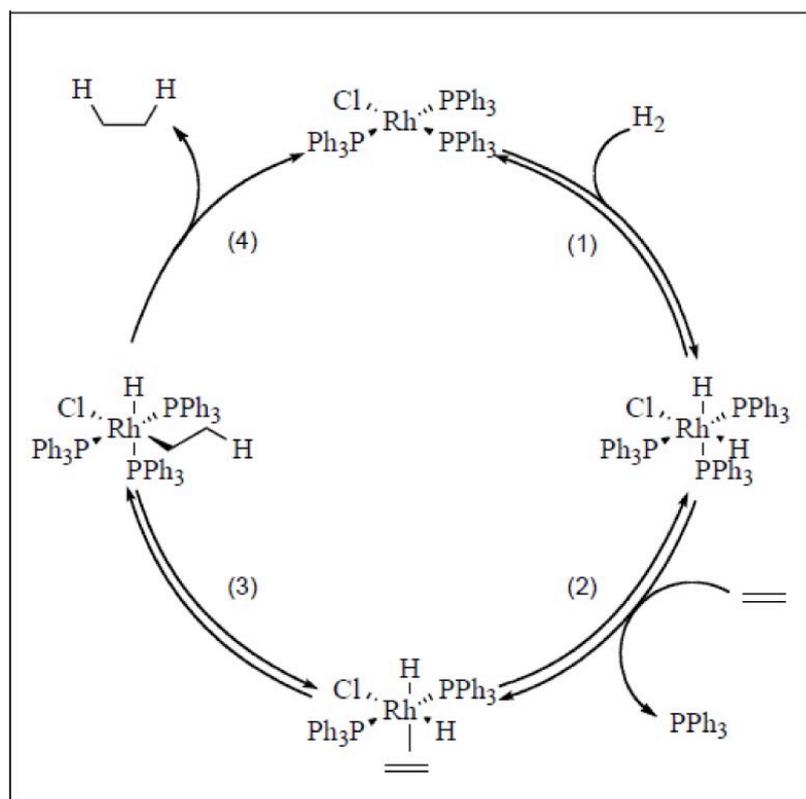
L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène (éthylène) dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . La structure du complexe est la suivante :



62. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration

63. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le degré d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont renversables tandis que la quatrième ne l'est pas.



Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

64. Identifier les différentes étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans les intermédiaires réactionnels.

65. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule  $H_2$ . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode ayant permis l'établissement de ce diagramme

Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment  $H_2$  avec le complexe. La molécule  $H_2$  s'approche du métal suivant l'axe des  $z$  tout en étant dans le plan  $yz$ . L'axe de la molécule  $H_2$  est perpendiculaire à l'axe des  $x$  (figure 6).

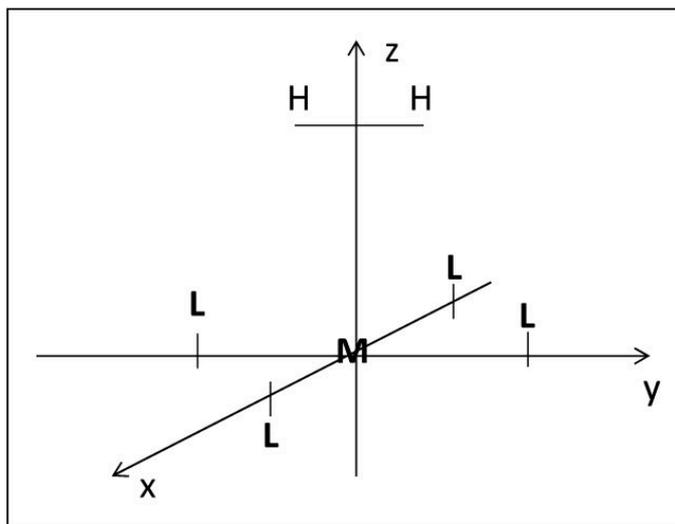


Figure 6 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe du rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type  $s$  doublement occupée.

66. Représenter les orbitales  $d$  du rhodium.

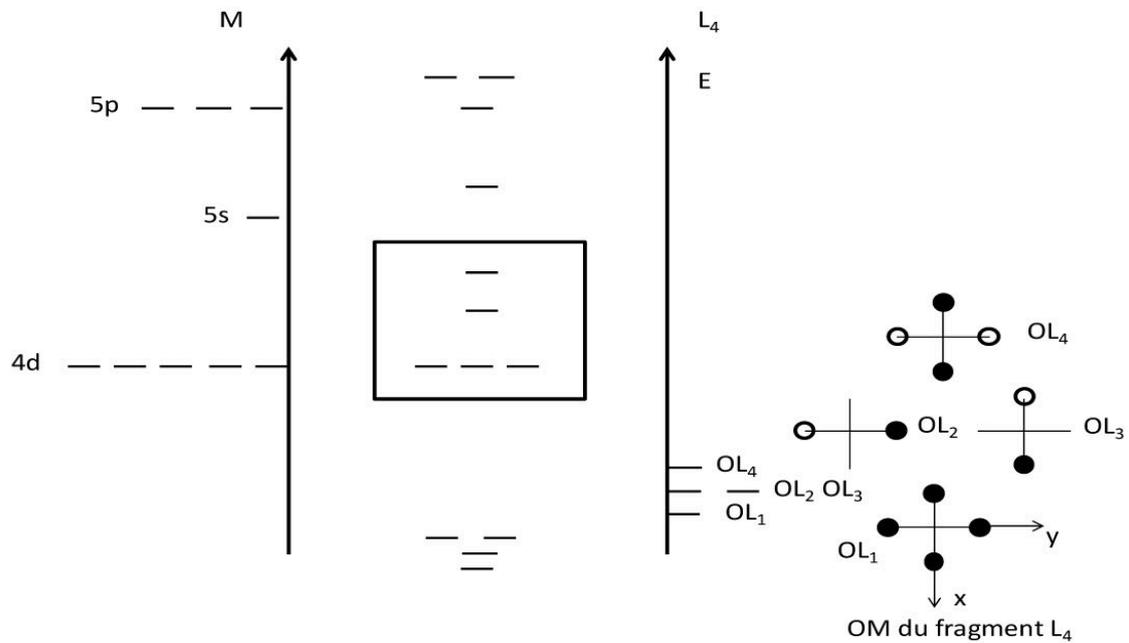
67. Les orbitales du fragment ( $L_4$ ) sont données dans la figure en annexe, en fin de sujet. En déduire les interactions possibles avec les orbitales  $d$  du métal.

68. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

69. Étudier l'interaction du fragment  $H_2$  avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de  $H_2$  est dissociative.

ANNEXE

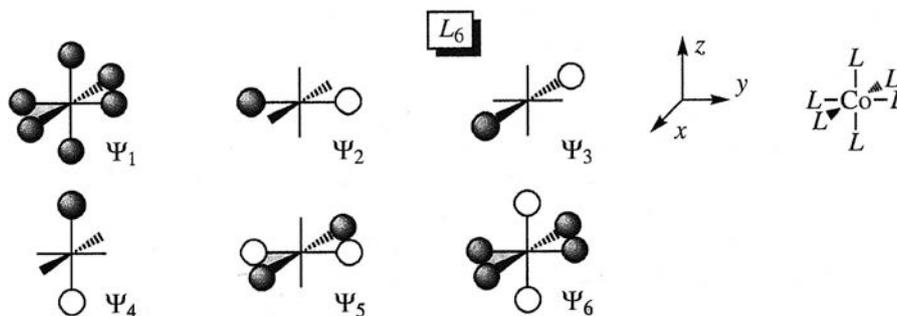
Diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du complexe  $ML_4$



EXERCICE 12 : Agrégation 2016 - correction (Vous êtes bien lancés!)

## EXERCICE 13 : Un petit dernier pour la route ?

En spectroscopie UV-visible, nous admettrons dans ce problème que l'absorption de lumière par les complexes étudiés est principalement due à des transitions électroniques entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du bloc d et les orbitales vacantes du bloc d (transitions dites  $d-d$ ). Cette vision simplifiée permet d'appréhender les résultats spectroscopiques présentés dans le problème. Le complexe T a pour formule  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  ; on indique que *en* désigne le ligand bidenté éthylène-diamine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ). Le spectre d'absorption UV-visible du complexe T présente, dans le méthanol, une unique bande d'absorption à 610 nm. Ce complexe peut être modélisé par un complexe octaédrique régulier de formule  $[\text{CoL}_6]^{3+}$  dans lequel chaque ligand participe à l'établissement d'une liaison covalente avec l'ion métallique central grâce à 2 électrons occupant initialement une orbitale de symétrie sphérique du ligand L. Les six orbitales des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six nouvelles orbitales appelées « orbitales de fragments » réparties sur l'ensemble des ligands et présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe (aucune interprétation de ce traitement préalable n'est demandée). Les six orbitales de fragment de l'édifice  $L_6$  sont considérées comme dégénérées ; elles sont représentées ci-après.



1. Décrire la configuration électronique fondamentale de l'ion  $\text{Co}^{3+}$ . On indique que le numéro atomique du cobalt est égal à  $Z = 27$ .

2. Énoncer les trois conditions (recouvrement, écart énergétique et nombre d'électrons impliqués) qui assurent qu'un édifice covalent résultant de l'interaction de deux orbitales (atomiques ou moléculaires)  $\chi_A$  et  $\chi_B$  appartenant à deux entités différentes (atomes, molécules ou ions) notées A et B est stable.

3. On se propose d'analyser deux cas simples d'interaction (figure suivante) entre une orbitale atomique de type  $d$  ( $3d_{xy}$  ou  $3d_{x^2-y^2}$ ) et une orbitale atomique de type  $s$ , notée  $ns$ , que l'on supposera d'énergie inférieure à l'énergie de l'orbitale atomique de type  $d$  considérée.



3.a. Une orbitale atomique  $3d_{xy}$  et une orbitale atomique de symétrie  $s$  peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales

moléculaires résultant de cette interaction.

3.b. Une orbitale atomique  $3d_{x^2-y^2}$  et une orbitale atomique de symétrie  $s$  peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

4. On se limitera ici à envisager les interactions possibles entre les orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique et les orbitales des ligands. On admet que la symétrie de l'orbitale de fragment  $\psi_1$  n'autorise aucune interaction notable avec les orbitales  $3d$  du cation métallique central.

4.a. Déterminer alors quelles orbitales du fragment  $L_6$  peuvent interagir avec les différentes orbitales atomiques  $3d$  du cation. Expliciter par des schémas clairs les propositions faites.

Les orbitales du fragment  $L_6$  ont une énergie inférieure à l'énergie des orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique. Dans un premier temps, nous considérerons uniquement l'ensemble des orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique et les orbitales du fragment  $L_6$  interagissant avec ces dernières.

4.b. Proposer un diagramme décrivant les énergies des différentes orbitales moléculaires résultant de ces interactions. Dans le cas du complexe envisagé ici, les niveaux d'énergie supérieur et inférieur sont dégénérés.

5. Le diagramme orbitalaire précédent n'est pas complet puisqu'il ne tient pas compte des interactions existant entre les orbitales atomiques  $4s$  et  $4p$  de l'ion métallique d'une part et les orbitales du fragment  $L_6$  qui n'ont pas été considérées à la question **4.b** d'autre part. Ces interactions sont responsables de la formation de :

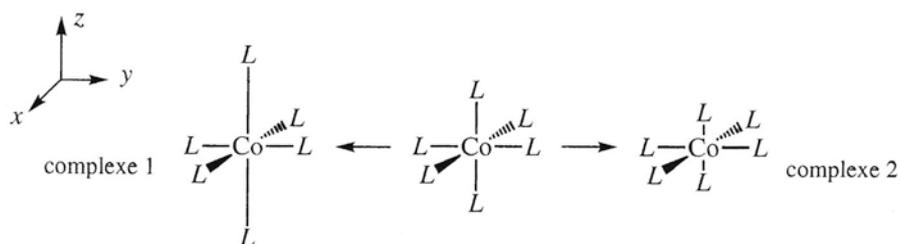
- quatre orbitales moléculaires liantes d'énergies inférieures à l'énergie de la plus basse des orbitales moléculaires envisagées à la question **4.b** ;
- quatre orbitales moléculaires antiliantes d'énergies supérieures à l'énergie de la plus haute des orbitales moléculaires envisagées à la question **4.b**.

5.a. Compléter le diagramme orbitalaire obtenu à la question **4.b**.

5.b. Indiquer la répartition des électrons dans le complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , complexe de spin électronique nul.

5.c. Dans l'hypothèse d'un complexe octaédrique régulier, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

6. On considère maintenant la déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ . Cette modification de structure s'effectue soit en éloignant (*complexe 1*, figure suivante) soit en rapprochant (*complexe 2*, figure suivante) deux ligands  $L$  selon l'axe  $Oz$ . On ne se préoccupera ici que des orbitales moléculaires hautes occupées et basses vacantes du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , et on admettra que la forme des orbitales moléculaires est conservée.



6.a. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'une élongation des liaisons cobalt-ligand (*complexe 1*)? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas?

6.b. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'un raccourcissement des liaisons cobalt-ligand (*complexe 2*)? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas?

6.c. Dans le cas d'une déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe?

6.d. Conclure, dans le cadre de ces approximations, sur la géométrie du complexe T.

EXERCICE 16 : Un petit dernier pour la route? Autour des complexes de cobalt.  
(Vous savez ce qu'il vous reste à faire...)

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.  
Bon courage pour cette année !

Lilian Guillemeney  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)  
[lilian.guillemeney@gmail.com](mailto:lilian.guillemeney@gmail.com)

**Chimie orbitale**  
*Cours dispensé à l'ENS de Lyon*  
*M2 Féadep - préparation à l'agrégation de Physique*  
*Septembre 2021*



## Chimie orbitale - Agrégation de Physique 2022 :

### Correction des exercices du cours

#### Application 1 : Configurations électroniques (p. 13)

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène, du chrome, du zirconium et du tungstène.

**Solution:** O (Z=8) :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ou [He] $2s^2 2p^4$   
Cr (Z=24) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  ou [Ar] $4s^1 3d^5$   
Zr (Z=40) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$  ou [Kr] $5s^2 4d^2$   
W (Z=74) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^5$  ou [Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^5$

2. Donner le nombre d'électrons de valence de ces éléments.

**Solution:** O (Z=8) : 6 électrons de valence  
Cr (Z=24) : 6 électrons de valence  
Zr (Z=40) : 4 électrons de valence  
W (Z=74) : 6 électrons de valence

#### Application 2 : Application du modèle de Slater (p. 14)

1. Calculer l'énergie en eV associée à l'atome d'oxygène, en détaillant les calculs des énergies des différentes orbitales d'après le modèle de Slater.

**Solution:** En se plaçant dans le cadre de la théorie de Slater, l'oxygène ayant pour configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$ . On rappelle :

$$E_n = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ avec } Z^* = Z - \sum_i \sigma_{ij}$$

Pour O :

$Z^*(1s) = 7,69$ , d'où  $E(1s) = -804,25 \text{ eV}$ .

$Z^*(2s,2p) = 8 - 5 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s,2p) = -70,39 \text{ eV}$ .

On a alors  $E_{tot}(\text{O}) = 2 \cdot E(1s) + 6 \cdot E(2s,2p) = -2030,84 \text{ eV}$

## 2. Calculer l'énergie de première ionisation de l'oxygène.

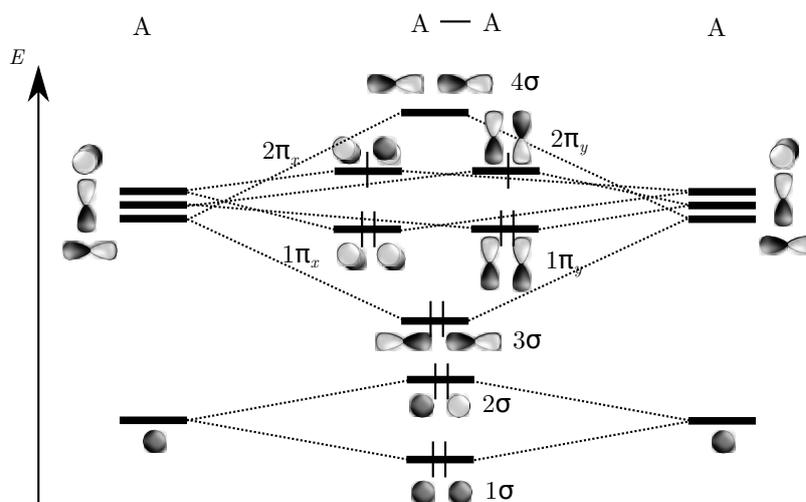
**Solution:** Pour O :  $Z^*(2s,2p) = 8 - 5.0,35 - 2.0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s,2p) = -70,39$  eV.  
 Pour  $O^+$  :  $Z'^*(2s,2p) = 8 - 4.0,35 - 2.0,85 = 4,9$  et  $E'(2s,2p) = -81,634$  eV.  
 On a donc  $E_1 = E(O^+) - E(O) = 5. E'(2s,2p) + 2.E(1s) - 6. E(2s,2p) - 2.E(1s) = 14,2$  eV.

## 3. La valeur trouvée dans la littérature est de 13,6 eV : comparez et justifiez.

**Solution:** La valeur est différente de celle de la littérature du fait que le modèle de Slater fonctionne bien pour des éléments légers et diverge dès que  $Z$  augmente. Les interactions entre électrons sont en effet de plus en plus complexes quand le nombre d'électrons augmente.

Exercice 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de  $O_2$  (p. 26)1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de  $O_2$ .

**Solution:** Le diagramme d'orbitale moléculaire de  $O_2$  est un diagramme non corrélé donc :



On a pris l'axe  $z$  comme axe internucléaire.

2. Donner la configuration électronique de  $O_2$  dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. Cet indice est-il en accord avec le schéma de Lewis de la molécule ?

**Solution:** La configuration électronique de  $O_2$  est donc  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi_x)^2(1\pi_y)^2(2\pi_x)^1(2\pi_y)^1$ . Les orbitales  $1\sigma$ ,  $3\sigma$  et  $1\pi$  sont liantes alors que les orbitales  $2\sigma$  et  $2\pi$  sont antiliantes. On a donc l'indice de liaison suivant pour la molécule de  $O_2$  :

$$I = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

On retrouve bien une liaison double comme dans le schéma de Lewis de la molécule.

3. La molécule de  $O_2$  est-elle paramagnétique ou diamagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ? Commenter.

**Solution:** La molécule est un diradical d'après le diagramme orbitale. Il s'agit donc d'une espèce paramagnétique ce que ne prédisait pas le diagramme de Lewis de la molécule.

4. Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaison des espèces suivantes :

Espèce	$O_2^+$	$O_2$	$O_2^-$
Énergie de liaison ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	625	494	395
Longueur de liaison ( $\text{Å}$ )	1,116	1,208	1,35

**Solution:** Lorsque l'on passe de  $O_2^+$  à  $O_2$  puis  $O_2^-$ , on ajoute un électron dans une orbitale antiliante. On affaiblit donc la liaison et longueur de liaison augmente. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

5. On observe expérimentalement une fréquence de vibration de  $1580\text{ cm}^{-1}$  pour  $O_2$  et de  $1876\text{ cm}^{-1}$  pour  $O_2^+$ . Commenter.

**Solution:** Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La masse réduite étant la même pour les deux molécules, on peut directement raisonner sur la constante de force  $k$ . L'indice de liaison de  $O_2^+$  est de 2,5 et celui de  $O_2$  de 2 d'après le diagramme d'orbitale moléculaire. La liaison O–O est donc plus forte pour le cation que pour la molécule. Ceci est bien en accord avec la plus grande fréquence de vibration observée pour  $O_2^+$ .

## Exercice 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO (pp. 28-29)

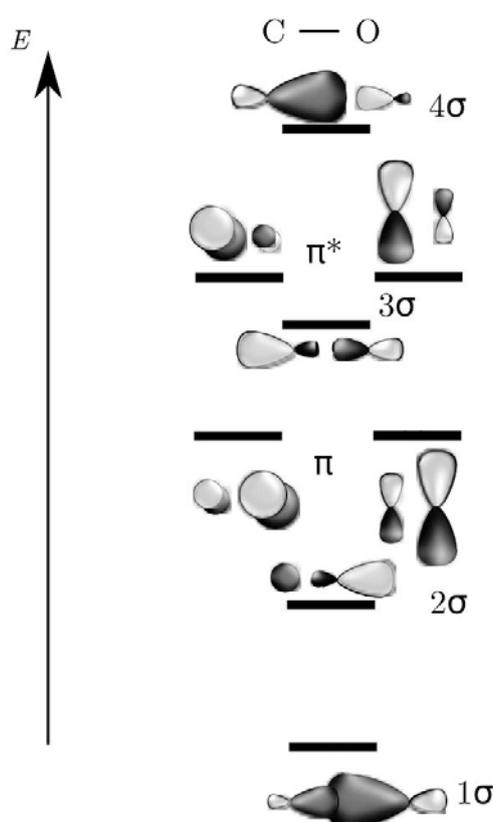
Librement inspiré et adapté de Agrégation Chimie 2014C

1. On donne ci-dessous l'énergie des orbitales 2s et 2p des éléments de la deuxième période. Justifier que les énergies des orbitales 2p et 2s sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone. En outre, préciser si le diagramme orbitale du monoxyde de carbone sera corrélé ou non.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
E(2p) (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

**Solution:** L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, sa charge effective est donc plus grande. Les OA sont donc de plus faible énergie pour l'oxygène que pour le carbone. Les orbitales de valences 2s et 2p du carbone sont proches en énergie, leur interaction n'est donc pas négligeable. Le diagramme d'OM du monoxyde de carbone est donc corrélé.

2. On donne ci-dessous le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone, en ayant choisi un repère tel que l'axe z corresponde à l'axe internucléaire. Commenter le tracé effectué, en indiquant notamment quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène se sont combinées pour donner naissance aux différentes orbitales moléculaires. On pourra s'aider pour ce faire de considération de symétrie des orbitales atomiques par rapport aux plans (yOz) et (xOz).



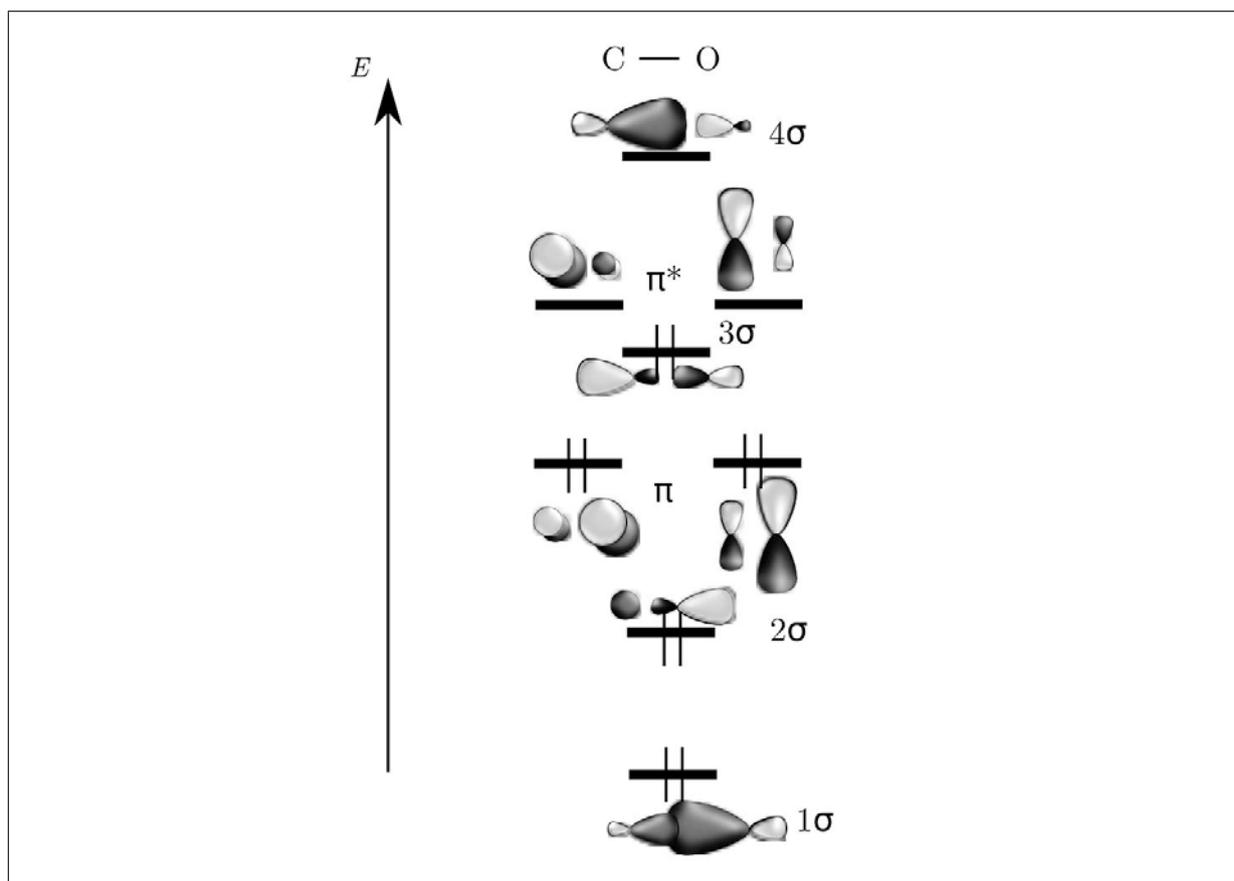
**Solution:** On peut classer les orbitales entre trois groupes suivant leurs symétries selon les plans (yOz), (xOz). A = antisymétrique et S = symétrique.

	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
(yOz)	S	A	S	S
(xOz)	S	S	A	S

Les orbitales de valences 2s et 2p sont proches en énergie, leur interaction n'est donc pas négligeable. Le diagramme d'OM du monoxyde de carbone est donc corrélé.

Par symétrie, les orbitales 2s(O), 2s(C), 2p<sub>z</sub>(O) et 2p<sub>z</sub>(C) vont se combiner entre elles. Cette interaction va donner naissance à quatre OM : 1σ, 2σ, 3σ et 4σ.

Les orbitales 2p<sub>x</sub>(O) et 2p<sub>x</sub>(C) vont donner naissance à l'orbitale liante π<sub>x</sub> et antiliante π<sub>x</sub><sup>\*</sup>. Même chose pour les orbitales 2p<sub>y</sub>(O) et 2p<sub>y</sub>(C).



3. Calculer le nombre d'électrons de valence dans la molécule CO. En déduire la configuration électronique de la molécule de monoxyde de carbone dans son état fondamental. Compléter le diagramme précédent. La molécule CO est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

**Solution:** La molécule de monoxyde de carbone a  $6+8=14$  électrons de valence. Sa configuration électronique est donc :  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(3\sigma)^2$ . La molécule ne possède pas d'électron célibataire, elle est donc diamagnétique.

4. La distance C-O dans l'ion  $\text{CO}^+$  vaut 111,5 pm contre 112,8 pm pour la molécule de CO. Que peut-on en conclure concernant la nature de la H.O. de la molécule de monoxyde de carbone?

**Solution:** En passant de CO à  $\text{CO}^+$ , la liaison se raccourcit très faiblement (1,3 pm). En supposant que les orbitales sont identiques pour les deux espèces, passer de CO à  $\text{CO}^+$  revient à arracher un électron à la HO. Comme la distance varie peu cela confirme bien la nature non liante de la HO.

5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de  $\text{N}_2$  et de CO. En utilisant les questions précédentes, citer deux grands types généraux de réactivité auxquels on peut s'attendre pour la molécule de monoxyde de carbone. Justifier.

**Solution:** CO et  $\text{N}_2$  sont deux molécules très stables grâce à leurs triples liaisons très forte qu'il est difficile de rompre. Ces deux molécules réagissent par contre par leur doublet non liant qui correspondent aux HO. Contrairement à CO, la molécule de  $\text{N}_2$  n'est pas polarisée et donc est moins réactive. La HO étant polarisée sur l'atome de carbone, on

peut s'attendre à des réaction d'addition nucléophile par l'atome de carbone. La molécule de CO peut également se complexer comme ligand sur les métaux de transition.

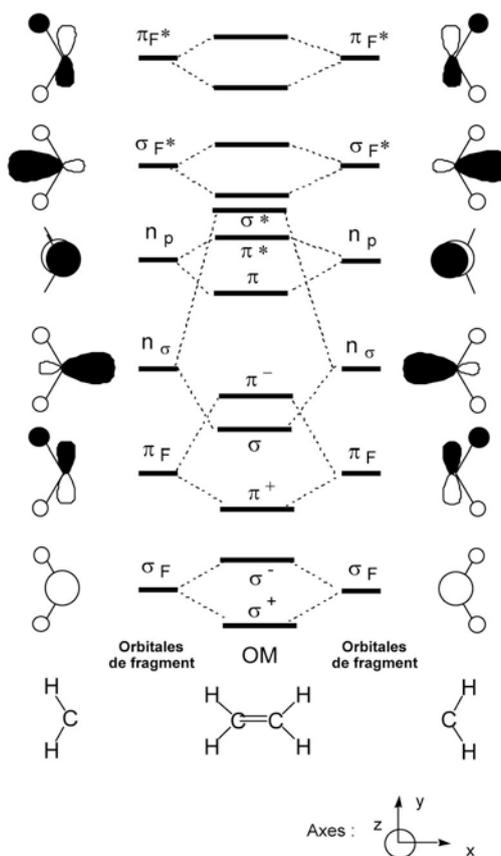
6. Donner la structure de Lewis de la molécule CO respectant la règle de l'octet. Établir l'analogie entre le diagramme et cette structure de Lewis.

**Solution:**  $\ominus \text{C} \equiv \text{O} \oplus$  Les trois liaisons de la structure de Lewis correspondent dans le diagramme d'OM pour la liaison  $\sigma$  à l'orbitale  $1\sigma$  et pour les liaisons  $\pi$  aux orbitales  $1\pi$ . Les doublets non liants sont les orbitales  $2\sigma$  et  $3\sigma$ .

### Exercice 3 : L'éthylène (pp. 32-33)

*D'après Agrégation Physique 2008*

On considère l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), dont on donne les OM :  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ,  $\pi^+$ , ... (Figure suivante). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités  $\text{CH}_2$  :  $\sigma_F$ ,  $\pi_F$ ,  $n_\sigma$ , ... Ces orbitales appelées orbitales de fragment sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques :  $1s$  pour les atomes d'hydrogène et  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.



1. Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée  $n_\sigma$ .

**Solution:** Les orbitales de fragment  $\sigma_F$  et  $\pi_F$  sont liantes, l'orbitale de fragment  $n_p$  est non liante et les orbitales de fragment  $\sigma_F^*$  et  $\pi_F^*$  sont antiliantes.

2. A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée  $n_p$  ?

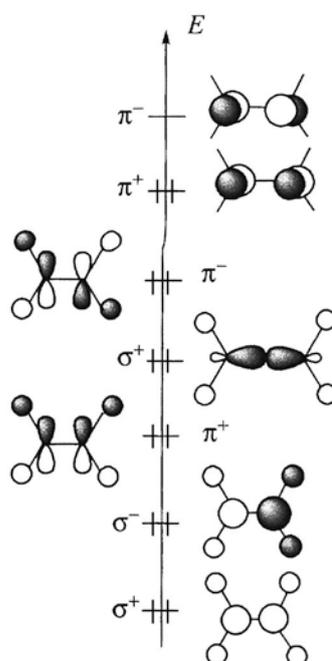
**Solution:** Le fragment  $n_p$  correspond à l'orbitale atomique  $2p_z$  centrée sur l'atome de carbone.

3. Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir le fragment  $n_\sigma$  ? Pourquoi considère-t-on que  $n_\sigma$  est une orbitale non liante ?

**Solution:** Le fragment  $n_\sigma$  est une combinaison de l'orbitale moléculaire liante de H-H (deux orbitales atomiques 1s centrées sur les atomes d'hydrogène), de l'orbitale atomique  $2p_x$  centrée sur l'atome de carbone et de l'orbitale atomique 2s centrée sur l'atome de carbone. Cette orbitale est presque non liante car elle est essentiellement développée sur l'atome de carbone central (faible recouvrement avec les orbitales 1s des atomes d'hydrogène).

4. Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de  $C_2H_4$  les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.

**Solution:** Les orbitales (combinaisons liantes et anti liantes des fragments) sont représentées.



5. Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires :

5.a.  $\sigma$  ou  $\pi$

**Solution:** Une orbitale moléculaire  $\sigma$  met en jeu un recouvrement axial des orbitales tandis qu'une orbitale moléculaire  $\pi$  met en jeu un recouvrement latéral.

**5.b.** la présence ou l'absence de \*.

**Solution:** L'absence/présence de \* désigne le caractère liant/antiliant de l'orbitale moléculaire (par rapport à la liaison C-H). Le caractère liant/antiliant de l'orbitale moléculaire par rapport à la liaison C-C est indiqué par (-) ou (+) dans le nom de l'orbitale moléculaire.

**6.** D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

**Solution:** Nous recensons 12 électrons à répartir dans le diagramme. L'orbitale HO est l'orbitale  $\pi^+$ , l'orbitale BV est l'orbitale  $\pi^-$ . L'indice de liaison est calculé par :  $b = \frac{1}{2}(8-4) = 2$ , ce qui est conforme à la représentation de LEWIS de la molécule d'éthylène.

**Pour information : Reconstruction mathématique du fragment  $H_3$  triangulaire**

On considère la molécule de  $H_3$  triangulaire et on notera 1, 2 et 3 les atomes d'hydrogène.

1. Rappeler l'expression de l'équation séculaire et l'exprimer sous forme matricielle dans la base des orbitales atomiques 1s des hydrogènes  $\chi_1, \chi_2$  et  $\chi_3$  en fonction de  $\alpha, \beta$  et  $S$ . On considèrera que le vecteur  $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$  est solution évidente de l'équation séculaire et on donnera l'expression et l'énergie associée de la fonction d'onde correspondante.

**Solution:**

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Si  $c_1 = c_2 = c_3 = 1$ , on a trois équations équivalentes donnant  $E = \frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$ . La fonction d'onde recherchée est alors  $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$  avec comme valeur propre  $E = \frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$

2. Donner l'équation séculaire sous forme matricielle dans la base  $\{\chi_1 + \chi_2, \chi_3, \chi_1 - \chi_2\}$ .

**Solution:** Le changement de base se fait en prenant pour matrice de passage P, de déterminant  $\det P = 2$  :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Son inverse est

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

En faisant le produit matriciel  $A' = P^{-1}AP$  (avec A : équation séculaire exprimée sous forme matricielle dans la base  $(\chi_1, \chi_2, \chi_3)$ ,  $A'$  : équation séculaire exprimée sous forme matricielle dans la base  $(\chi_1 + \chi_2, \chi_3, \chi_1 - \chi_2)$ ) et en changeant donc de base, on obtient :

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES & 0 \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E & 0 \\ 0 & 0 & (\alpha - \beta) - E(1 - S) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

3. Montrer alors qu'il existe une solution évidente à cette équation, dont on donnera l'énergie et l'expression de la fonction d'onde.

**Solution:** On a alors  $[(\alpha - \beta) - E(1 - S)]c_3 = 0$  et on pourra donc prendre  $c_1 = c_2 = 0$  et  $c_3 = 1$  :  $\chi_1 - \chi_2$  est une solution évidente pour la valeur propre  $E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ .

4. Montrer que l'on peut se ramener à un problème de dimension 2 et donner la matrice séculaire associée.

**Solution:** La matrice étant diagonale bloc, on peut se ramener à un problème de dimension 2 et résoudre :

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

5. Montrer que le vecteur  $\begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix}$  est solution de l'équation séculaire. Donner l'énergie associée et l'expression de la fonction d'onde.

**Solution:**

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

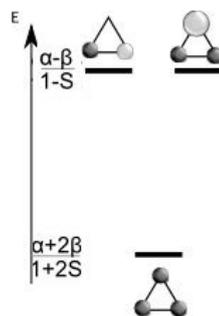
$$\Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha + \beta) - E(1 + S) - (2\beta - 2ES) = 0 \\ 2\beta - 2ES - 2(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

La fonction d'onde est alors  $\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3$ , d'énergie associée  $E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ .

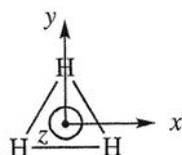
6. Donner alors le diagramme d'orbitales moléculaires de  $H_3$ .

**Solution:**



### Exercice 4 : Du fragment $H_3$ à $PH_3$ (pp. 34-36)

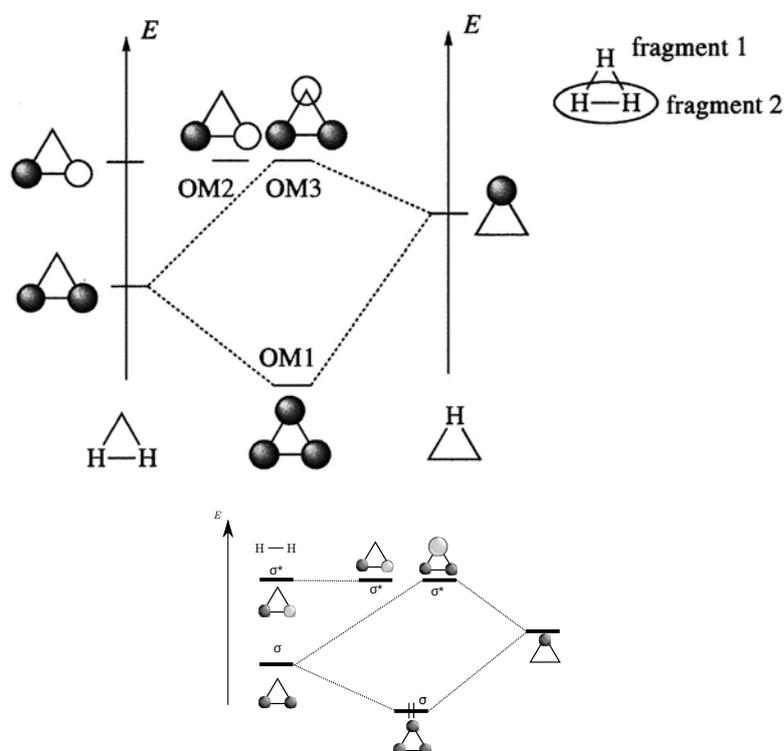
On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules du type  $AH_3$ , dont la géométrie varie de plane à pyramidale. On considère dans un premier temps les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère (O, x, y, z).



Par la suite, on considérera les éléments de symétrie suivants : le plan (O, x, y) noté  $\sigma_h$ , l'axe ternaire (O, z) (c'est-à-dire une rotation d'angle  $2\pi/3$  autour de l'axe), ainsi qu'un plan (O, y, z) noté  $\sigma_v$ . On appellera orbitale non symétrique (NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment  $H_3$  triangle équilatéral par combinaison linéaire des orbitales atomiques  $1s$  des atomes d'hydrogène. Vous procéderez par la méthode des fragments (fragment H-H et fragment H). Vous admettrez que les deux orbitales les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré).

**Solution:** La fragmentation est proposée à la figure suivante. Le diagramme d'interaction est proposé, il se limite à une interaction à deux orbitales car l'orbitale  $\sigma^*$  du fragment H-H ne possède pas de recouvrement non nul avec l'orbitale  $1s$  du fragment H.



On retrouve bien que l'orbitale ayant le plus gros poids est celle ayant l'énergie la plus proche.

2. Analyser les propriétés de symétrie de chacune de ces orbitales moléculaires par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS).

**Solution:** Les propriétés de symétrie sont résumées dans le tableau suivant :

OM	OM1	OM2	OM3
Plan $\sigma_h$	S	S	S
Axe ternaire	S	NS	NS
Plan $\sigma_v$	S	A	S

3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment  $H_3$  (méthode des fragments). Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?

**Solution:** Par application de la règle de Klechkowski, la configuration de l'atome de phosphore s'écrit :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Nous ne considérerons que les orbitales atomiques 3s et 3p.

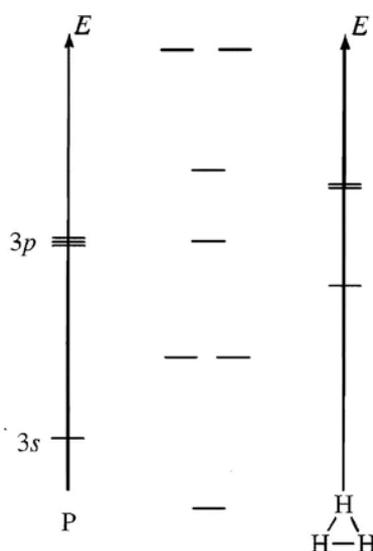
4. Analyser les propriétés de symétrie de chacune des orbitales retenues pour le phosphore par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS). En déduire qu'une orbitale du phosphore se trouve isolée.

**Solution:** Les propriétés de symétrie sont résumées dans le tableau suivant :

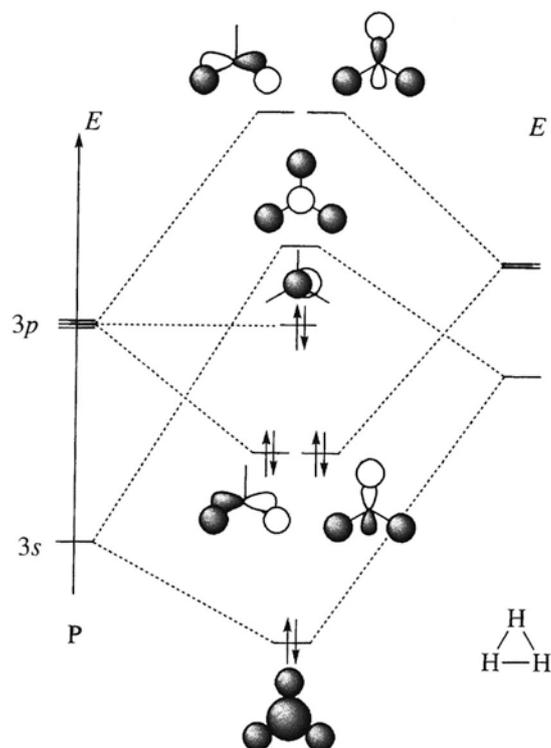
OA	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>
Plan $\sigma_h$	S	S	S	A
Axe ternaire	S	NS	NS	S
Plan $\sigma_v$	S	A	S	S

L'orbitale atomique 3p<sub>z</sub> possède des propriétés de symétrie qui ne sont pas rencontrées dans le fragment  $H_3$ . Elle demeurera orbitale non liante dans l'édifice  $PH_3$ .

5. Combiner les orbitales du fragment P et du fragment  $H_3$ . On admettra que les orbitales moléculaires de  $PH_3$  plan issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de  $H_3$  restent dégénérées et on complètera le diagramme suivant. Procéder au remplissage du diagramme. Quelle orbitale constitue le doublet libre de  $PH_3$  ?

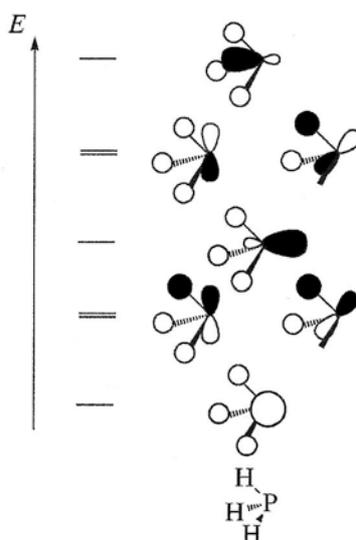


**Solution:** Nous identifions trois interactions à deux orbitales. Le diagramme est complété par  $3 + 5 = 8$  électrons de valence.



Le doublet non liant porté par l'atome de phosphore correspond au doublet d'électrons dans l'orbitale non liante (orbitale la plus haute occupée).

On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome de phosphore le long de l'axe  $z$ . Le nouveau diagramme d'orbitales moléculaires est proposé dans la figure suivante.

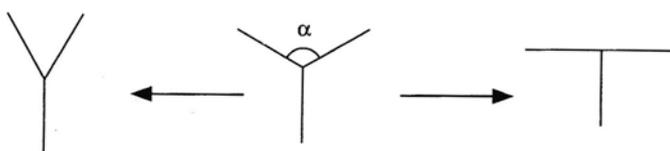


6. Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontalières de  $\text{PH}_3$  distordu. Quelle orbitale vous semble le mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de LEWIS ? Cette orbitale est-elle seulement localisée sur l'atome de phosphore ?

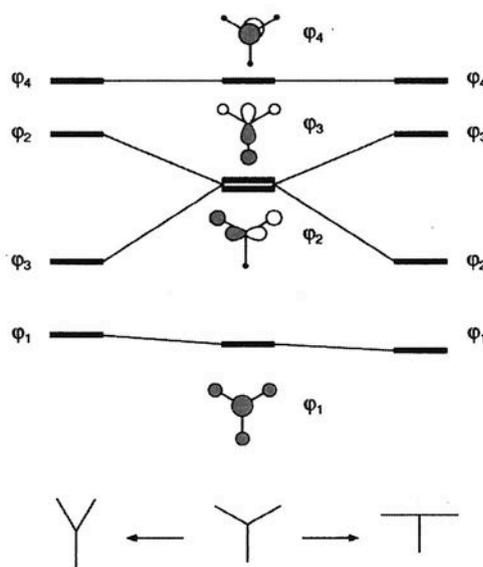
**Solution:** Le diagramme est complété par huit électrons de valence. Le doublet libre de l'atome de phosphore correspond toujours à l'orbitale la plus haute occupée, qui est désormais une combinaison d'orbitales du phosphore et des orbitales 1s des atomes d'hydrogène.

### Exercice 5 : Géométries en T ou en Y pour les molécules AH<sub>3</sub> (pp. 43-44)

- Donner l'évolution énergétique des quatre orbitales moléculaires les plus basses d'une molécule AH<sub>3</sub> trigonale lorsqu'un des angles ( $\alpha$ ) s'ouvre (géométrie en T) ou se referme (géométrie en Y). On pourra repartir pour cela du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de PH<sub>3</sub> trigonale plane établi à l'exercice 4 du TD2. On analysera alors l'évolution des recouvrements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.



**Solution:**



- Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces AH<sub>3</sub> ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)

**Solution:** Ces espèces sont instables dans la géométrie trigonale plane (règle de la HO). Les géométries en T ou en Y sont plus favorables (effet Jahn-Teller).

- Prévoir la géométrie du dication NH<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Justifier la géométrie observée pour le trication SiH<sub>3</sub><sup>3+</sup> ( $\alpha=160^\circ$ ).

**Solution:**  $\text{NH}_3^{2+}$  (6 électrons de valence) : géométrie trigonale plane, plus favorable que les géométries T et Y (ou pyramidale, voir Jean et Volatron tome 2 partie cours).  $\text{SiH}_3^{3+}$  (4 électrons de valence) : géométrie en T ou en Y plus favorable que la géométrie trigonale plane (Jean et Volatron tome 2 partie cours).

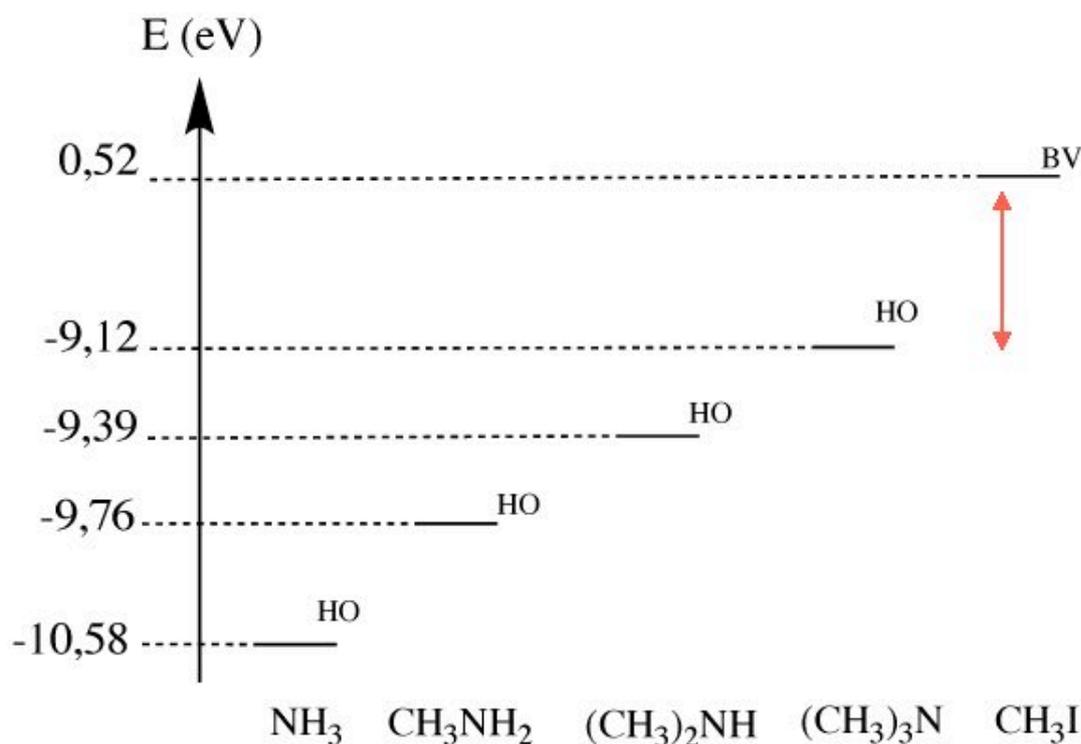
## Exercice 6 : Prédiction de la réactivité (p. 45)

*Agrégation Physique 2018*

44. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontalières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées



On applique l'hypothèse de Fukui : la réaction qui se fera préférentiellement sera celle pour laquelle l'écart énergétique entre HO et BV des espèces sera le plus faible. En effet, le recouvrement entre orbitales sera en ce cas le meilleur possible. Les amines étant nucléophiles, il suffit de comparer les niveaux énergétiques des différentes amines considérées et de prendre celle pour laquelle la HO est la plus proche en énergie de la BV de l'électrophile (l'halogénure). On voit ainsi qu'il est plus aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire qu'un sel d'ammonium primaire.

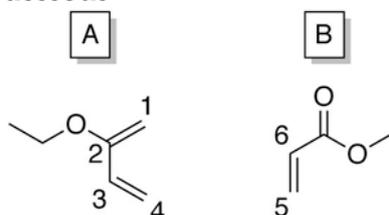
On pourrait nuancer ces propos en tenant compte de l'encombrement stérique important concernant les amines tertiaires, qui pourrait être au contraire un frein possible à la réaction d'alkylation.

On rappellera ici que :

- un **électrophile** est une espèce chimique dont la réactivité est déterminée par son orbitale la plus basse vacante BV ;
- un **nucléophile** par son orbitale la plus haute occupée HO.
- Un substituant donneur remonte beaucoup la HO, un peu la BV.
- Un substituant accepteur abaisse beaucoup la BV, un peu la HO.

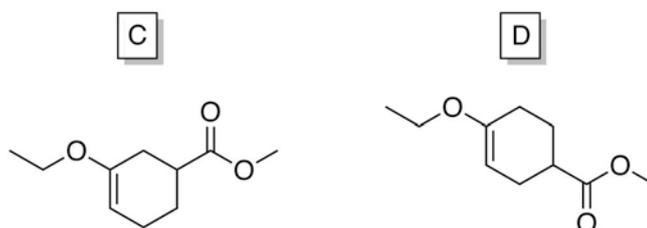
## Exercice 7 : Comparaison de réactivité entre deux entités - Réaction de Diels-Alder (p. 46)

1. On considère la réaction de Diels-Alder entre le diène A et le diénophile B représentés ci-dessous



Montrer que l'on peut observer deux produits de réaction, isomères de constitution.

**Solution:** On peut obtenir deux produits isomères de constitution, notés C et D :



2. On donne, pour A et B les niveaux d'énergie des OM HO et BV de chaque molécule :

OM	Molécule A	Molécule B
BV	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 0,28\beta$
HO	$\alpha + 0,59\beta$	$\alpha + 1,15\beta$

Quelle est l'interaction entre orbitales frontières apportant la plus grande stabilisation de l'état de transition ? Ce résultat pouvait-il être qualitativement prédit ?

**Solution:** Il suffit de calculer les écarts énergétiques entre HO et BV respectives et de considérer celui qui est le plus petit (et qui de ce fait mène au meilleur recouvrement orbitalaire).

$$\Delta E(BV(B)-HO(A)) = -0,87\beta$$

$$\Delta E(BV(A)-HO(B)) = -1,79\beta$$

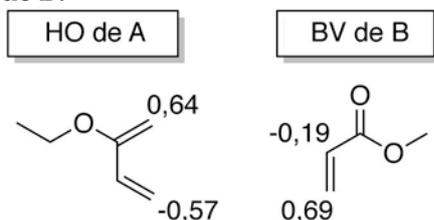
La réaction à considérer est donc celle qui mettra en jeu la HO du diène A avec la BV du diénophile B ( $\Delta E(BV(B)-HO(A)) < \Delta E(BV(A)-HO(B))$ ) (on rappelle que  $\beta < 0$ ).

Cela pouvait qualitativement être prédit, en considérant qu'un diène est plus riche en électrons qu'un diénophile (comme son nom pourrait le laisser deviner) et que c'est le diène

qui fournit les électrons à la réaction, c'est-à-dire qu'il interagirait avec sa HO. En outre, cela est à combiner avec la règle de Alder, qui stipule qu'un diène est d'autant plus réactif lors d'une cycloaddition qu'il possède des groupements électrodonneurs, un diénophile est d'autant plus réactif qu'il possède des groupements électroattracteurs.

On en profite pour rappeler qu'une **cycloaddition** (telle que la réaction de Diels-Alder) est une réaction inter- ou intra- moléculaire de formation de cycle dans laquelle les électrons des liaisons  $\sigma$  qui se forment proviennent d'électrons  $\pi$  ou  $n$  des réactifs.

3. On donne les coefficients relatifs aux OA centrées sur C1, C4, C5 et C6 dans la HO de A et la BV de B:



Sachant que le produit majoritairement formé est obtenu en créant une liaison C-C entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeurs absolue), donner l'isomère de constitution obtenu de façon prépondérante

**Solution:** Pour maximiser le recouvrement, les carbones portant les plus gros coefficients réagiront ensemble. La régiosélectivité de la réaction est ainsi expliquée, en faveur du produit D.

### Exercice 8 : Réactivité d'un énol (version augmentée de l'exercice, p. 48)

1. Rappeler les approximations réalisées dans le cadre de la méthode de Hückel simple. On précisera notamment la définition et la signification des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

**Solution:** On part de l'équation de **Schrödinger** ( $H = T_n + V_{nn} + T_e + V_{ee} + V_{ne}$ ), à laquelle on applique l'**approximation de Born-Oppenheimer** ( $H = H_n + H_e$ . On considère  $H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$ ) puis l'**approximation de l'hamiltonien monoélectronique et champ moyen** (On prend  $V_{ee}$  comme une répulsion moyenne ressentie par un électron baignant dans le champ des autres :  $H_e = T_e + \sum V_{eff} = \sum h_i$  avec  $h_i$  : hamiltonien monoélectronique. On écrit la fonction d'onde du système sous forme de déterminant de Slater (et non un produit de Hartree)  $\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot (|\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_1)|$ . On pourra s'intéresser aux orbitales moléculaires  $\phi$  en résolvant  $h_i \cdot \phi_i = \varepsilon_i \cdot \phi_i$   $\Delta$  Orbitale moléculaire = fonction d'onde monoélectronique approchée.

Enfin, on applique la **Troncature de la méthode LCAO** ( $\phi_i = \sum c_{ij} \cdot \chi_j$ .

On arrive alors à établir le **déterminant séculaire** du système.  $\sum c_{ij} \cdot \langle \chi_k | h_{ij} | \chi_j \rangle = \sum c_{ij} \cdot \varepsilon_i \cdot \langle \chi_k | \chi_j \rangle$  avec l'intégrale de recouvrement  $S_{ij} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$

En dérivant l'énergie par rapport à chacun des coefficients et en égalant à 0 (pour avoir un minimum d'énergie), on obtient le déterminant séculaire :  $|h_{ij} - \varepsilon_i \cdot S_{ij}| = 0$  avec l'égalité à 0 pour éviter d'avoir des solutions triviales (pas d'isomorphisme).

**APPROXIMATIONS DE HÜCKEL SIMPLE :**

- Intégrale coulombienne  $\alpha = h_{ii}$  : énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.
- Intégrale de résonance  $\beta = h_{ij}$  lorsque i et j sont adjacents : mesure de la force de la liaison entre deux atomes, reliée au recouvrement par l'approximation de Mulliken  $\beta \sim k.S_{ij}$ .
- Intégrale de recouvrement  $S_{ij} = \delta_{ij}$

2. On donne le système  $\pi$  de l'énol  $C^1H_2=C^2HO^3H$  :

$$\psi_1 = 0,16\phi_1 + 0,38\phi_2 + 0,91\phi_3 ; E_1 = \alpha + 2,33 \beta$$

$$\psi_2 = 0,74\phi_1 + 0,57\phi_2 - 0,37\phi_3 ; E_2 = \alpha + 0,77 \beta$$

$$\psi_3 = 0,66\phi_1 - 0,73\phi_2 + 0,19\phi_3 ; E_3 = \alpha - 1,1 \beta$$

2.a. Donner le déterminant séculaire de l'éthèn-1-ol dans le formalisme de Hückel.

**Solution:** On a  $|H-E.Id| = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta_O \\ 0 & \beta_O & \alpha_O - E \end{vmatrix}$  On prendra :

C	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_C = \beta$
O (2 électrons)	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_O = 0,8.\beta$
O (1 électron)	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_O = 0,8.\beta$
N (2 électrons)	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_N = 0,8.\beta$

D'où :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0,8.\beta \\ 0 & 0,8.\beta & \alpha + 2.\beta - E \end{vmatrix} = \beta^3 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & X & 0,8 \\ 0 & 0,8 & x + 2 \end{vmatrix} \text{ en posant } x = \frac{\alpha - E}{\beta}.$$

2.b. Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?

**Solution:** L'énol réagira par sa HO et sera donc le nucléophile. On a 4 électrons dans le système  $\pi$ , on regarde donc qui porte le plus gros coefficient dans  $\psi_2$  : ce sera donc l'atome de carbone n°1 qui sera le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile.

**Exercice 9 : Réactivité du formaldéhyde (version augmentée de l'exercice, p. 49)**

D'après Agrégation Chimie 1994C

1. 1.a. Montrer par la méthode de Hückel que les deux orbitales moléculaires  $\psi_1$  et  $\psi_2$  de symétrie  $\pi$  du formaldéhyde ont pour énergies respectives :

$$E_1 = \alpha + 1,62 \beta \text{ et } E_2 = \alpha - 0,62 \beta$$

On donne les paramètres suivants pour l'atome d'oxygène :  $\alpha_O = \alpha + \beta$  et  $\beta_{CO} = \beta$  avec  $\beta < 0$ .

**Solution:** Le déterminant séculaire sera, en posant  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha_O - E \end{vmatrix} = \beta^2 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 1 = 0 \text{ D'où :}$$

$$\begin{cases} x_1 = -\frac{1+\sqrt{5}}{2} = -1,62 \\ x_2 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2} = 0,62 \end{cases}$$

Soit :

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1,62\beta \\ E_2 = \alpha - 0,62\beta \end{cases}$$

1.b. En déduire leurs expressions sur la base des orbitales atomiques  $\chi_p$ .

**Solution:** Il faut résoudre pour obtenir  $\psi_1$  d'énergie  $E_1 = \alpha + 1,62\beta$  :

$$\begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ 1 & x_1 + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\begin{cases} -1,62.c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - 0,62.c_2 = 0 \end{cases}$$

Or on a aussi la condition de normalisation  $c_1^2 + c_2^2 = 1$  impliquant ainsi que  $c_2 = 0,84$  et  $c_1 = 0,54$ . D'où  $\psi_1 = 0,54 \chi_C + 0,84 \chi_O$ .

Par un raisonnement analogue à partir de  $x-2$ , on déduit l'expression de  $\psi_2$  d'énergie  $E_2 = \alpha - 0,62\beta$  :  $\psi_2 = -0,84 \chi_C + 0,54 \chi_O$ .

1.c. Préciser quelle est l'orbitale liante et l'orbitale antiliante.

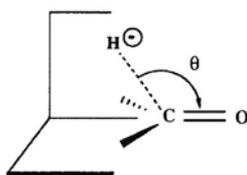
**Solution:** Conformément aux valeurs des coefficients  $c_1$  et  $c_2$  des fonctions d'onde,  $\psi_2$  est l'orbitale antiliante tandis que  $\psi_1$  est l'orbitale liante.

2. Dans l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction orbitale prédominante à prendre en compte lors de l'addition sur le formaldéhyde d'un nucléophile caractérisé par sa plus haute orbitale occupée d'énergie  $\alpha$  ?

**Solution:** Le formaldéhyde réagira avec un nucléophile par l'orbitale la plus basse vacante, représenté par la fonction d'onde  $\psi_2$  donc d'énergie  $E_2 = \alpha - 0,62\beta$ .

3. Justifier en utilisant les résultats des calculs précédents que le carbone du carbonyle soit le site d'attaque du nucléophile.

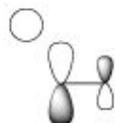
**Solution:** Le recouvrement orbitale le plus grand se fera entre le nucléophile et l'atome de carbone du formaldéhyde sur lequel le coefficient orbitale de la fonction d'onde de l'orbitale la plus basse vacante du formaldéhyde est le plus grand.



4. On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. Soit  $\theta$  l'angle d'attaque d'un réactif nucléophile, représenté par un ion hydrure, sur le site électrophile du groupe carbonyle. En analysant la nature des interactions entre les orbitales  $\pi$  du groupe carbonyle et l'orbitale  $1s$  de l'hydrure, justifier qualitativement le fait que

l'approche de l'ion hydrure ne se fasse pas perpendiculairement au plan du groupe carbonyle ( $\theta=90^\circ$ ) mais pour un angle  $\theta$  voisin de  $103^\circ$ .

**Solution:** L'approche à  $107^\circ$  est la plus favorable en terme de recouvrement orbitalaire entre une orbitale  $1s$  d'un hydrure par exemple et la BV du formaldéhyde : c'est là où l'interaction et donc la stabilisation orbitalaire dans l'édifice résultant sera la plus grande.



### Application 3 : Nomenclature des complexes (p. 52)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  : hexacyanoferrate(II)

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  : chlorure de tetraamminedichlorocobalt(III) (*même si c'est en fait moins courant, on peut aussi utiliser quadri à la place de tétra*)

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  : tetrachloroplatinate(II) de potassium (*inutile de préciser dipotassium, car la donnée du DO suffit pour le comprendre*).

$[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$  : chlorure de  $\mu$ -hydroxo-bis(pentaamminechrome(III))

## Exercice 10 : Agrégation 2018 (pp. 67 - 70)

Le complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  est un complexe octaédrique dont on peut construire le diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte du positionnement des ligands par rapport au système d'axes représenté sur la figure 11.

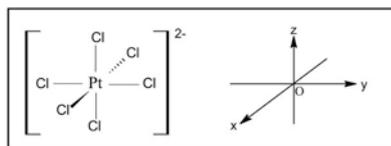


Figure 11 : Système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

On peut envisager la fragmentation suivante :

- Premier fragment : l'ion central  $\text{Pt}^{4+}$  pour lequel on prendra en considération les orbitales des sous-couches 6s, 6p et 5d représentées dans le tableau 4a.
- Second fragment : l'ensemble des 6 ligands  $\text{Cl}^-$  disposés aux sommets d'un octaèdre dont les orbitales sont représentées dans le tableau 4b.

6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	
5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5d <sub>z<sup>2</sup></sub>	5d <sub>yz</sub>	5d <sub>xy</sub>	5d <sub>xz</sub>

Tableau 4a : Représentation des orbitales du premier fragment

$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$

Tableau 4b : Représentation des orbitales du second fragment

1. Analyser les propriétés de symétrie des quinze orbitales de fragment par rapport aux plans de symétrie  $xOy$ ,  $xOz$  et  $yOz$  en complétant le tableau 5 fourni en annexe, en fin d'énoncé. On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale anti-symétrique.

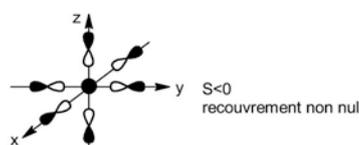
Orbitale	6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5d <sub>z<sup>2</sup></sub>	5d <sub>yz</sub>	5d <sub>xy</sub>	5d <sub>xz</sub>
xOy	S	S	S	A	S	S	A	S	A
xOz	S	S	A	S	S	S	A	A	S
yOz	S	A	S	S	S	S	S	A	A
Orbitale	Ψ <sub>1</sub>	Ψ <sub>2</sub>	Ψ <sub>3</sub>	Ψ <sub>4</sub>	Ψ <sub>5</sub>	Ψ <sub>6</sub>			
xOy	S	S	S	S	A	S			
xOz	S	S	S	A	S	S			
yOz	S	S	S	S	S	A			

**Solution:**

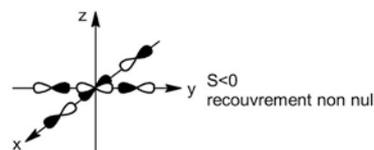
2. Parmi les quinze orbitales de fragment, six d'entre elles possèdent les mêmes propriétés de symétrie. Au sein de ce groupe de six orbitales, on peut montrer que les interactions se simplifient en trois interactions à deux orbitales. Représenter les interactions entre deux orbitales de fragment conduisant à des recouvrements non nuls.

**Solution:** Les orbitales dont il est question sont les orbitales entièrement symétriques par rapport aux plans xOy, xOz et yOz, à savoir les orbitales 6s, 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 5d<sub>z<sup>2</sup></sub>, Ψ<sub>1</sub>, Ψ<sub>2</sub>, Ψ<sub>3</sub>. En considérant les différents recouvrements orbitales entre orbitales et en ne retenant que ceux qui sont non nuls, on voit qu'on pourra ne considérer que trois interactions à deux orbitales, à savoir :

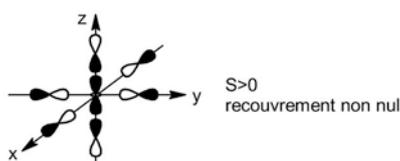
- celle entre 6s et Ψ<sub>1</sub> d'une part,
- celle entre 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> et Ψ<sub>2</sub> d'autre part,
- et enfin celle entre 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> et Ψ<sub>3</sub>.



interaction entre la 6s et la Ψ<sub>1</sub>



interaction entre la 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> et Ψ<sub>2</sub>



interaction entre la 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> et la Ψ<sub>3</sub>

3. En dehors de ce groupe de six orbitales, d'autres interactions à deux orbitales sont envisageables entre le premier et le second fragment. Préciser le nom des deux orbitales de fragment conduisant également à des recouvrements non nuls.

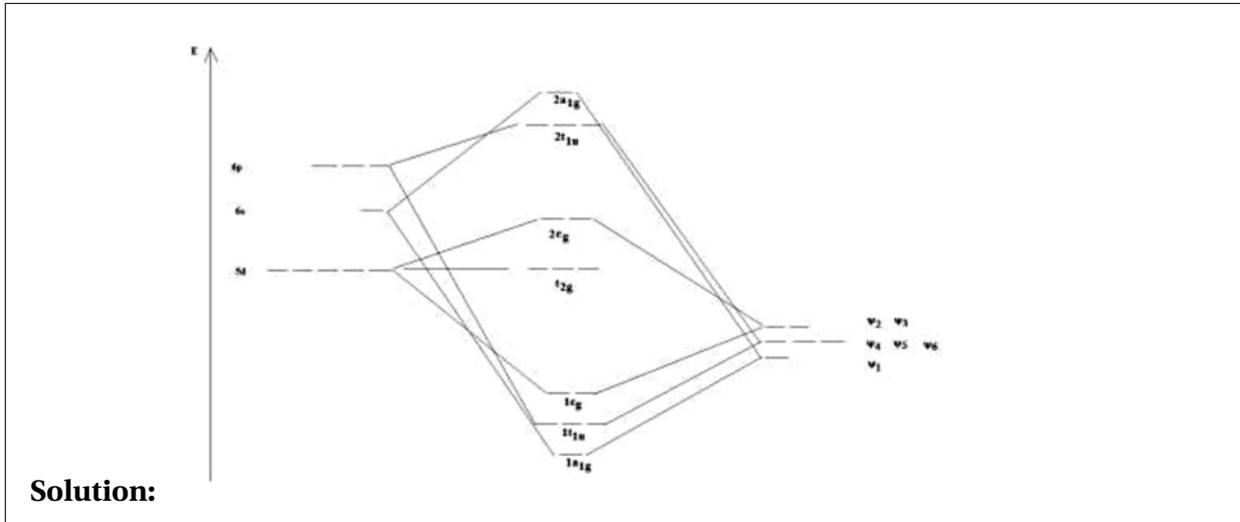
**Solution:** En raisonnant de même, on voit que l'on aura des interactions à deux orbitales entre les orbitales suivantes qui ont la même symétrie par rapport aux réflexions dans les plans xOy, xOz et yOz :

- 6p<sub>x</sub> et Ψ<sub>6</sub>
- 6p<sub>y</sub> et Ψ<sub>4</sub>
- 6p<sub>z</sub> et Ψ<sub>5</sub>

Les orbitales 5d<sub>yz</sub>, 5d<sub>xy</sub> et 5d<sub>xz</sub> n'interagissent pas et restent telles qu'elles dans la molécule finale.

4. Le diagramme d'orbitales moléculaires OM du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  est donné figure 12 en annexe, en fin d'énoncé.

Relier, sur le diagramme de la figure 12 chaque groupe d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  aux orbitales de fragment dont il est issu.



5. Donner le caractère liant, non liant, ou antiliant des orbitales moléculaires du niveau  $t_{2g}$ .

**Solution:** Il s'agit des orbitales  $5d_{yz}$ ,  $5d_{xy}$  et  $5d_{xz}$  qui n'interagissent pas avec le fragment  $\text{Cl}_6$  et qui ont donc un caractère non-liant.

6. Les orbitales dites du bloc d au sein d'un complexe octaédrique sont celles dont la contribution principale provient des OA d du centre métallique. Indiquer les niveaux qui correspondent aux orbitales du bloc d au sein du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .

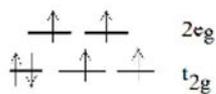
**Solution:** Il s'agit à nouveau des orbitales non-liantes  $t_{2g}$  qui sont issus de  $5d_{yz}$ ,  $5d_{xy}$  et  $5d_{xz}$ , ainsi que les orbitales  $2e_g$  qui sont proches en énergie de celle des orbitales 5d et dont la contribution majeure provient de ces dernières.

7. Écrire la configuration électronique du platine au nombre d'oxydation +IV.

**Solution:** Pt (Z=78) :  $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$   
 $\text{Pt}^{4+}$  :  $[\text{Xe}]6s^0 4f^{14} 5d^6$

8. Les orbitales du bloc d renferment les électrons de l'ion  $\text{Pt}^{4+}$  présents dans la sous-couche 5d. Sachant que l'ion chlorure est un ligand à champ faible, peupler les orbitales du bloc d sur la figure 12 de l'annexe, en fin d'énoncé. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe.

**Solution:** L'ion chlorure étant à champ faible, on obtient la configuration électronique suivante au sein du bloc d et pour les 6 électrons de valence considérés :



Comme il y a 4 électrons célibataires, le complexe sera paramagnétique.

**Exercice 11 : Agrégation 2019 (pp. 71 - 74)**

1. Expliquer comment établir la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer à partir de sa position dans le tableau périodique. Préciser le remplissage des cases quantiques de la sous-couche incomplète.

L'élément fer se trouve dans la 4<sup>ème</sup> ligne et la 8<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique : sa couche de valence correspond donc au nombre quantique principal  $n = 4$  et c'est le 6<sup>ème</sup> élément du bloc d. La configuration électronique de l'atome de fer est donc (puisque le gaz noble qui le précède est l'argon) :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$  avec  $[\text{Ar}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . D'après la règle de Hund, le remplissage de la sous-couche 3d est le suivant :

**Solution:**

2. Définir les électrons de valence et indiquer leur nombre pour l'atome de fer.

Les électrons de valence d'un atome sont ceux occupant les sous-couches de nombre quantique principal  $n$  le plus élevé (ici  $n = 4$ ) et ceux des sous-couches incomplètes des couches de  $n$  plus faible : ce sont donc les 2 électrons de la sous-couche 4s et les 6 électrons de la sous-couche 3d, soit **8 électrons de valence**.

Rq : pour les atomes des éléments de transition, le nombre d'électrons de valence est égal au numéro de colonne de l'élément.

**Solution:**

3. L'ion fer(II) forme de nombreux complexes octaédriques. Justifier leur stabilité à l'aide d'une règle simple.

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  a pour configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^6$  donc 6 électrons de valence. Dans un complexe octaédrique, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  forme 6 liaisons avec des atomes des ligands. Chaque atome donne 2 électrons à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , soit 12 électrons pour les 6 atomes. Le nombre d'électrons de valence du complexe est donc  $6 + 12 = 18$ . Un tel complexe vérifie la **règle des 18 électrons** : il a la même configuration que le gaz noble en bout de ligne, d'où une grande stabilité.

**Solution:****4. B. Étude de complexes du fer avec les ions cyanure**

Les ions cyanure  $\text{CN}^-$  forment avec les ions fer(II) et fer(III) des complexes très stables de formules  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Nommer le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

**Solution:** Complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  : hexacyanoferrate(II)**5. B.1 Structure électronique du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$** 

On s'intéresse à la formation de liaisons métal-ligand par interactions entre les orbitales atomiques (OA) d de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et les orbitales moléculaires (OM) des ligands  $\text{CN}^-$ .

Donner les noms et les représentations conventionnelles des OA d de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

OA d :

**Solution:**

6. Préciser lequel des deux éléments C ou N est le plus électronégatif.

**Solution:** C et N sont sur la même ligne de la classification périodique et N est à droite de C donc l'azote est plus électro-négatif que le carbone.

7. Faire la liste des OA à prendre en compte pour construire le diagramme d'OM de l'ion cyanure.

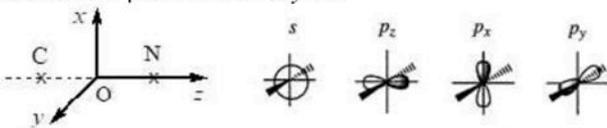
**Solution:** Il faut prendre en compte les OA de valence de C et N, donc les 4 OA  $2s_C$ ,  $2p_{xC}$ ,  $2p_{yC}$ ,  $2p_{zC}$  et les 4 OA  $2s_N$ ,  $2p_{xN}$ ,  $2p_{yN}$ ,  $2p_{zN}$ , soit 8 OA au total.

8. Indiquer quels sont les critères généraux pour que des orbitales puissent interagir.

**Solution:** La combinaison de 2 OA est d'autant plus favorable que leurs énergies sont proches. De plus, le recouvrement entre OA doit être non nul (Deux OA de recouvrement nul ne se combinent pas.) Pour ce faire, toutes les OA participant à une même combinaison linéaire doivent être de même symétrie. (càd Si des OA présentent le même comportement de parité par rapport à des opérations de symétrie (réflexion par rapport à un plan de symétrie, rotation autour d'un axe, centre de symétrie...), alors elles sont de même symétrie : elles engendrent un recouvrement non nul et peuvent intervenir dans une même combinaison linéaire).

9. En déduire, à l'aide de raisonnements sur les symétries, quelles sont les interactions à considérer pour construire les OM de l'ion cyanure (l'axe internucléaire sera placé sur l'axe Oz d'un repère Oxyz).

Etudions les propriétés de symétrie des huit OA par rapport à deux plans de symétrie de l'ion  $CN^-$  : le plan vertical  $xOz$  et le plan horizontal  $yOz$  :



	$2s_C$	$2p_{zC}$	$2s_N$	$2p_{zN}$	$2p_{xC}$	$2p_{xN}$	$2p_{yC}$	$2p_{yN}$
sym/ $xOz$	S	S	S	S	S	S	A	A
sym/ $yOz$	S	S	S	S	A	A	S	S

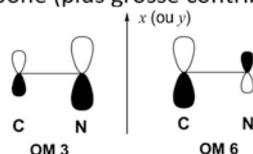
Des OA qui ne possèdent pas les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie de l'édifice ont un recouvrement nul et ne peuvent pas interagir. On en déduit qu'il faut prendre en compte :

- 1 interaction à 4 orbitales ;  $2s_C$ ,  $2p_{zC}$ ,  $2s_N$ ,  $2p_{zN}$  qui donne naissance à 4 OM  $\sigma$  (recouvrement axial)
- 1 première interaction à 2 orbitales :  $2p_{xC}$  et  $2p_{xN}$  qui donne naissance à 2 OM  $\pi$  (recouvrement latéral)
- 1 seconde interaction à 2 orbitales :  $2p_{yC}$  et  $2p_{yN}$  qui donne naissance à 2 OM  $\pi$  (recouvrement latéral).

**Solution:**

10. La figure 2 donne le diagramme d'OM de  $CN^-$ , les OM étant numérotées de 1 à 8. Indiquer parmi ces 8 OM quelles sont les OM  $\sigma$  et les OM  $\pi$  et représenter conventionnellement les OM 3 (ou 4) et 6 (ou 7).

Les 4 OM  $\sigma$  sont les OM 1, 2, 5, 8. Les OM  $\pi$  sont les OM 3, 4, 6, 7.  
 L'OM 3 (ou 4) est la  $\pi_x$  (ou  $\pi_y$ ) liante. Comme elle est plus proche en énergie de l'OA  $2p_{xN}$ , elle est plus développée sur l'azote (plus grosse contribution de la  $2p_{xN}$ ).  
 L'OM 6 (ou 7) est la  $\pi_x$  (ou  $\pi_y$ ) antiliante. Comme elle est plus proche en énergie de l'OA  $2p_{xC}$ , elle est plus développée sur le carbone (plus grosse contribution de la  $2p_{xC}$ ).



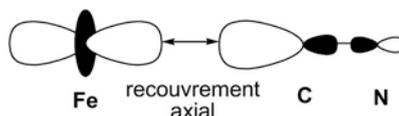
**Solution:**

11. Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

**Solution:** L'ion cyanure possède  $4+5+1=10$  électrons de valence : la HO est donc l'OM 5, les BV les OM 6 et 7.

12. Le ligand  $\text{CN}^-$  est  $\sigma$ -donneur. Définir ce terme puis donner un exemple d'interaction orbitale qui explique cet effet. Schématiser cette interaction et justifier la position spatiale du centre métallique Fe par rapport aux atomes C et N du ligand.

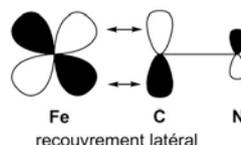
Un ligand  $\sigma$  donneur possède une OM **occupée** (par 2 électrons), généralement la HO ou la HO-1, qui peut se recouvrir **axialement** avec une OA d du centre métallique. Cette interaction correspond au phénomène de donation : don d'un doublet d'électrons du ligand vers le métal. Par exemple, la HO de  $\text{CN}^-$  (l'OM 5) peut se recouvrir axialement avec l'OA  $d_{z^2}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Afin que le recouvrement soit maximal,  $\text{Fe}^{2+}$  doit se placer sur l'axe internucléaire de  $\text{CN}^-$  (axe z) et du côté du carbone (plus gros lobe).



**Solution:**

13. Le ligand  $\text{CN}^-$  est  $\pi$ -accepteur. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) explique(nt) cet effet. Schématiser une telle interaction.

Un ligand est  $\pi$ -accepteur s'il possède une OM **vacante** (généralement sa BV) pouvant se recouvrir **latéralement** avec une OA d du centre métallique. C'est la rétro-donation : don d'un doublet d'électrons du métal vers le ligand. On peut ici envisager deux interactions : la  $\pi_x^*$  avec la  $d_{xz}$  et la  $\pi_y^*$  avec la  $d_{yz}$ .



**Solution:**

14. Expliquer quelle est la conséquence de cet effet  $\pi$ -accepteur sur la longueur de la liaison CN dans le complexe par rapport à celle de l'ion libre  $\text{CN}^-$ .

Dans la rétrodonation, le doublet d'électrons provenant du métal est donné à une OM antiliante de  $\text{CN}^-$ , ce qui affaiblit la liaison CN, donc augmente la longueur de cette liaison dans le complexe par rapport à l'ion libre.

**Solution:**

## 15. C. Transition de spin

### C - Transition de spin

On considère un complexe octaédrique modèle entre l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et 6 ligands L ne mettant chacun en jeu qu'une seule OA s. La figure 4 rappelle la structure du bloc d d'un tel complexe ainsi que la forme des OM concernées.

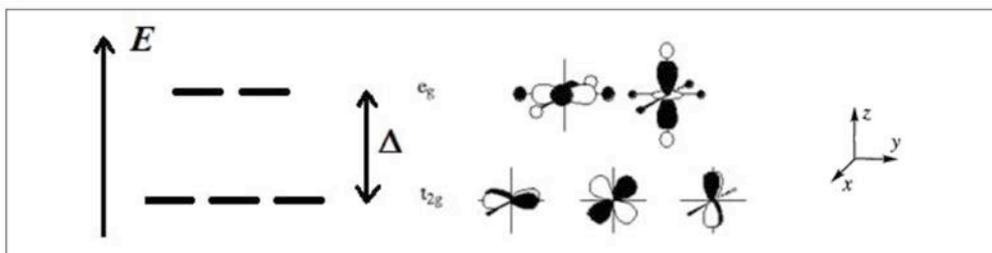
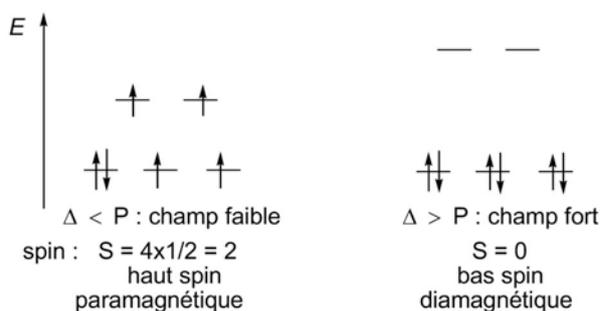


Figure 4 : OM du bloc d d'un complexe octaédrique

On note  $P$  l'énergie d'appariement de deux électrons et  $\Delta$  l'intensité du champ de ligand.

47. Dans le cas d'un complexe octaédrique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , peupler le bloc d dans le cas où  $\Delta < P$  (champ faible) et dans le cas où  $\Delta > P$  (champ fort). Attribuer les qualificatifs haut spin (HS) ou bas spin (BS) à chaque cas et préciser les propriétés magnétiques du complexe.

$\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^6$ . Il y a 6 électrons à placer dans le bloc d.

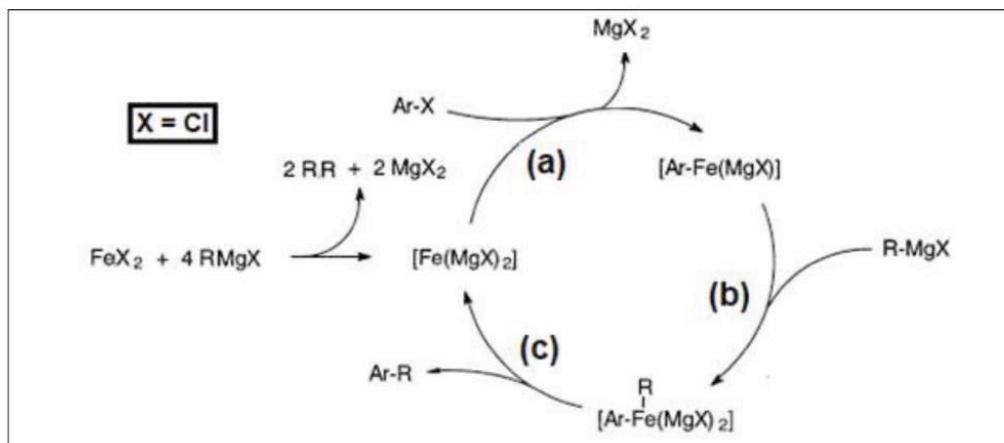


**Solution:**

## 16. Chimie organométallique

73. Sachant que le complexe  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  est octaédrique, indiquer par quel(s) site(s) le ligand  $\text{acac}^-$  se lie au centre métallique. Déterminer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe.

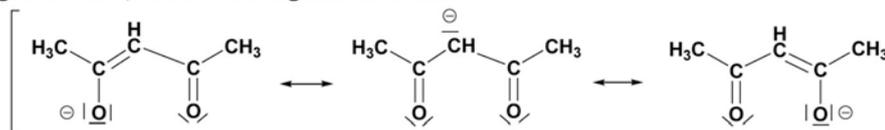
Pour interpréter la réaction de couplage, le cycle catalytique représenté dans le document 4 a été proposé.



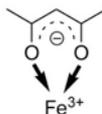
**Document 4 :** Cycle catalytique de la réaction de couplage  
(Ar représente un groupe aromatique et X l'atome de chlore)

74. Écrire l'équation de la réaction de couplage.  
75. Donner la formule du catalyseur.  
76. Déterminer le degré d'oxydation du fer dans les trois complexes du cycle.  
77. Nommer les étapes (b) et (c).

$\text{Fe}(\text{acac})_3$  est octaédrique donc il y a 6 liaisons entre le fer et les atomes des ligands. Comme il y a 3 ligands  $\text{acac}^-$ , ce sont des ligands bidentes :



Les deux atomes qui se lient au fer sont les deux oxygènes :



**Solution:**

$\text{Fe}^{3+}$  a une configuration  $d^5$ , chacun des 3 ligands apporte 4 électrons, donc le nombre d'électrons de valence du complexe est de  $5 + 3 \times 4 = 17$ .

74.



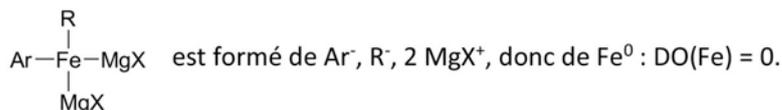
75.

Le catalyseur est  $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$ .

76.

Fe est plus électronégatif que Mg, donc le complexe  $\text{XMg-Fe-MgX}$  est formé de 2  $\text{MgX}^+$  et de  $\text{Fe}^{2-}$  : le degré d'oxydation (DO) du fer dans ce complexe est -II (très inhabituel !).

Le complexe  $\text{Ar-Fe-MgX}$  est formé de  $\text{Ar}^-$ ,  $\text{MgX}^+$  donc de  $\text{Fe}^0$  :  $\text{DO}(\text{Fe}) = 0$



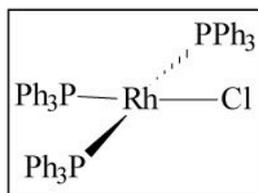
77.

(b) est une addition oxydante et (c) est une élimination réductrice.

## Exercice 12 : Agrégation 2016 (pp. 75 - 78)

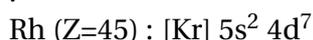
### V. Étude du mécanisme d'hydrogénation

L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène (éthylène) dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . La structure du complexe est la suivante :



1. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration.

**Solution:** En appliquant le principe de stabilité maximale, les règles d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski, on donne la configuration électronique du rhodium métallique :

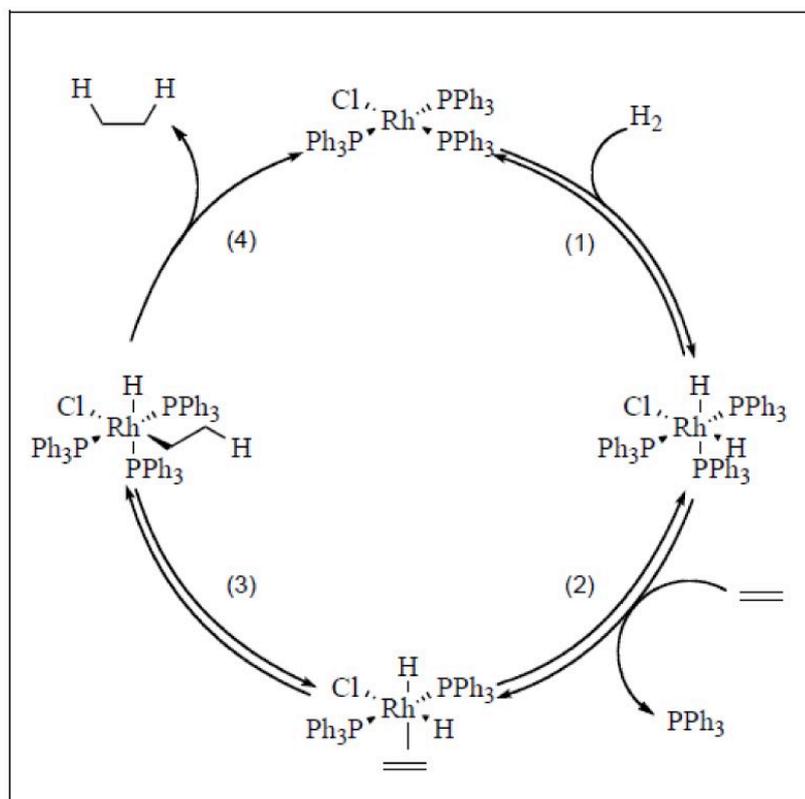


Néanmoins, il est envisageable aussi d'écrire  $\text{Rh} (Z=45) : [\text{Kr}] 5s^1 4d^8$ , le demi-remplissage de la sous-couche 5s entraînant également un gain de stabilité possible.

2. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le nombre d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

**Solution:** Le chlore étant plus électronégatif que le rhodium, on lui attribuera les électrons de la liaison Rh-Cl, de sorte que le DO du chlore soit de (-I) et par conséquent le DO du rhodium de (+I) (les ligands phosphines étant des ligands neutres).

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont renversables tandis que la quatrième ne l'est pas.

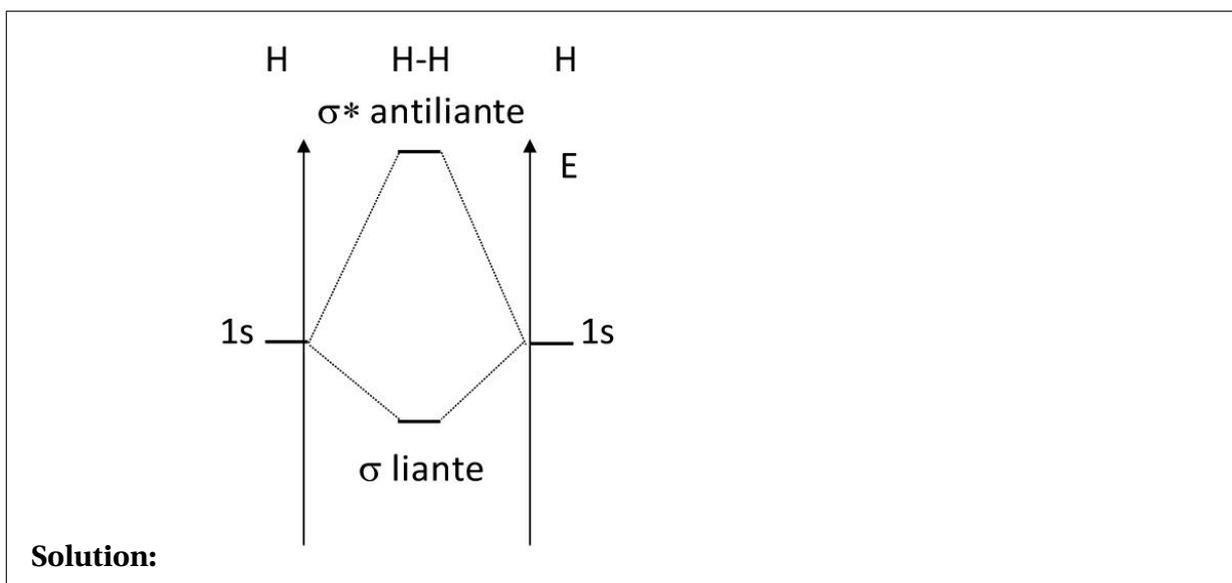


Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

3. Identifier les étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium des intermédiaires réactionnels.

**Solution:** Etape 1 : Addition oxydante. Le rhodium passe du DO (+I) à (+III).  
 Etape 2 : Echange de ligands. Le DO(Rh) ne change pas.  
 Etape 3 : Insertion. Le DO(Rh) ne change pas.  
 Etape 4 : Elimination réductrice. Le DO du rhodium passe de (+III) à (+I).

4. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule  $H_2$ . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode nécessaire à l'établissement de ce diagramme.



Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment  $H_2$  avec le complexe. La molécule  $H_2$  s'approche du métal suivant l'axe des  $z$  tout en étant dans le plan  $yz$ . L'axe de la molécule  $H_2$  est perpendiculaire à l'axe des  $x$  (figure 6).

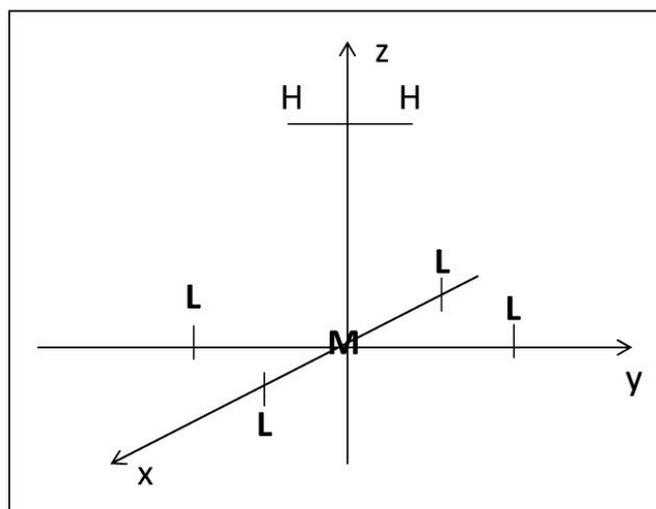
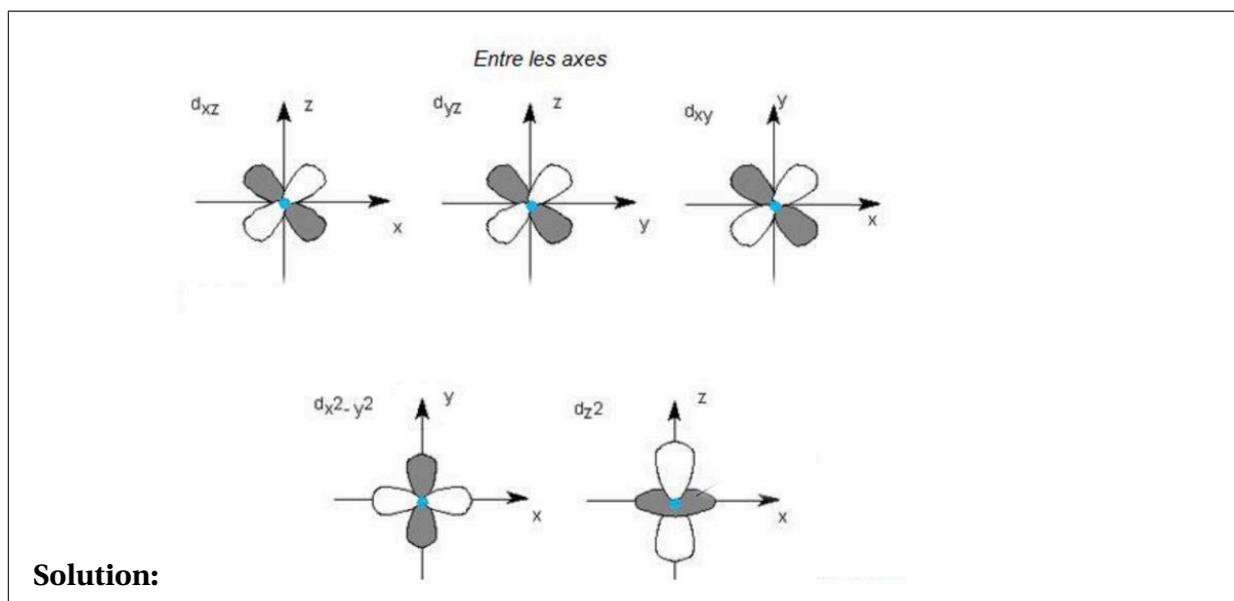


Figure 6 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe du rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type  $s$  doublement occupée.

## 5. Représenter les orbitales $d$ du rhodium.



6. Les orbitales du fragment (L4) sont données dans la figure en annexe. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.

**Solution:** Pour qu'il y ait interaction entre orbitales, ces dernières doivent être proches en énergie et avoir un recouvrement non nul. Pour ce faire, elles doivent avoir le même comportement de symétrie quand à des opérations de symétrie définissant le système. Si l'on considère les réflexions par rapport aux axes  $xOy$ ,  $xOz$  et  $yOz$ , nous avons le tableau de symétries suivant :

Orbitale	Plan xy	Plan xz	Plan yz
$d_{z^2}$	S	S	S
$d_{x^2-y^2}$	S	S	S
$d_{xz}$	A	S	A
$d_{yz}$	A	A	S
$d_{xy}$	S	A	A
OL <sub>1</sub>	S	S	S
OL <sub>2</sub>	S	A	S
OL <sub>3</sub>	S	S	A
OL <sub>4</sub>	S	S	S

On a seulement 4 orbitales entièrement symétriques pouvant interagir ensemble. Néanmoins, les recouvrements entre OL<sub>1</sub> et  $d_{x^2-y^2}$  d'une part, OL<sub>4</sub> et  $d_{z^2}$  d'autre part sont nuls. On ne considèrera donc que les interactions à deux orbitales suivantes :

- OL<sub>1</sub> et  $d_{z^2}$
- OL<sub>4</sub> et  $d_{x^2-y^2}$

Les autres orbitales resteront inchangées.

7. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

**Solution:** Les trois orbitales dégénérées en bas de l'encadré en annexe sont les orbitales d du métal  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{yz}$  qui n'interagissent avec aucune autre, et qui sont de ce fait non-

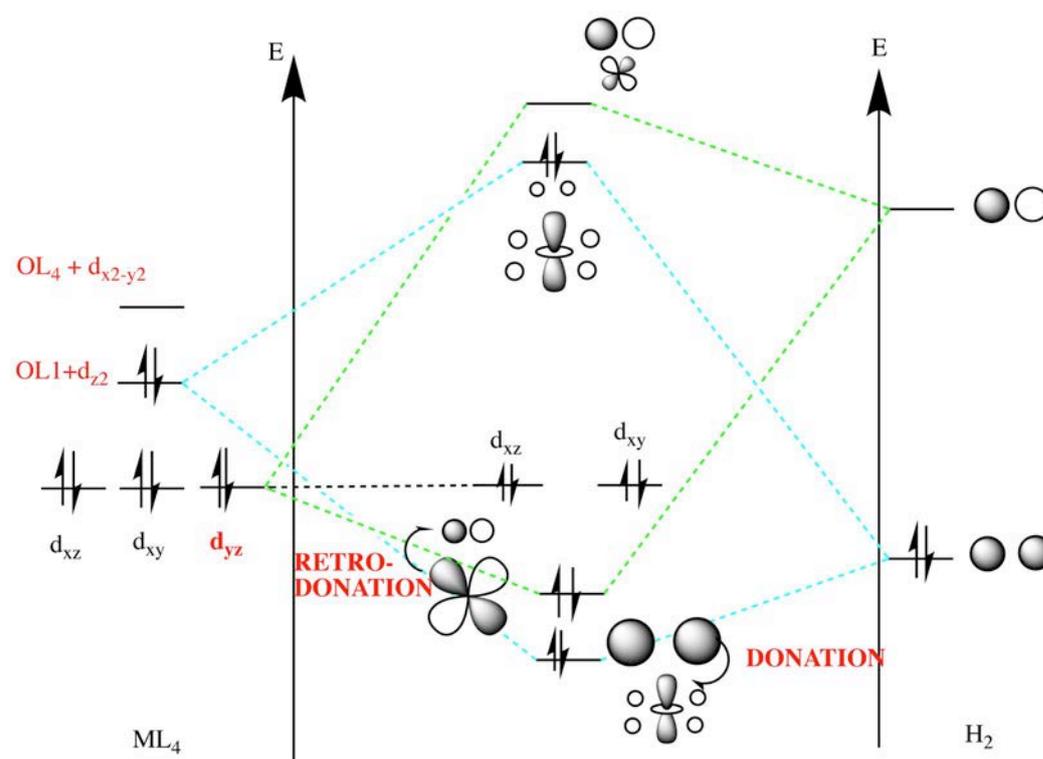
liantes. L'orbitale directement supérieure en énergie est la HO (le complexe  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  ayant 16 électrons de valence) et correspond à l'orbitale antiliante issue de l'interaction entre  $\text{OL}_1$  et  $d_{z^2}$ . La BV correspond à l'orbitale moléculaire antiliante créée de l'interaction entre  $\text{OL}_4$  et  $d_{x^2-y^2}$ . En effet, cette dernière interaction est plus forte que celle entre  $\text{OL}_1$  et  $d_{z^2}$ , dans le sens où le recouvrement entre lobes orbitales est bien meilleur ( $d_{z^2}$  pointe directement vers les ligands), ce qui engendre une meilleure stabilisation de l'orbitale liante et donc une plus grande destabilisation de l'orbitale antiliante (qui se retrouve être la BV).

8. Étudier l'interaction du fragment  $\text{H}_2$  avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de  $\text{H}_2$  est dissociative.

**Solution:** Après analyse des symétries, nous constatons que nous aurons deux interactions à considérer lors de l'approche de  $\text{H}_2$  selon l'axe  $\text{Oz}$  vers le complexe  $\text{ML}_4$  reposant dans le plan  $\text{xOy}$  :

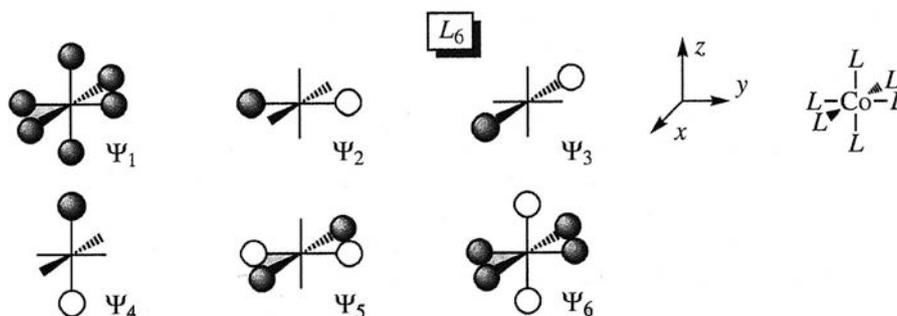
- L'interaction entre l'orbitale de  $\text{ML}_4$  issue de l'interaction entre fragment  $\text{OL}_1$  et  $d_{z^2}$  et l'orbitale liante de  $\text{H}_2$ . L'orbitale résultante (la plus basse en énergie sur le diagramme qui suit) est donc plus centrée sur le fragment  $\text{H}_2$  qui donne ses électrons au complexe : on a donc un premier affaiblissement électronique de la liaison H-H qui résulte de cette interaction.
- L'interaction entre l'orbitale de  $\text{ML}_4$  résultant de l'interaction entre  $\text{OL}_4$  et  $d_{x^2-y^2}$  et l'orbitale antiliante de  $\text{H}_2$ . L'orbitale résultante (la seconde plus basse en énergie dans le diagramme qui suit) est donc principalement développée sur le métal, qui va donner ses électrons à l'orbitale antiliante de  $\text{H}_2$ . Il y a alors rétrodonation, et puisque l'on réinjecte de la densité électronique dans une orbitale antiliante, la liaison H-H n'en est que plus destabilisée.

Pour ces deux raisons, l'addition de  $\text{H}_2$  sur le fragment  $\text{ML}_4$  ne peut être que dissociative.



### Exercice 13 : Complexe de cobalt (pp. 79-81)

En spectroscopie UV-visible, nous admettrons dans ce problème que l'absorption de lumière par les complexes étudiés est principalement due à des transitions électroniques entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du bloc d et les orbitales vacantes du bloc d (transitions dites *d-d*). Cette vision simplifiée permet d'appréhender les résultats spectroscopiques présentés dans le problème. Le complexe T a pour formule  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  ; on indique que *en* désigne le ligand bidentate éthylènediamine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ). Le spectre d'absorption UV-visible du complexe T présente, dans le méthanol, une unique bande d'absorption à 610 nm. Ce complexe peut être modélisé par un complexe octaédrique régulier de formule  $[\text{CoL}_6]^{3+}$  dans lequel chaque ligand participe à l'établissement d'une liaison covalente avec l'ion métallique central grâce à 2 électrons occupant initialement une orbitale de symétrie sphérique du ligand L. Les six orbitales des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six nouvelles orbitales appelées « orbitales de fragments » réparties sur l'ensemble des ligands et présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe (aucune interprétation de ce traitement préalable n'est demandée). Les six orbitales de fragment de l'édifice  $L_6$  sont considérées comme dégénérées ; elles sont représentées ci-après.



1. Décrire la configuration électronique fondamentale de l'ion  $\text{Co}^{3+}$ . On indique que le numéro atomique du cobalt est égal à  $Z = 27$ .

**Solution:** La configuration de l'atome de cobalt s'écrit dans l'état fondamental :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$  et la configuration de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ .

2. Énoncer les trois conditions (recouvrement, écart énergétique et nombre d'électrons impliqués) qui assurent qu'un édifice covalent résultant de l'interaction de deux orbitales (atomiques ou moléculaires)  $\chi_A$  et  $\chi_B$  appartenant à deux entités différentes (atomes, molécules ou ions) notées A et B est stable.

**Solution:** Une interaction favorable engage les orbitales  $\chi_A$  et  $\chi_B$  lorsque ce sont :

- des orbitales de recouvrement non nul;
- des orbitales d'énergie voisine
- lorsqu'il s'agit d'une interaction à deux électrons (pour obtenir une stabilité maximale, même s'il est possible d'observer des interactions stabilisantes dans le cas de 1 ou 3 électrons).

3. On se propose d'analyser deux cas simples d'interaction (figure suivante) entre une orbitale atomique de type *d* ( $3d_{xy}$  ou  $3d_{x^2-y^2}$ ) et une orbitale atomique de type *s*, notée *ns*, que l'on supposera d'énergie inférieure à l'énergie de l'orbitale atomique de type *d* considérée.

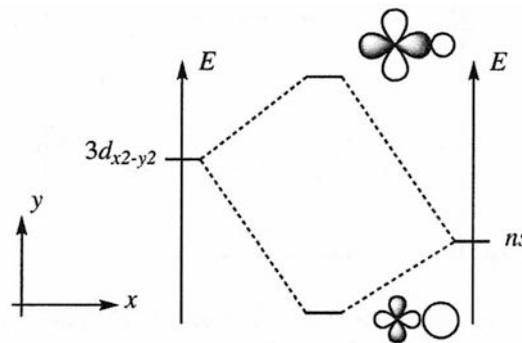


- 3.a.** Une orbitale atomique  $3d_{xy}$  et une orbitale atomique de symétrie  $s$  peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

**Solution:** Il n'y a pas d'interaction entre l'orbitale atomique  $3d_{xy}$  et une orbitale  $ns$  (recouvrement nul).

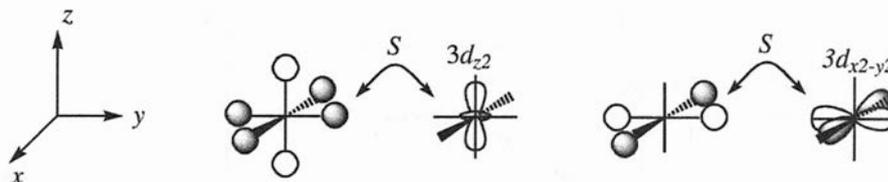
- 3.b.** Une orbitale atomique  $3d_{x^2-y^2}$  et une orbitale atomique de symétrie  $s$  peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

**Solution:** Une orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  et une orbitale  $ns$  peuvent interagir (recouvrement non nul). L'interaction engendre une combinaison liante stabilisée et une combinaison antiliante destabilisée.



- 4.** On se limitera ici à envisager les interactions possibles entre les orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique et les orbitales des ligands. On admet que la symétrie de l'orbitale de fragment  $\psi_1$  n'autorise aucune interaction notable avec les orbitales  $3d$  du cation métallique central.
- 4.a.** Déterminer alors quelles orbitales du fragment  $L_6$  peuvent interagir avec les différentes orbitales atomiques  $3d$  du cation. Expliciter par des schémas clairs les propositions faites.

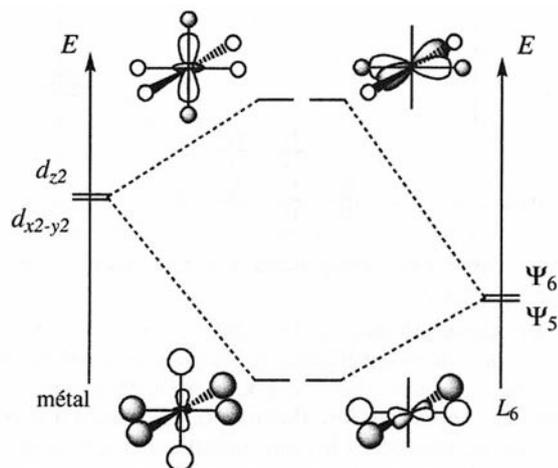
**Solution:** Les recouvrements non nuls sont signalés.



Les orbitales du fragment  $L_6$  ont une énergie inférieure à l'énergie des orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique. Dans un premier temps, nous considérerons uniquement l'ensemble des orbitales atomiques  $3d$  de l'ion métallique et les orbitales du fragment  $L_6$  interagissant avec ces dernières.

- 4.b.** Proposer un diagramme décrivant les énergies des différentes orbitales moléculaires résultant de ces interactions. Dans le cas du complexe envisagé ici, les niveaux d'énergie supérieur et inférieur sont dégénérés.

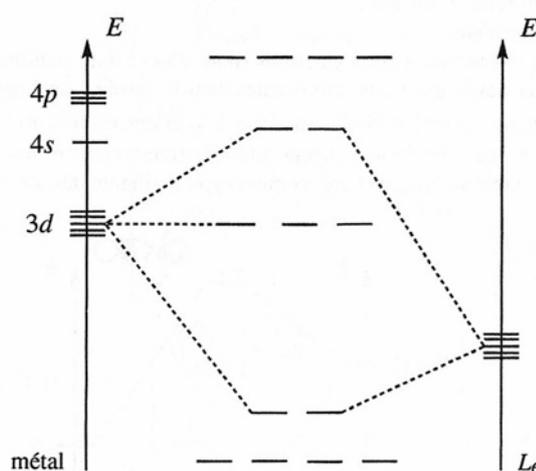
**Solution:** Le diagramme d'interaction prend la forme suivante.



5. Le diagramme orbitalaire précédent n'est pas complet puisqu'il ne tient pas compte des interactions existant entre les orbitales atomiques  $4s$  et  $4p$  de l'ion métallique d'une part et les orbitales du fragment  $L_6$  qui n'ont pas été considérées à la question 4.b d'autre part. Ces interactions sont responsables de la formation de :
- quatre orbitales moléculaires liantes d'énergies inférieures à l'énergie de la plus basse des orbitales moléculaires envisagées à la question 4.b ;
  - quatre orbitales moléculaires antiliantes d'énergies supérieures à l'énergie de la plus haute des orbitales moléculaires envisagées à la question 4.b.

5.a. Compléter le diagramme orbitalaire obtenu à la question 4.b.

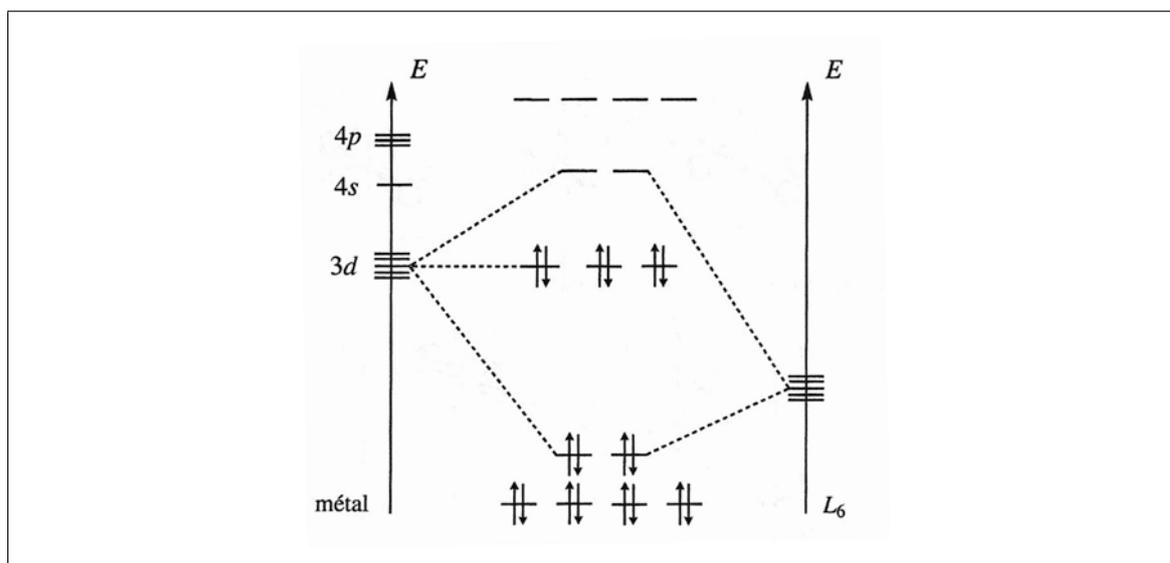
**Solution:** Le diagramme est complété sous la forme suivante.



Notons que les 4 orbitales les plus basses et les plus hautes ne sont pas obligatoirement dégénérées (mais cela n'a pas d'influence sur la suite du problème).

- 5.b. Indiquer la répartition des électrons dans le complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , complexe de spin électronique nul.

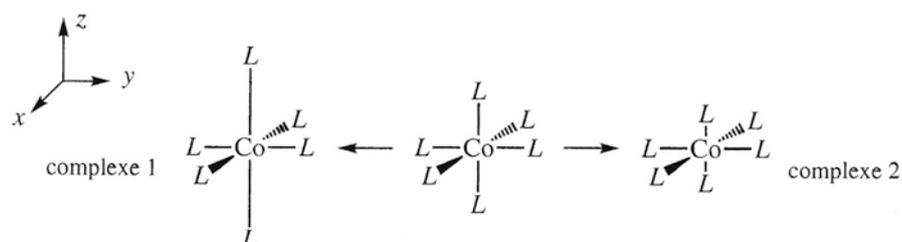
**Solution:** Chaque ligand apporte deux électrons et le centre métallique apporte six électrons.



- 5.c. Dans l'hypothèse d'un complexe octaédrique régulier, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

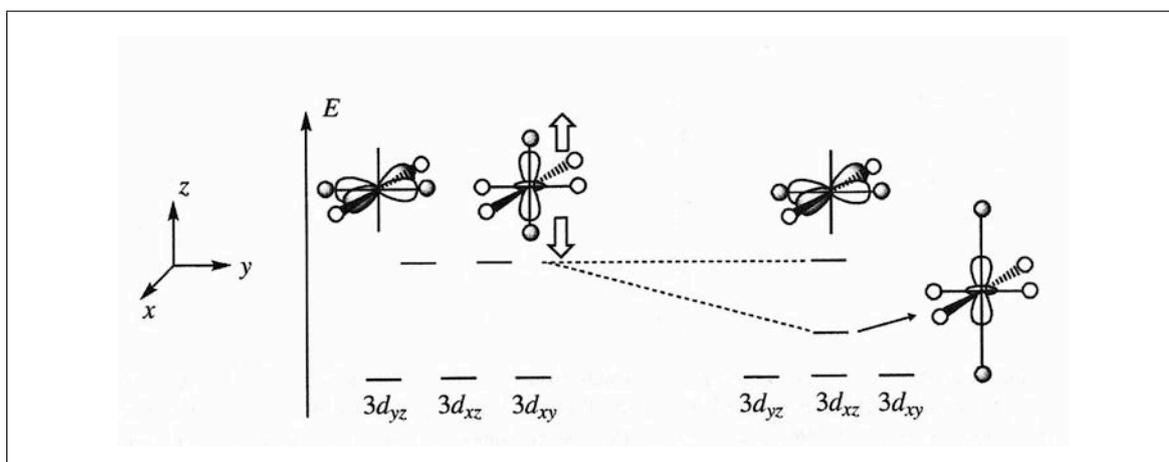
**Solution:** On observe une bande d'absorption, correspondant à la transition d'un électron d'une orbitale 3d occupée vers une orbitale 3d vacante.

6. On considère maintenant la déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ . Cette modification de structure s'effectue soit en éloignant (*complexe 1*, figure suivante) soit en rapprochant (*complexe 2*, figure suivante) deux ligands L selon l'axe Oz. On ne se préoccupera ici que des orbitales moléculaires hautes occupées et basses vacantes du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , et on admettra que la forme des orbitales moléculaires est conservée.



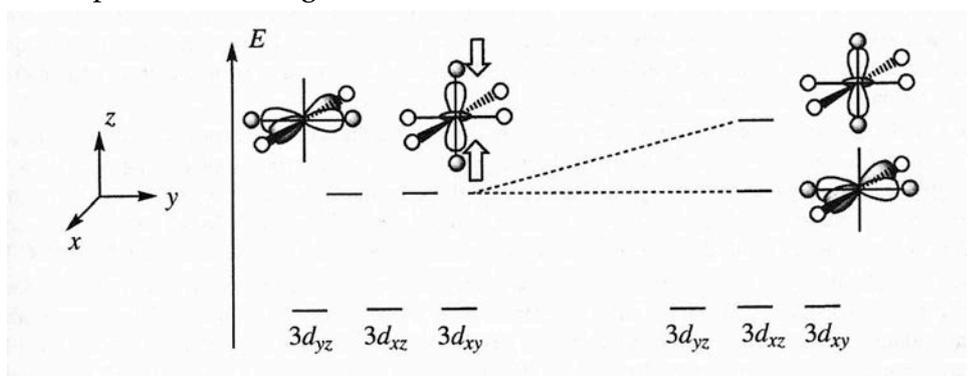
- 6.a. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'une élongation des liaisons cobalt-ligand (*complexe 1*) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

**Solution:** Le fait d'éloigner deux ligands situés le long de l'axe Oz n'a pas d'influence sur les orbitales non liantes  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$ . L'orbitale essentiellement développée sur l'orbitale d de type  $3d_{x^2-y^2}$  n'est pas affectée par l'éloignement. Seule l'orbitale essentiellement développée sur l'orbitale d de type  $d_{z^2}$  évolue : l'éloignement des ligands stabilise l'orbitale (il s'agissait d'une orbitale à recouvrement antiliant entre la contribution développée sur le centre métallique et la contribution développée sur les ligands). L'évolution des orbitales du bloc d est représentée à la figure suivante.



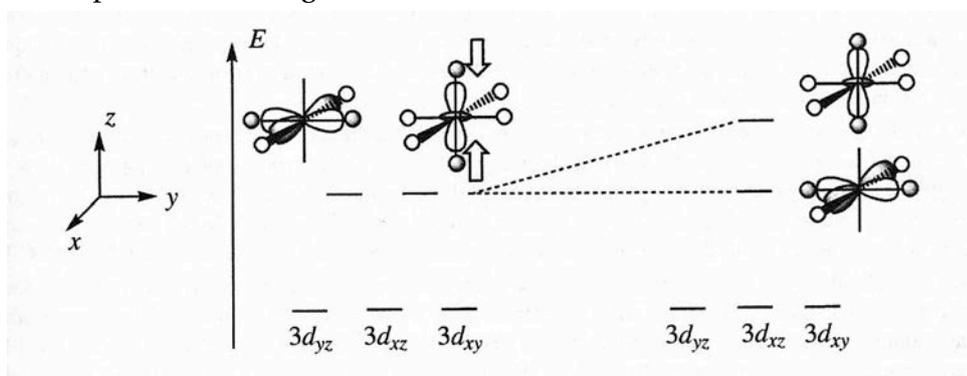
- 6.b. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'un raccourcissement des liaisons cobalt-ligand (*complexe 2*)? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

**Solution:** Le problème est identique à la question précédente, mais le fait de rapprocher les ligands déstabilise l'orbitale de type  $3d_{z^2}$ . L'évolution des orbitales du bloc d est représentée à la figure suivante.



- 6.c. Dans le cas d'une déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $[\text{CoL}_6]^{3+}$ , combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

**Solution:** Le problème est identique à la question précédente, mais le fait de rapprocher les ligands déstabilise l'orbitale de type  $3d_{z^2}$ . L'évolution des orbitales du bloc d est représentée à la figure suivante.



- 6.d. Conclure, dans le cadre de ces approximations, sur la géométrie du complexe T.

**Solution:** Le complexe T possède une seule bande d'absorption, il s'agit d'un complexe octaédrique non déformé.

Pour finir, nous joignons une partie du cours de Martin Vérot sur les complexes de métaux de transition en chimie organométallique et notamment l'étude de cycle catalytique :

[http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes\\_master.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf)