

# Chimie théorique

## 1 Orbitales atomiques et orbitales moléculaires

- Atome à 1 électron. Orbitales atomiques : partie radiale, partie angulaire.  $s$  à symétrie sphérique,  $p$  à symétrie axiale et antisymétrie par rapport à un plan,  $d$  :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ . Rayon de l'OA : maximum de la densité radiale  $R_{n,l}^2 r^2$ , on trouve  $r(n, l) = a_0 n^2 / Z_{eff}$
- Atome polyélectronique : dans les approximations de Slater avec  $Z_{eff,i} = Z - \sigma_i$  une constante d'écran.
- Molécules à plusieurs atomes. Hypothèses : (i) Born-Oppenheimer : noyaux fixes (ii) approximation orbitalaire de Slater : électrons indépendants, factorisation de la fonction d'onde totale  $\psi$  en produit d'OM  $\phi_i$  (iii) ansatz LCAO pour  $\phi_i$ .
- Règles de construction des OM : (i) On utilise les OA de valence des atomes (peuplées ou non) de la molécule (ii) La CL de  $n$  OA donne  $n$  OM (iii) Les OA en interaction doivent avoir des énergies proches et des symétries communes. Des OA de symétries différentes ont un recouvrement total nul : elles sont orthogonales (imparité par changement de variable). Les OA qui ne se recouvrent avec aucune autre sont non-liantes (électron localisé sur l'atome, c'est les doublets non-liants) (iv) Deux types de recouvrement. (1) axial : OA ayant une symétrie de révolution autour de l'axe AB donne OM de type  $\sigma$  (2) latéral : OA ayant une symétrie de révolution autour d'un axe perpendiculaire à la direction AB donne OM de type  $\pi$ . (v) Après construction des OM, on les remplit par énergie croissante avec les règles de Pauli et Hund. (vi) Plus le nombre de plan nodaux augmente, plus l'OM est antiliante.
- Indice de liaison  $i = (n - n^*)/2$ ,  $n, (n^*)$  le nombre d'électrons liants (antiliants). On ne compte pas les OM non liantes (doublets non-liants). Si  $i = 0$ , l'édifice AB n'existe pas, l'effet antiliant l'emporte. Pour savoir si des ions existent, on ajuste le nombre d'électrons et on calcule l'indice de liaison et on regarde s'il est  $>0$ . Plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est courte et solide.
- Molécule diatomique homonucléaire  $A_2$  : (i)  $H_2$ ,  $\sigma^*$  a un plan nodal (ii) diagramme simple ( $O_2, F_2$ )  $\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_{x,y} < \pi_{x,y}^* < \sigma_z^*$  (iii) diagramme corrélé lorsque l'interaction  $s, p_z$  est plus forte ( $Li_2, B_2, C_2, N_2$ )  $\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_{x,y} < \sigma_z < \pi_{x,y}^* < \sigma_z^*$  mais  $\sigma_s, \sigma_s^*$  ont du caractère  $p$  et  $\sigma_p, \sigma_p^*$  ont du caractère  $s$ .
- S'il y a des électrons célibataires, la molécule est diamagnétique, sinon elle est paramagnétique.
- Un atome électronégatif a ses orbitales plus basses en énergie. Prédiction de l'ordre des énergies des OA avec la position dans le tableau périodique. Application à CO, HF...
- Molécules diatomiques hétéronucléaires AB. OM dissymétriques.
- Molécules polyatomiques : méthode des fragments, découpage selon la symétrie. Exemple :  $H_3$  linéaire : fragment 1 les H terminaux, fragment 2 le H central.
- Molécules planes : système  $\sigma$  qui vient des OA symétriques par rapport au plan : recouvrement axial, système  $\pi$  qui vient des OA antisymétriques par rapport au plan : recouvrement latéral, conjugaison. Exemple : système  $\pi$  de l'éthène (simple).
- $\alpha \leq 0$  intégrale coulombienne,  $\beta \leq 0$  intégrale de résonance,  $0 \leq S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \leq 1$  intégrale de recouvrement.

## 2 Orbitales frontières et réactivité

- Hypothèse de Fukui, approximation des orbitales frontières, HO, BV.
- Nucléophile : HO haute en énergie. Electrophile : BV basse en énergie.
- Les niveaux énergétiques des OF montent sous l'effet d'un substituant donneur, baissent sous l'effet d'un substituant attracteur, se rapprochent sous l'effet de la conjugaison.
- En regardant les sites de plus gros coefficient de la HO (attaque électrophile) et de la BV (attaque nucléophile), on peut discuter des sites d'attaque préférentiels.
- Hyperconjugaison des méthyles  $CH_3$  qui peuvent contribuer 2 électrons au système  $\pi$ .

- Peupler une OM antiliante (lors d'une  $S_N2$  par ex) diminue l'indice de liaison donc peut conduire à la rupture d'une liaison C-X.
- Justification de l'inversion de Walden : approche dorsale favorisée orbitalement par rapport à l'approche frontale, lorsque la BV est antiliante.

### 3 Chimie de coordination

- Métaux de transition, bloc d. Coordinence du complexe. Règle des 18 électrons.
- Nomenclature des complexes.
- OA des métaux de transition :  $nd$ ,  $(n+1)s$  et  $(n+1)p$  pas occupées mais participe aux liaisons.
- OM du fragment modèle  $H_6$  octaédrique. La levée de dégénérescence partielle est due aux interactions  $\sigma$ , tout comme la position relative de  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Les interactions  $\pi$  (donation, rétrodonation) constituent des corrections qui modifient  $\Delta_o$ , selon si elle sont vacantes ou occupées chez le ligand.
- Les 5 OA d. Complexe octaédrique : 2 groupes d'OM dégénérées : les trois OM  $t_{2g}$  basses en énergie issues de  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et les deux OM  $e_g$  issues de  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Ecart d'énergie  $\Delta_o$ , lié à la couleur du complexe par  $\Delta_o = h\nu$ .
- 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. Interaction avec les  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour rendre  $e_g$  anti-liant (car étant plus électronégatif que le métal, le ligand a une OM  $\sigma$  occupée plus basse en énergie que celle du métal). Ex : H,  $CH_3$ ,  $NH_3$ .
- Ligand  $\pi$ -donneur : a une OM  $\pi$  basse en énergie et interagit avec les  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  pour rendre  $t_{2g}$  antiliantes et laisse  $e_g$  donc réduit  $\Delta_o$ , (CO, éthène, donation). 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. Il a une OM  $\pi$  (antiliant) haute en énergie et donc interagit avec les  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour rendre les  $t_{2g}$  liantes et donc  $\Delta_o$  augmente (Cl, rétrodonation). La rétrodonation (ex : pour C=O ou C=C) rend la liaison métal-ligand plus solide et affaiblit la liaison C=O, détectable en IR. Métalicyclopropane si forte rétrodonation.
- Par exemple, un ligand éthylène a une orbitale  $\pi$  occupée qui interagit par donation avec la  $d_{z^2}$  (vacante) du métal et une orbitale  $\pi^*$  qui interagit par rétrodonation avec la  $d_{x^2-y^2}$  du métal.
- Série spectrochimique par  $\Delta_o$  croissant :  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $HO^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H^-$ ,  $CH_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $P(Ph)_3$ , CO
- Énergie d'appariement  $P$ .  $\Delta_o > P$  champ fort, bas spin. Sinon, champ faible, haut spin. A droite dans la série spectrochimique :  $\Delta_o$  grand, électrons ne peuplent pas les niveaux antiliants, plus grande stabilité des liaisons : on peut comparer la facilité de complexation. On explique l'empoisonnement au  $CN^-$  qui se lie irréversiblement au fer de l'hémoglobine.
- Nombre d'électrons du métal : électrons de valence du métal neutre - n.o.
- Réaction des organométalliques : substitution de ligands, addition oxydante, élimination réductrice, insertion (1,1 ou 1,2), élimination non réductrice.
- Avantage de l'utilisation des complexes métalliques en catalyse : grande chimio/régio/stéréosélectivité.
- Complexe paramagnétique ou diamagnétique ? Remplir les OM  $d$  avec nombre d'électrons de valence moins le n.o. moins 2 électrons  $s$  (on ne regarde que les  $d$ ). Selon champ fort/champ faible, préférer haut spin/bas spin.

#### 3.0.1 Exercices

- Si  $Z = 27$ , il y a 9 électrons de valence de 2  $\sigma$  et 7  $\pi$ .
- Le système  $\pi$  d'un  $CH_2$  est simplement  $\pi$ ,  $\pi^*$  la  $p_z$  de C.
- Reconnaître les OM  $\sigma$  ou  $\pi$  dans un diagramme : les liaisons  $\sigma$  sont plus fortes que les  $\pi$  donc ont une énergie plus basse car le recouvrement axial est plus important que le recouvrement latéral.
- Justifier l'existence de la bande d'absorption pour  $Cu^{2+}$  dans l'eau. Complexe  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  à 9 électrons  $d$  car  $Z(Cu)=29$  mais  $4s^1 3d^{10}$  (attention à l'exception). On voit les transitions,  $(t_{2g})^6(e_g)^3$  vers  $(t_{2g})^5(e_g)^4$ .

- Niveaux d'énergie plan carré. Comparé à la géométrie octaédrique, la  $d_{z^2}$  (antiliante) est plus basse en énergie il n'y a plus le ligand qui la rendait antiliante.
- Pour justifier la position des paramètres  $\alpha$ , un atome électronégatif a un  $\alpha$  plus bas qu'un atome moins électronégatif.
- Calculer l'énergie de délocalisation ou conjugaison : on remplit les OM  $\pi$  de l'espèce où la délocalisation est présente et on calcule l'énergie totale des électrons, auquel on soustrait l'énergie des qu'aurait des électrons tous dans l'orbitales  $\pi$  liante de l'éthylène ( $\alpha_C + \beta_C$ ) pour les C=C et l'énergie des orbitales  $\pi$  des hétéroatomes qui contribuent par leur doublet non-liant ( $\alpha_O + \beta_O$  pour O, idem N).
- Ecrire un déterminant séculaire pour calculer les niveaux en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ .
- Diagramme d'interaction complet Dunod p557.
- Passage au plan carré : les ligands axiaux ne sont plus là donc  $d_{z^2}$  est moins destabilisée.

### 3.0.2 Culture

- La théorie de Lewis et la VSEPR sont insuffisantes pour expliquer : le paramagnétisme de  $O_2$ , la planéité de l'éthène, l'existence de  $B_2H_6$ .
- Pour savoir s'il y a des électrons célibataires, on regarde les propriétés dia/paramagnétiques.
- Le profil liant  $E_-(r)$  a un minimum. Le profil antiliant  $E_+(r)$  n'en a pas (décroissant).
- Système  $\pi$  : ne pas oublier l'hyperconjugaison du  $CH_3$ .