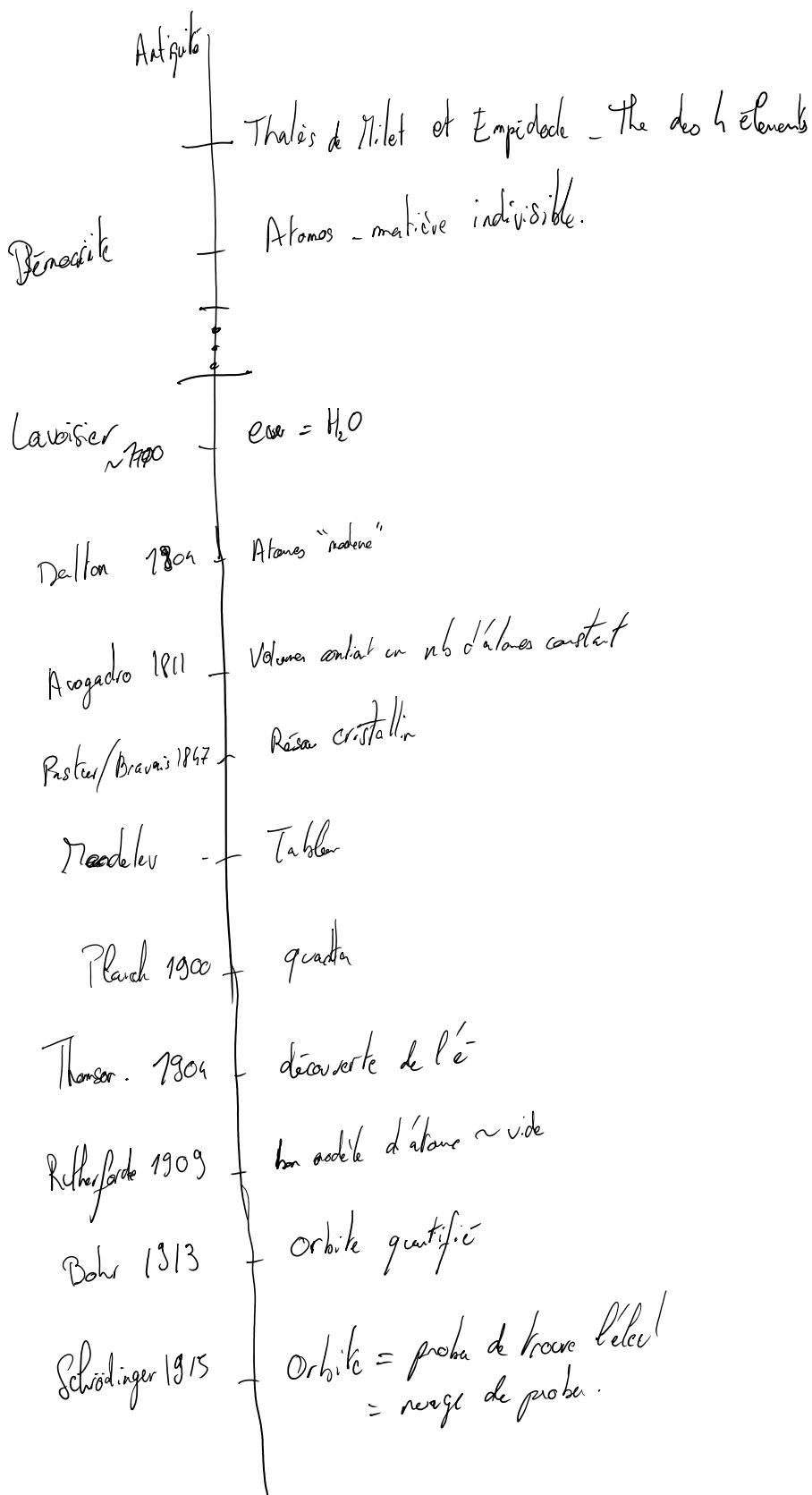


Chapitre 1: L'atome d'hydrogène et les hydrogénoides

01 October 2024 13:36

I Rappels d'atomistique :



Définitions: nb nucléons ($Z + nb neutrons$)

Definitions:

nb nucleons ($Z + nb$ neutrons)

A

Z

/

nb protons

98 Rappel: fonction d'onde

$$\text{R}^3: \quad \vec{H} = -\frac{1}{qI_w} \cdot \Delta N - \frac{1}{2} \delta - \mathcal{E} \frac{\vec{z}}{r_i}$$

(resolv.) exact de
�Ans = E(m)

$$\Psi_{n,l,m}(\rho, \theta, \phi) = R_{n,l}(\rho) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

radiale partielle angulare

Orbitale

Atome

Def: Nombre quantique principle:

Couche élec (K, L, M , N pour $n=1, 2, \dots$) $n \geq 1$
 périodique des électrons

Number quantifying secondary (or quinatal)

deux couches électroniques ($s, p, d, f \dots$) $0 \leq l < n$

Périodicité des éléments.

Newtons gravitigen magnetiske - prinsip

Nombre quantique magnétique : $-l \leq m \leq l$

13) plan nodale \Rightarrow zéro de la force d'attraction sur un plan.
 ↳ auant de plan nodale que de l.

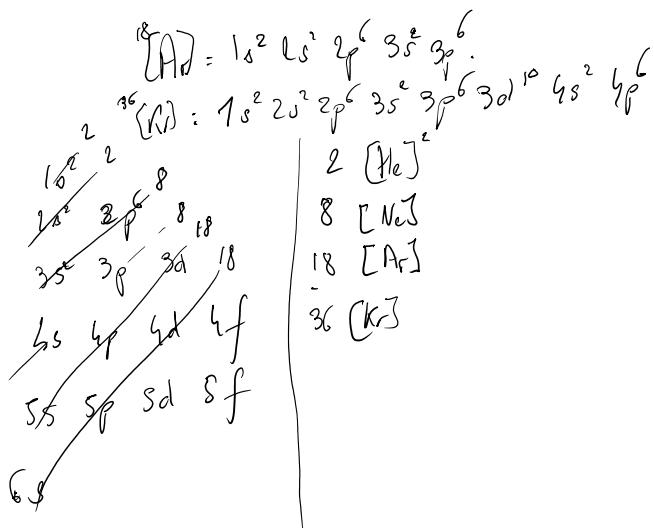
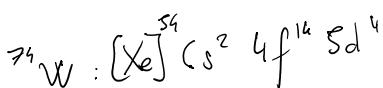
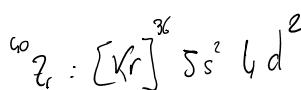
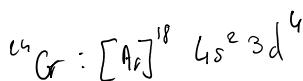
14): $\Psi(e_1, \dots, e_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(e_i)$ ou Slater : $\Psi(e_1, \dots, e_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \prod_{i=1}^N \chi_i(e_i) \right|$

— déf de Slater.

18!

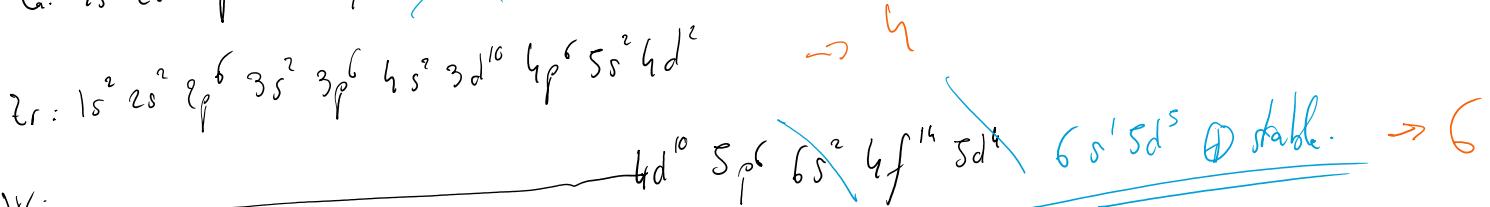
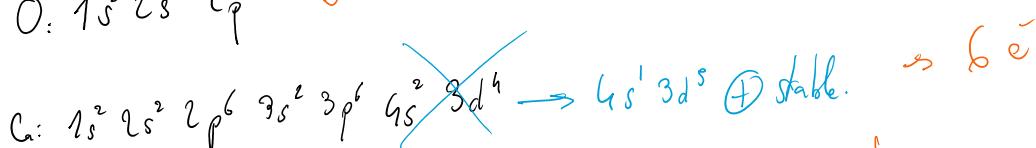
Application 1:

1) O, Cr, Zr, Tungstène



Corrections:

valence



IS Slater valide ~ première figure.

P 20) Application 2: Modèle de Slater.

$$1 - E_{n,l} = -13.6 \frac{(Z_{n,l})^2}{(n^*)^2}$$

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

$$n^* = n - \delta$$

$$n=1 \rightarrow l=0$$

$$n=2 \rightarrow l=0,1$$

$$\text{Ex: } E_0 = [He]^2 [S^2]_p^6 \rightarrow n=2 \quad l=0,1 \quad m=-1,0,1, \quad S= \rightarrow n^* = 2.0$$

$$\text{AS: } E_{0,0} = -13.6 \frac{(Z_{0,0})^2}{n^*} = -\frac{13.6}{1} \times (8 - 1 \times 0.31)^2 = -804.28 \text{ eV}$$

$$\text{AS: } E_{1,0} = -13.6 \frac{(Z_{1,0})^2}{n^*} = -\frac{13.6}{2^*} \times (8 - 2 \times 0.85 - 5 \times 0.35)^2 = -70.39 \text{ eV}$$

$$\text{AS: } E_{1,1} = -13.6 \frac{(Z_{1,1})^2}{n^*} = -\frac{13.6}{2^*} \times (8 - 2 \times 0.85 - 5 \times 0.35)^2 = -70.39 \text{ eV}$$

$$E = 1 \times E_{0,0} + 2 \times E_{1,0} + 4 \times E_{1,1} = \underbrace{-2030.8 \text{ h}}_{\text{eV}}$$

$$2) E_{2sp}(0^+) = -13.6 \times 8 - (8 \times 0.85 - 4 \times 0.35)^2 = 81.6 \text{ eV}$$

$$\hookrightarrow E_{\text{ion}} = E - E_{2sp}(0^+) = \underline{\underline{19.4 \text{ eV}}}$$

1. 1. - Si le nb d'e- & déjà trop.

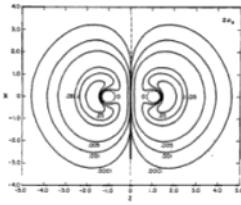
3) Modèle qui marche bien à faire nb de δ déjà trop.

Chapitre 2: Atomes ployélectroniques

01 October 2024 13:37

Chapitre 3: De l'équation de Schrodinger au déterminant séculaire

01 October 2024 13:37


**CHIMIE THÉORIQUE ET
ORBITAIRE**

 Mathieu CANCADE
 mathieu.candade@ens-lyon.fr
<https://personnes.ens-lyon.fr/mathieu.candade>
Avertissement :

Ce cours s'appuie en grande partie sur ceux rédigés par Léon GOLDBECK et Martin VÍKÝR (ENS de Lyon). La majorité des figures qui y apparaissent en ont notamment été tirées. Qu'ils soient ici tous deux chaleureusement remerciés pour leur travail et leur permission pour la réutilisation de ces illustrations.

La réutilisation de ce document à des fins pédagogiques est autorisée, dès lors que tous ces auteurs en sont avertis et cités.

Pour toutes remarques ou questions, n'hésitez pas à me contacter.

BONNE LECTURE !

IMAGE DE COUVERTURE : Contours de densité de charge de l'OM 3s_a de la molécule de dihydrogène, Robert S. MULLIKEN, Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding, Nobel Lecture, 12 décembre 1968.

2

Sommaire

Introduction	5
Bibliographie	5
Rappels d'atomistique	7
I L'atome d'hydrogène et les hydrogéniums	8
I.1 Résolution de l'équation de Schrödinger	8
I.2 Les nombres quantiques	11
I.3 Orbites elliptiques	12
I.4 Distributives angulaires	12
II Atomes polyélectroniques	14
II.1 Approximation de Born-Oppenheimer	14
II.2 Approximation orbitaire (ou monoolectronique)	15
II.3 Méthode de Slater	18
II.4 Mise en œuvre avec le tableau périodique	20
Construction de diagrammes d'orbitales moléculaires	24
III De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire	24
III.1 Approximation de grotte moléculaire	24
III.2 Approximation de Born-Oppenheimer	24
III.3 Approximation orbitaire et champ moyen	25
III.4 Méthode LCAO	25
III.5 Déterminant séculaire	26
IV Construction d'un diagramme d'OM : le cas des diatomiques	28
IV.1 Construction d'un diagramme orbitaire moléculaire	29
IV.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (grénéralisation)	32
Règles générales	32
Symétrie	32
Types de renommage	33
Indices de liaison	33
Orbital virtuel (VO) et BO	33
Corrélation diatomique	35
V Vers des molécules plus complexes : la méthode des fragments	38
V.1 Principes	38
V.2 Méthodologie (pas la pratique !)	41
V.3 Molécules diatomiques	46
AH ₂ linéaire	46
AH ₂ nonlinéaire	47
AH ₃	48
AH ₄ pentagonal	48
AH ₄ tétraédrique	49

3

AlII, plus carié	49
L'hygiène	50
Le proprio	50
La bactéries	51
Le brouillé	51
Applications du modèle orbitalaire	52
VII Prédiction de géométries	52
VII.1 Prévision de la réactivité	54
VII.1.1 Hypothèse de Fukui	54
VII.1.2 La méthode de Hückel	57
VII.2 Les complexes de molécules de transition	60
VII.2.1 Génération des complexos	63
VII.2.2 Modèle de la théorie des orbitales	63
Hypothèses de modèles	63
Environnement extérieur	64
Interactions entre les deux molécules	64
Facteur influençant Δ_{c}	67
Environnement intermédiaire	67
Interactions entre les deux molécules	68
Limites de champ orbital	69
VII.3 Théorie du champ des ligands	69
Ligand à-donateur	70
Ligand à-accepteur, y compris	73
Ligand à-donateur, y accepteur	73
Interprétation du modèle du champ des ligands	75
VIII.4 Diffusion et réaction	78
Modèle conduct : formalisme de Green	76
Modèle usique	78

Introduction

Ce cours reprend quelques bases de chimie théorique et orbitallaire exigible au concours de l'Institut de Physique Chimie Optique Paris. Les notions abordées se rattachent donc à la physique des molécules et aux méthodes numériques, toutes PCSI et PC (Fig. 1). Compte-tenu de la contrainte de temps (nous n'avons que 6 séances de 2h30), le cours sera mis sur le "niveau faire" avec une approche cours/TF. Une large partie du cours sera également dédiée aux applications du modèle orbitallaire, notamment aux complexes de métaux de transitions, fréquemment rencontrés dans les sujets de concours.

Dans un premier temps, nous effectuons quelques aspects d'atomistique en étudiant l'hydrogène et les hydrogénomes. Nous étudions ensuite cette analyse aux atomes polyélectrostatiques, en discutant des approximations classiques et factices (Iota Oppenheimer, approximation orbitale). Dans un deuxième temps, nous renouvelons la théorie des orbitales atomiques et moléculaires à partir de la théorie de Schrödinger. Ensuite, nous nous intéressons à certains aspects de la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires. Les auteurs des fragments sont ensuite présentés pour clôturer le spectacle de ce modèle à des molécules plus complexes. Dans un dernier temps, nous discutons quelques applications de cette théorie à la chimie organique (réactions de Friedel-Crafts, de Wittig, de Hückel). Puis nous abordons des compléments de méthodes de la méthode de Hückel.

Bibliographie

- Structure électronique des molécules, tome 1 et 2
Yves Jean et Pauline Violstein
 - Chimie Tout-en-un PC-PC'PC''
Benoit Jarry, Jean-Pierre Léonard et Frédéric Lalakhe
 - Introduction à la chimie quantique et Orbitalles frontières
Philippe Hébert, Nellym Tang Aïk
 - Chimie organique et Les complexes
Martin Virat

D'accordance entre ces références aux besoins du document sont apprécier. Si vous souhaitez nous informer, contactez leur auteur : www.scholarlypress.fr

Chapitre 1 : Méthode et approche orbitale

 - Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes
Guy Louchard
 - Chimie générale
Paul Attaré
 - Chimie organique
Barryson
 - HPrépa PC
Dargatz
 - Introduction à la chimie quantique
Claude Leostherre

5

La chimie schizotaxique en filtres PC - 3921



Figure 1 La situation actuelle dans le programme de PC 2000

11

Ainsi l'énergie de l'électrode dans un système hydrogénogénide est quantifiée: cette énergie n'est d'autant plus basse que la charge du noyau est grande [l'ionisation]. L'énergie noyau est d'autant plus forte que le numéro atomique de l'hydrogénogénide soit grand, c'est à dire que le noyau est gros : il est donc logique que l'énergie de l'électrode soit d'autant plus basse).

La dégénérescence d'un niveau d'énergie répartira alors le nombre de fonctions d'onde correspondant à un niveau d'énergie. On parle d'une levée de dégénérescence lorsqu'une dissociation de ces fonctions d'ondes vers des niveaux d'énergie distincts est opérée (nous en reparlerons lors de l'étude des complexes de liaisons et de transition.)

L'expression de la partie radiale $R_{00}(r)$ peut être bien entendu mathématiquement calculée et exprimée à l'aide des polynômes de Laguerre. La forme générale de $R_{00}(r)$ repose sur un produit d'un préfacteur, d'un polynôme de Laguerre et d'une exponentielle (Fig.3). Les expressions de la partie axiale $V_{l,m_l}(\theta,\phi)$ sont détaillées Fig.3.

Figure 3 - Expression des parties réelles et imaginaires des diverses fonctions d'onde pour les atomes hydrogénés.

$\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r},\theta,\phi)$ est normale et antisymétrique pour l'échange d'électron [condition devant être réalisée par la nature des électrons (fermions)], alors $\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r},\theta,\phi)$ est appelé orbitale atomique.

I.2 Les nombres quantiques

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

• le nombre quantique principal n , est un entier supérieur ou égal à 1 ($n \geq 1$). On associe n à la périodicité des propriétés des éléments et à chaque n on associe une couche électronique, dénommée souvent par des lettres majuscules : P, S, D, M, N, O... pour respectivement $n = 1, 2, 3, 4, 5...$

- le nombre quantique secondaire ou azimuthal 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 l'angle d'azimuth (θ) par la relation $l = m/\sin(\theta)$.

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 renouveler un électron. Le caractère directionnel ainsi mesuré de certaines orbitales (exemples d'orbitales $\ell = 1$) entraînera alors des conséquences physiques très importantes.

La présence de certains orbitales (exemple des orbitales p) entraîne alors des coques importantes lors de l'explication de la formation de certaines liaisons chimiques (Fig.5).

* 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'orbite par rapport à une direction donnée (exemple des orbites p_x , p_y ou p_z).

On notera alors les mœurs des différentes catégories AZ (fonctions relatives) et l'application d'agents de ces catégories				
Value de m_1	Value de m_2	Value de m_3	Value de m_4	Nom de la fonction
$m_1 = 1$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$
$m_1 = -1$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$
$m_1 = -3$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$
$m_1 = -2$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$
$m_1 = -1$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$
$m_1 = 0$	1-0	$m_3 = 0$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-1	$m_3 = 1$	$m_4 = 0$	$m_2 = 1$
	1-2	$m_3 = 1$	$m_4 = 1$	$m_2 = 2$

NB : Selon le repère choisi 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.4).

- La connaissance des trois nombres n_1, n_2 (et donc de ψ) se suffit cependant pour déterminer toutes les propriétés fondamentales des atomes et molécules classiques de masses et de charges. L'énergie est décrite aussi par ce grand paramètre, le moment magnétique permanent μ . Ceci grandeur est quantifiable et suffisante pour décrire deux valeurs possibles que l'on exprime généralement en fonction de l'unité de mesure du moment magnétique μ_B appelée magnéto de Bohr : $\mu = \pm \mu_B$. Ainsi, $\mu = \pm \mu_B$ indique que le moment magnétique de spin de ψ est maximum ou minimum.

L3 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 une distance r du noyau et qui est définie par l'expression :

$$D(r) = r^2 \cdot R_{\text{inj}}(r)^2 \quad (4)$$

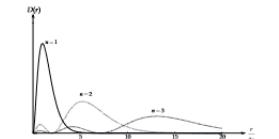


Figure 4 – Distribution radiale pour les orbitales σ et différentes valeurs de n . L'abscisse est donnée en fonction de r/a_0 où a_0 est le rayon de Bohr, constante valant 52,9 pm.

Le tracé du $D(r)$ pour plusieurs valeurs de n (Fig.4) 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 orbite a , il y a $(n-1)$ annulations de la densité radiale.
- Chaque courbe présente un maximum absolu, qui correspond à la distance probable de trouvaison de l'électron. Il caractérise l'expansion spatiale de la fonction d'onde, ou encore ses "rayons". Les orbitales sont donc de plus en plus diffuses, ou au contraire, lors des noyaux, les orbitales sont devenues de plus en plus étroites, ou au contraire.

la valeur de I en général).

L4 Distribution angulaire

270

qu'une forme simplifiée de l'expression stellaire de la distribution angulaire. Le signe de cette dernière pouvant être aussi bien négatif que positif, il est indiqué avec une croix et de deux croix relatives.

Nous allons voir dans quelle sorte où une fonction d'onde s'annule ou traverse la surface nodale, et que la fonction d'onde change de signe quand on traverse la surface nodale. Ainsi les orbitales ont 1 place nodale, de sorte qu'une orbitale à 1 nœud pas de plus nœud, une orbitale p en un nœud et une orbitale d en six nœuds.

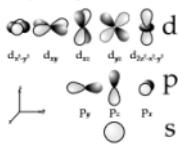


Figure 5 - Représentation schématique des orbitales atomiques, p. 44.

La représentation des orbitales atomiques simples (cela en tenant compte de n , Fig. 5) montre que l'allure de celle-ci pour des valeurs de n diverses peut différer de celle de la figure donnée (Fig.5). Cependant, l'allure globale et surtout la symétrie sont conservées.

C'est quoi l'état atomique ? L'hydrogène et les hydrogénoides

- Une orbitale atomique est une fonction d'onde nucléo-électrique solution de l'équation de Schrödinger atomique nucléo-électrique.
- Le motif de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de présence de l'électron.
- Il faut quatre nombres quantiques n , l et m_l , dit principal, azimuthal, magnétique et magnétique de spin, pour caractériser complètement l'état de l'atome d'hydrogène ou d'un système hydrogénoidal.
- La représentation de la partie angulaire de la fonction d'onde donne lieu aux représentations communes pour les orbitales atomiques (Fig.5)

13

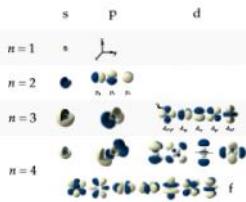


Figure 6 - Représentation de différentes orbitales pour des valeurs de n différentes

II Atomes polyélectroniques

Pour un atome polyélecttronique soit un noyau de charge Z autour duquel gravitent Z électrons. Il devient impossible de tenir les fractions propres hydrogéniques toutes deux distinctes. Il faudra alors établir une nouvelle partition qui correspond au rang de l'énergie électronique E_n entre diverses. L'hamiltonien du système s'exprime alors :

$$\hat{H} = \frac{-\frac{1}{2m_e} \nabla^2}{R_n} + \frac{\frac{1}{2} \Delta}{r_{11}} + \sum_{i=1}^{Z-1} \frac{Z}{r_{ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

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

II.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à ignorer les variations géométriques du noyau et des électrons. Si nous nous déplaçons à distance r du noyau, nous pouvons par rapport aux électrons établir une relation linéaire entre leurs positions respectives. On peut alors écrire l'hamiltonien comme une somme d'un hamiltonien électrostatique H_e et d'un hamiltonien moléculaire H_m , soit que $\hat{H} = H_e + H_m$.

Il existe deux types d'approximation de l'hydrogénage multiple, qui correspondent aux énergies de transition directrice et indirecte. La contribution de l'hamiltonien moléculaire qui correspond aux énergies rotationnelles et vibrationnelles de la molécule (originaire devant les énergies de transition électroniques), de sorte que $H = H_e$ pour le reste.

14

II.2 Approximation orbitalaire (ou monooctronique)

Soit ψ l'ensemble des trois coordonnées d'espace (x_1, y_1, z_1) de l'atome i . Nous la fonction propre (solution de l'équation de Schrödinger) de l'ensemble des Z électrons de l'atome polyélecttronique considéré est une fonction polyélectronique de la forme $\psi(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_Z)$. L'idée derrière l'approximation orbitalaire est alors d'écrire $\psi(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_Z)$ comme une somme de produits (de Hartree) de fonction monooctronique $\chi_i(z_i)$, qui sont les orbitales atomiques de l'atome polyélectronique considéré [9] :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(z_i) \quad (6)$$

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

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_Z) = \frac{1}{\sqrt{m!}} |\chi_i(z_i)| \quad (7)$$

L'hamiltonien d'un système polyélectronique peut dans le cadre de cette approximation se récrire comme une somme d'hamiltoniens nucléo-électriques \hat{h}_i :

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

De sorte que les orbitales atomiques sont solutions de l'équation de Schrödinger nucléo-électrique :

$$\hat{h}_i \chi_i(z_i) = E_i \chi_i(z_i) \quad (9)$$

Il y a ainsi une infinité de solutions χ_i , nommées, associées aux valeurs propres ϵ_i qui sont les énergies des orbitales atomiques χ_i . Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogéniques, chaque orbitale atomique χ_i est écrite comme le produit d'une partie radiale $R_{nl}(r)$ et d'une partie angulaire $T_{lm}(q, \theta, \phi)$.

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

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

(10) De quelque sorte on cherche à déterminer les énergies de ces des atomes et les interactions entre elles qu'il convient alors entre elles, et cela revient à considérer qu'un électron dans l'espace en fait dans un champ moyen créé par les autres.

(11) L'approximation orbitalaire est une approximation partielle d'orbitale atomique qu'on fait l'approximation orbitalaire, donc uniquement dans le cadre d'atome polyélectronique ; toutefois, par abus de langage et compte-tenu des grandes similitudes entre les fonctions propres des atomes hydrogéniques et des orbitales atomiques, on nomme également orbitale atomique les fonctions propres des systèmes hydrogénoides.

15

Si pour les hydrogénoides, l'ordre des fonctions propres ne dépend que de n , la situation est plus complexe pour les atomes polyélectroniques et l'énergie ϵ de chaque orbite atomique (OA) χ_l dépend à la fois de n et de l (c'est les orbitales 2s qui sont les plus énergétiques, puis 2p, 3s, 3p, etc.).

En conséquence, les OA ayant les mêmes valeurs de n et l sont déprotrées (ex. des trois orbitales 2p ou des cinq orbitales 3d). Nous pourrons classer relativement les OA en fonction de leur énergie relative.

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

• 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 formule dans le cadre du modèle de Slater : mais normalement, il nous est nécessaire de nous interroger sur l'exactitude de ces estimations dans les différents modèles atomiques utilisés.

II.3 Configuration électronique

Re lokale la configuration électronique un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous couches 1s, 2s, 2p, etc... Le nombre d'électrons dans une sous couche électronique est alors noté sous forme d'exposants devant le nom de celle-ci : par exemple, devriez-tu connaitre à indiquer que l'orbitale 1s est occupée par deux électrons, alors que l'orbitale 2p est occupée par six électrons.

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

• Le principe d'exclusion de Pauli : 2 électrons d'une même configuration se peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 valeurs nombreuses quantiques. Cela entraîne que si l'on a une même orbitale, les électrons sont retirés progressivement des orbitales jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'espaces vers les plus basses en énergie occupés.

• Règle de Klychkoński : L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est obtenu par la somme ($n+l$) croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux n croissantes (Fig. 7). Attention il s'agit de l'ordre de remplissage électronique, lorsqu'il y a ionisation, les électrons sont retirés progressivement des orbitales jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'espaces vers les plus basses en énergie occupés.

• Règle de Hund : Un état de système atomique est stable lorsque tous les électrons dans les sous couches de même spins (\uparrow ou \downarrow) ont atteint l'ensemble des orbitales 2p, donc jusqu'à ce que deux électrons, tout possibilité s'offrent en effet à nous (Fig. 8). Seule la configuration n°3 est à retenir d'après la règle de Hund, puisque tout au moins on obtient à la plus basse énergie. On peut également utiliser la configuration n°1, mais dans d'autres conditions la sous orbitale, cette configuration apporte énergétiquement un terme de forte répulsion électronique. Enfin, si l'on s'intéresse à la différence d'énergie entre les configurations n°2 et n°3, que l'on appelle énergie d'enthalpe, alors on peut montrer que la configuration n°3 est plus stable que la n°2.

16

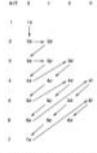
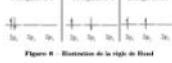


Figure 7 – Illustration de la règle de Klychkoński et de l'ordre de remplissage des orbitales suivant



• À cela il faut ajouter un certain équivalence, peuvent entraîner quelques erreurs de calcul de Klychkoński. En effet, la stabilité d'un état dépend de la charge ionisante sous couche qui est unique ou bien simple. Ainsi, si l'on prend l'exemple du cuivre (Z=29), la règle de Klychkoński privilégierait la configuration unique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Néanmoins, c'est la configuration moyenne, plus stable évidemment, qui est obtenue : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

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

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

17

Application 1 - Configurations électroniques :

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène, du chlore, du silicium et du magnésium.

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

II.4 Modèle de Slater



Part de tout cela, il nous reste à estimer d'une manière simple l'énergie d'un atome polyélectronique, et nous allons pour cela l'approcher avec le modèle de Slater. L'idée est de diviser l'atome en plusieurs parties, et de calculer l'énergie totale par la somme de l'énergie interatomique par paire moyen neutre (Fig. 9) ; ainsi, pour un élément donné X tout se passe comme si était une molécule de deux atomes $X-X$. Nous pouvons alors calculer l'énergie totale en prenant en compte le fait que les électrons entre le noyau et cet atome i considéré étalement, du point de vue de l'effection r_i , la charge du noyau. On obtient alors une charge effective Z^* , renommée aussi l'éléctrone e , définie telle que :

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

avec n_i la constante d'Orbital, qui peut se déterminer en cours de construction d'Orbital dont la valeur est (approximativement) dépendante selon la position de l'effection r_i et celle des électrons j lui faisant face, et telle que décrite dans le tableau en Fig. 10 :

$$n_i = \sum_j n_{ij} \quad (12)$$

L'énergie μ_{tot} d'un élément de l'atome polyélectronique au sein d'une orbitale atomique donnée (ou énergie orbitale) pourra alors s'exprimer ainsi :

$$\epsilon_{ij} = -13.6 \frac{(Z^*)^2}{(r_i)^2} \quad (13)$$

18



Figure 10 : Tableau de Slater pour le calcul de la constante d'ionisation à partir des différentes contributions n_{α} . Les électroniques d'une même couche électronique sont regroupées en un même ensemble.

Dans le modèle de Bohr et toujours du fait des corrections ainsi appliquées par rapport au modèle hydrogénien, n_{α} représente le nombre quantique effectif ($n_{\alpha} = \delta$ avec δ le déflétant quantique). La correspondance (empirique) entre n et n_{α} est ainsi donnée dans le tableau suivant :

n	1	2	3	4	5	6
n_{α}	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

L'énergie totale de l'atome est alors obtenue selon l'équation 10 :

Le rayon r d'une orbite sera alors donné, en notant a_0 le rayon de Bohr ($a_0 = 53,3 \text{ pm}$), par :

$$r = \frac{(n_{\alpha})^2}{Z} a_0 \quad (14)$$

On mentionne ainsi que les orbitales de valence sont en général beaucoup plus difficiles que les OA de cœur ; par exemple, dans le cas du phosphore ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) : $r_{1s} = 1,6 \text{ pm}$, $r_{2s} = r_{2p} = 19,6 \text{ pm}$, $r_{3s} = r_{3p} = 59,5 \text{ pm}$.

19

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 : comparer et justifier.

II.5 Mise en lien avec le tableau périodique

La structure de la classification périodique est directement liée aux propriétés successives des différents sous-couches électroniques, donné par la règle de Aufbau : ce tableau peut être décomposé en plusieurs blocs (fig. 11). Ces blocs, qui correspondent au remplissage de différentes sous-couches électroniques (s, p, d ou f, Fig. 11) pour diverses familles et groupes d'éléments au sein de ce tableau.

On distingue notamment :

- les alcalins ($Li, Na, K, ...$) et les alcalino-terreux ($Ba, Mg, Ca, ...$) pour les deux premières colonnes du bloc s (métals).
- les métaux de transition du bloc d.

20

• les semi-conducteurs ($Al, Zn, Ga, Cd, In, Ge, Hg, Ti, Pb, ...$), les chalcogénies ($O, S, Se, ...$), les halogénées (F, Cl, Br, I, At), les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ra) dans le bloc p.

• les lanthanides ou les actinides qui remplissent chacune des périodes du bloc f, ces deux dernières formant les terres rares.

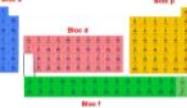


Figure 11 : Désenroulage du tableau périodique en différentes familles

Les considérations suivantes seront dédiées des équations 13 et 14.

Évaluation de la charge effective :
On compare le rayon d'un cation (rayon atomique) à la valeur du rayon d'une orbite pour déterminer quelles sont les plus diffuses, pour laquelle il est maximal.

Puisque Z^2 augmente de gauche à droite d'une période, alors le rayon r de cette orbite atomique associée diminue également (r^2 étant constant), lorsque Z^2 augmente, le rayon atomique diminue et vice versa. Cela signifie que le rayon atomique diminue lorsque Z augmente, mais lorsque Z diminue, il augmente.

On note que le rayon atomique est élevé, plus l'atome sera polarisable : le rayon atomique d'un anion sera plus étendu que le rayon atomique de l'anion neutre correspondant.

21

$$\text{Puisque : } \Delta X_{AB} = 0.102 \times (E_{AB} - (E_{AB} + E_{PB}))^{1/2}$$

• Échelle de Mulliken, où l'électronegativité 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 électronegatif, plus il attire les électrons et garde les siens, ce qui est une notion importante au niveau de la théorie des transferts.

Électronegativité :
L'électronegativité χ 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 électronegatif, plus il attire les électrons et garde les siens, ce qui est une notion importante au niveau de la théorie des transferts.

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

• Échelle de Mulliken, où l'électronegativité est définie comme la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation E_I et l'affinité électrique A_a de l'atome. L'électronegativité χ est une grandeur qui mesure la capacité d'un atome à accepter un électron échangé.

• Échelle de Alfred-Wiechert où l'électronegativité est proportionnelle à la force d'attraction qu'exerce le cation sur l'électron le plus extérieur.

• Échelle de Pauling, la plus couramment utilisée, où, en considérant deux atomes A et B, l'électronegativité de A ou B est calculée à partir des valeurs expérimentales des énergies de liaison des molécules A-A, A-B et B-B.

Chaque χ sur une échelle d'électronegativité possède son propre échelle de la forme :

Or, χ est égale à l'énergie de liaison

• l'échelle de Alfred-Wedder où l'électroénigativité est proportionnelle à la force d'attraction qu'exerce le noyau sur l'électron le plus extérieur.

• l'échelle de Pauling, le plus couramment utilisée, où, on considère deux atomes A et B, l'électroénigativité 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'électroénigativité 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'oppose à l'électroénigativité de l'atome.

L'énergie ϵ_i d'une orbitale est d'autant plus faible que l'atome est électroénigatif. Ensuite, plus les électrons sont proches du noyau (par définition de l'électroénigativité), moins ils conservent l'énergie des autres directions, donc plus ϵ_i est grande et donc plus ϵ_i est petite.

échelle de Pauling: $\chi = - \left[\frac{\partial E}{\partial n} \right]_{\text{nb d'é}}$

22

Ce qu'il faut retenir : Les atomes polyélectroniques

• L'approximation orbitale permet le traitement du cas de l'atome polyélectronique, en décomposant 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 occupent les différents états orbitaux possibles de telle manière de sorte que l'énergie totale de l'atome soit minimale dans son état fondamental.

Le principe de l'exclusion de Pauli :
Tous deux d'un même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les mêmes nombres quantiques.

La règle de Klichkovsky :
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. 7).

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 ϵ_{nl} , et donc l'énergie de l'atome E :

$$\epsilon_{nl} = -13.6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} eV \quad \text{avec charge effective } Z^2 - Z \alpha, \quad \text{où } \alpha \text{ est la constante de couplage}$$

Le rayon atomique est assimilé à la valeur du rayon ρ de l'atome simplest possible électroniquement et qui est la plus élevée (soit pour laquelle n est maximal) :
 $\rho = \frac{4\pi Z}{3} a_0$ avec a_0 le rayon de Bohr, valant 52.9 pm.

23

CHAPITRE 1 : Construction de diagrammes d'orbitales moléculaires

L'étude de la chimie quantitative réside sur l'explication de nombreux faits de réactivité et de propriétés des molécules chimiques. Par molécule on entendra tout atome chargé électriquement (négative ou positive) résultant de l'association de plusieurs atomes.

Pour apprécier à l'atome seul, le système à élire est le plus complexe dont on peut se servir : on plus de la répulsion entre électrons sauf lorsque la présence de plusieurs noyaux va interagir les uns avec les autres au sein de l'effice moléculaire.

III De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire

III.1 Hamiltonien du système moléculaire

Un seul atome et on pensera le noter A ou B pour distinguer des noyaux de masses différentes. On note r_{ij} la distance entre les noyaux i et j , Z_i la charge effective de l'atome i et M_i la masse de l'atome i . On note t_{ij} l'interaction entre deux électrons i et j à une distance r_{ij} , t_{ii} 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 différentes termes :

$$\hat{H} = \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{t_{ij}}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i}{r_{ij}} \quad (15)$$

avec :

Δ_i est l'énergie critique des noyaux;
 t_{ij} représente la répulsion inter-nucléaire;
 t_{ii} est l'énergie critique des électrons;
 Δ_i représente la répulsion intra-nucléaire;
 V_{ee} représente l'interaction 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 peuvent être considérés comme fixes dans leur mouvement alors qu'ils bouillent autour des noyaux. On peut alors écrire la fonction d'onde électronique $\psi_e(r_1, \dots, r_n)$ et donc l'hamiltonien électronique correspondant $H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$.

$$\psi_e(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \psi_e(r_1, \dots, r_n) \times \psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (16)$$

24

où r_i et R_i 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 $H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$.

III.3 Approximation orbitaire et champ moyen

À ce stade, le système peut encore être simplifié en considérant non pas les interactions électrostatiques entre électrons et électrons/noyau de manière individuelle mais moyenne : on réalise l'approximation dite orbitaire (monoélectronique).

Un électron i sera alors considéré comme un électron se mouvant dans un champ moyen créé par les noyaux et par les autres électrons, de sorte que l'on puise écrire H_e en hamiltonien électronique de la forme :

$$H'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^N V_{eff}^{(i)}(r_i) + \sum_{i \neq j} \hat{A}_{ij}(r_i) \quad (17)$$

Cela revient donc à écrire $\psi_e(r_1, \dots, r_n)$ sous la forme d'un déterminant de Slater de fonction d'onde monoélectronique $\phi_i(r_i)$ associée chacune à un électron i du système moléculaire :

$$\psi_e(r_1, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \cdots \phi_N(r_N) \quad (18)$$

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

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (19)$$

III.4 Méthode LCAO

Il convient désormais d' 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 χ_i , propres permettant de dresser un "sens changé" à l'expression de l'OM. Ces OA sont donc des fonctions orthonormées et leur somme minimale donne la valeur des coefficients de ses orbitales atomiques dans l'expression de l'orbitale moléculaire.

Il convient que l'OM est alors une combinaison linéaire des OA des atomes constitutifs de la molécule : c'est la théorie LCAO, pour *Linear Combination of Atom Orbitals*.

→ $\psi_e(r_i) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r_i)$

25

$$c_a + c_b \Psi_b$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\quad} \begin{pmatrix} c_a^- = -c_b^- \\ c_a^+ = c_b^+ \end{pmatrix}$$

Condition de normalisation $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

$$\hookrightarrow c_a^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}$$

Déduction, à partir de cette expression de c_s , de celle du déterminant séculaire :

On minimise ϵ par rapport à c_s , d'une part et c_b d'autre part, on peut noter que l'on arrive au système d'équations ($i = a, b$) :

$$\sum_i c_i (H_{aa} - \epsilon S_{aa}) = 0 \quad (31)$$

Pour cela, il suffit de repartir de la relation préédictive de c que l'on peut réécrire sous la forme :

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

Pour minimiser l'énergie par rapport à c_{ab} , il suffit de dériver la dernière relation par rapport à ce coefficient et de diviser la dérivée par celle de c_b . En effet on a :

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

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 ϵ 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 : $|M_{ab}| \cdot |S_{ab}| = 0$. On aboutit ainsi à l'expression du déterminant séculaire du système :

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



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

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



29

On peut alors en déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées ϕ^- et ϕ^+ :

• On repart pour ce faire du système d'équation obtenu précédemment : $c_b(H_{aa} - \epsilon S_{aa}) + c_a(H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0$ et $c_a(H_{aa} - \epsilon S_{aa}) + c_b(H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0$. On a alors (entre autres) la relation $(\alpha - \epsilon)c_a + (\beta - \epsilon \beta)c_b = 0$ à vérifier soit $c_a = -\frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b$.

Les valeurs des coefficients sont alors trouvées en résolvant le système pour les vs c_a et c_b de l'énergie :

Pour $\epsilon = \alpha$, on a donc $c_a = -\frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b = -\frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b$.

Donc finalement $\begin{cases} c_a = 0 \\ c_b = 1 \end{cases}$

On utilise alors la condition de normalisation $\langle \phi^- | \phi^+ \rangle = 1$:

$$\leftrightarrow c_a^2 + c_b^2 = 2c_a c_b \beta = 1 \Leftrightarrow (c_a)^2 + (c_b)^2 + 2(c_a)^2 \beta^2 = 1 \Leftrightarrow (c_a)^2 + (c_b)^2 = 1$$

Et donc $c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ (choix arbitraire du signe de c_a , qui doit justifier $c_a^2 + c_b^2 = 1$).

On fait pareil avec $\epsilon = \alpha$: $c_a^2 = \frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b^2 = \frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b^2 = \frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon} c_b^2$ et donc $\frac{c_a^2}{c_b^2} = \frac{\beta - \epsilon \beta}{\alpha - \epsilon}$.

On utilise alors la condition de normalisation :

$$(c_a^2)^2 + (c_b^2)^2 + 2(c_a^2)^2 \beta^2 = 1 \Leftrightarrow (c_a^2)^2 + (c_b^2)^2 = \frac{1}{1-\beta^2}$$

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

$$\begin{cases} c_a = \frac{-\sqrt{1-\beta^2}}{\sqrt{1+\beta^2}} \\ c_b = \frac{1}{\sqrt{1+\beta^2}} \end{cases}$$

Cela mène aux expressions des orbitales moléculaires ϕ^- et ϕ^+ (principe $\theta = c_a^2 \chi_a + c_{b2}^2 \chi_b$ avec $i = -$ ou $+$) :

$$\phi^- = \frac{1}{\sqrt{2(1+\beta^2)}}(\chi_a - \chi_b)$$

$$\phi^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+\beta^2)}}(\chi_a + \chi_b)$$

30

Il ne nous reste donc plus qu'à reporter ces résultats sur un diagramme énergétique (Fig.13) :

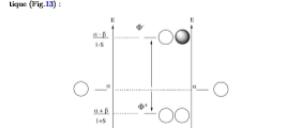


Figure 13 - Diagramme orbitalaire pour le molécule de H₂

• On voit ainsi que l'on a formé une orbitale moléculaire stabilisée par rapport aux deux orbitales atomiques initiales.

• Parmi ces OM, l'une se retrouve abaissée en énergie (par rapport à l'énergie de l'électrons dans l'orbitale la plus élevée), l'autre se retrouve déstabilisée. La déstabilisation est plus importante que la stabilisation. Cet état énergétique entre OM stabilisé et OM déstabilisé est nommé de renversement 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 ϕ^- il y a un accroissement de celle-ci dans la région intermédiaire entre les deux atomes. Cela signifie que les deux électrons peuvent être plus facilement à la fois dans la même région et l'autre. Par contre, la fonction d'onde ϕ^+ est nulle dans la région intermédiaire.

• A l'inverse, la fonction d'onde de l'OM haute en énergie (ϕ^+) se caractérise par une faible amplitude dans la région intermédiaire, elle est celle de l'addition de deux fonctions d'onde de signe opposé. La probabilité de trouver un électron dans la région intermédiaire est même nulle (plus nulle). Cette OM ne peut pas conduire à la formation d'une liaison chimique puisque aucun électron ne peut se trouver dans la zone intermédiaire entre les deux atomes. L'OM haute en énergie ϕ^+ est orbitale antibondante. Il existe une autre façon de voir la stabilité des deux orbitales moléculaires de lier les deux atomes entre eux (on appelle 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 (ϕ^-) se caractérise par une forte amplitude dans la région intermédiaire, elle est celle de l'addition de deux fonctions d'onde de même signe. La probabilité de trouver un électron dans la région intermédiaire est même nulle (plus nulle). Cette OM ne peut pas conduire à la formation d'une liaison chimique puisque aucun électron ne peut se trouver dans la zone intermédiaire entre les deux atomes. L'OM haute en énergie ϕ^- est orbitale bondante. Peut-être étonnamment une telle orbitale minorante indirectement à la déstabilisation énergétique de l'édifice moléculaire.

• Au vu de cela, et puisque les OM se complètent par ordre d'énergie croissante et que chaque OM peut accueillir au plus deux électrons de spin opposé, on peut énoncer le résultat général suivant : une interaction à deux

31

orbitales est toujours stabilisante lorsque deux électrons sont mis en jeu et déstabilisante lorsqu'il y en a quatre (principe d'Oppenheimer pour l'antihôte). La stabilité est énergétiquement plus élevée que la stabilisation de l'OM hôte-pépée également.

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

IV.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (référenciation)

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

Ce qu'il faut retenir

- Dans le tracé du diagramme orbitalique, 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 stabilisation de l'OM antiliante.
- Le coefficient plus petit 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.

a. On peut noter qu'elles ont chacune proportionnelles à $S^2/\Delta E$ avec ΔE la différence d'énergie entre les deux OA

Nous devons aussi faire quelques notions très utiles dans l'interprétation des diagrammes orbitaliques :

Symétrie et recouvrement

Notons que si deux OA x_1 et x_2 de recouvrement nul ne se combinent pas, on a nécessairement que deux orbitales centrées sur des atomes différents qui ne se recouvrent pas ($[S=0]$), qui sont alors dites orthogonales, ne peuvent interagir ensemble. Pour analyser et juger du recouvrement entre deux orbitales, trois méthodes sont possibles :

- calculer l'intégrale de recouvrement S

- Analyser les zones de l'espace où x_1 et x_2 sont simultanément non nulles.

- Analyser la symétrie de x_1 et x_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

32

autour d'un axe, centre de symétrie...), alors il existe de nombreuses symétries (même groupes de symétrie) au sein des orbitales qui elles garantissent un recouvrement non nul et peuvent intervenir dans une même combinaison linéaire.

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

Types de recouvrements :

Les deux orbitales se recouvrant ne doivent pas être égales.

Le type de recouvrement dépend de la manière laquelle, en parle de recouvrement.

Si l'OM résultant d'un recouvrement x est dénommée orbitale x_s , celle issue d'un recouvrement σ , orbitale σ .

Dans ce cas où de telles orbitales sont hautes et basses, l'orbitale x_s est en général plus énergétique qu'une orbitale σ et il en résulte qu'une liaison x est moins forte énergétiquement parlant qu'une liaison σ . 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 :

$$I = \frac{1}{2} (n_{\text{haute}} - n_{\text{antihôte}}) \quad (36)$$

où n_{haute} et $n_{\text{antihôte}}$ sont les nombres d'électrons respectivement hauts et basse dans la molécule (homonucléaire). 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 traité le remplissage des OM avec les électrons provenant des deux atomes, il reste à déterminer l'ordre de liaison entre les deux atomes. 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 haute vacante ou en anglais LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

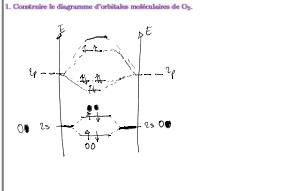
Ces deux orbitales sont l'au sein des orbitales frontières, soit d'une importance capitale dans l'interaction chimique. C'est à la partie où l'on peut détecter et exploiter la réactivité entre deux molécules différentes ou la seule interaction entre leur orbitales frontières, à savoir la HO de l'une 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 O₂.

33

Exercice 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de O₂

- Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O₂.



- Donner la configuration électronique de O₂ dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. On indiquera où il accorde avec le schéma de Lewis de la molécule ?

$$\text{O}_2 \text{ (6s)}^2 \text{ (2p)}^4 \text{ (2p)}^4 \rightarrow [(\text{2p})^2]_2 \rightarrow \text{[O-O]} \text{ donc } \text{O}_2$$

- La molécule de O₂ est-elle paramagnétique ou diamagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ? Commenter.

- Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaison des molécules.

Référence	O ₂	O ₃	O ₂
Énergie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	625	694	395

- On observe expérimentalement une fréquence de vibration de 1580 cm⁻¹ pour O₂ et de 1076 cm⁻¹ pour O₃. Commenter.

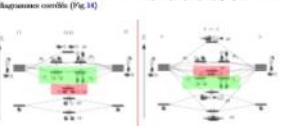
34

Corrélation électronique :

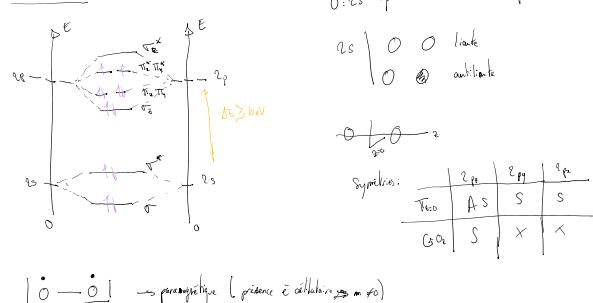
Parfois, lorsque l'écart énergétique entre orbitales est grand (cas des diatomiques), il faut considérer l'interaction entre orbitales de l'antihôte et orbitales de l'hôte. Ainsi, pour l'interaction A-B il suffit que les éléments A et B soient à gauche de l'énergie (voir tableau ci-dessous) des valeurs des énergies des orbitales 3s et 2p des éléments de la seconde période du tableau périodique). Il faut néanmoins l'interaction entre les orbitales de l'antihôte et celles de l'hôte. Par exemple, pour l'interaction O-H, nous l'observons en électrostatique, 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 l'antihôte et l'hôte qui peut entraîner une hybridation sp, puisque les OM résultantes sont un mélange de ces deux types d'OM.

Élement	Li	B	C	N	O	F	Ne
E(3s) (eV)	5,6	9,3	14,7	19,8	35,6	32,4	40,1
E(2p) (eV)	3,5	5,7	5,7	10,7	12,9	15,8	21,6

On a une matrice de charge de l'orbitale 3s, passant au dessus des orbitales. C'est ainsi le cas pour les molécules Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂ qui présentent des diagrammes similaires (fig. 4).



Corrélation États :



Corrélation États : $0.2s^2 2p^4 \rightarrow 2 \times 6 = 12 \text{ é}^- \text{ à place}$

$2s \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array}$ O O liante

$2s \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array}$ O O antiliante

symétrie :

	2s	2p	2p	2p
O ₂	+	+	+	+
O ₂	+	+	+	+



$\text{[O-O]} \rightarrow$ paramagnétique (présence d'antihôte et de 2s)

Il y a donc l'ordre de liaison : l'agitation du nôtre d'é et tend à la répulsion entre les é et à séparer les deux.

Passage de O₂ à O₃: on rajoute un é dans un OM antihôte → stabilisante → → Etat 3.

Etat 2 à 3: on rajoute → → stabilisante → → Etat 3.

$$\text{O} \text{ liante} \quad x \text{ antihôte} \quad \mu = \frac{\mu_{\text{liante}} - \mu_{\text{antihôte}}}{\mu_{\text{liante}} + \mu_{\text{antihôte}}}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu}{\mu + \mu}}$$

Etat 2 à 3

$$\Rightarrow E_{\text{liante}, 3} > E_{\text{liante}, 2}$$

$$\Leftrightarrow f_3 > f_2$$

$$\Leftrightarrow \omega_{3s} > \omega_{2s}$$

$$f_3 > f_2$$

Corrélation électrons.
Parfois, lorsque l'atome imprégné entre orbitales s et p ont la même énergie (cas des atomes d' Mg), 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 et B sont à gauche de l'atome de la table périodique, l'interaction entre les orbitales $1s$ d'atome A et $2p$ de l'atome B (cas de l'élément 3e de l'atome A et $3p$, de l'autre atome B (cas vice versa)). Il faut corriger l'interaction entre orbitales $3s$ de l'atome A et $3p$, de l'autre atome B (cas vice versa). En effet, lorsque l'atome est délocalisé, l'interaction entre les orbitales s et p est faible et il y a donc des interactions supplémentaires entre les orbitales p . On a donc des interactions entre 4 orbitales atomiques. On parle parfois d'hybridation sp , puisque les OM réalisées sont un mélange de ces deux types d'OM.

$$\omega_s = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = C_1 f_s \quad \text{et} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{k}{\mu}} > \omega_{sA}$$

$$f_p > f_s$$

Élément | Li Be B C N O F Ne
IE (eV) | 5,3 9,5 14,7 16,8 25,6 32,4 40,1 49,4
ED (eV) | 1,5 2,3 5,7 8,7 12,9 15,9 18,6 23,6

On a le casse-tête en fin de l'orbitale $3p$, passant au dessus des orbitales $3s$. C'est aussi le cas pour les molécules Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , qui possèdent des diagrammes corrigés (Fig.14).

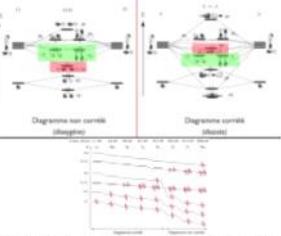


Figure 14 : Résultat : Différence entre diagramme non corrigé (Où à gauche) et corrigé (Pb à droite)

Résumé : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO : Aperçu 2014

1. On donne ci-dessous l'énergie des orbitales $3s$ et $3p$ des éléments de la deuxième période. Justifiez que les énergies des orbitales $3p$ et $3s$ sont plus élevées que celles des orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome de surface. On sait, par contre, que si le diagramme orbital du monooxyde de carbone n'a pas corrigé ces atomes, alors

Élément | Li Be B C N O F Ne

IE (eV) | 5,3 9,5 14,7 16,8 25,6 32,4 40,1 49,4

ED (eV) | 1,5 2,3 5,7 8,7 12,9 15,9 18,6 23,6

Orbitale $3p$: \rightarrow $3p_x + 3p_y + 3p_z$

Orbitale $3s$: \rightarrow $3s_x + 3s_y + 3s_z$

2. On donne ci-dessous le diagramme d'orbitales moléculaires du monooxyde de carbone, où l'atome d'oxygène que l'on a remplacé à l'aire intermédiaire. Concernez le travail effectué, en indiquant notamment quelle orbitale s'interagit avec la surface et de l'angle qu'on peut donner nécessaire aux différentes orbitales moléculaires (élongation ou compression) pour assurer la stabilité du système des orbitales atomiques par rapport aux plans ($2p_0$) et ($3p_0$).

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

4. La distance CO dans l'anion CO^- est 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 monooxyde de carbone ?

5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de N_2 et de CO (si l'on fait pour chaque cas l'ordre d'acidité et d'basicité). Utilisez les quelques propriétés que vous avez trouvées dans ce type d'atomes de réactivité atomique pour prédire l'attractivité pour la molécule de monooxyde de carbone. Justifiez.

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

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'isoler la forme et le positionnement exact des orbitales. C'est pourquoi il est préférable de faire une analyse en traçant une interaction entre trois orbitales, cela peut devenir très compliqué lorsque quatre orbitales et plus interagissent ensemble. Il faut alors trouver une autre façon pour passer outre ce problème, et c'est là que la méthode des fragments nous sera utile.

$$C = [He] 2s^2 2p^2$$

$$O = [He] 2s^2 2p^4$$

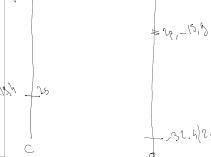
$$\begin{array}{c} 2s > 2p \\ E_s = -13,6 \text{ eV} \\ E_p = -10 \text{ eV} \end{array}$$

$$\rightarrow E_s < E_p$$

O

Caractéristiques :

Programme d'état CO



1s \otimes 1s \rightarrow 1s \otimes 1s

1s \otimes 1s \rightarrow 1s \otimes 1s

second étage \rightarrow 1s \otimes 1s

1s \otimes 1s \rightarrow 1s \otimes 1s

1s \otimes

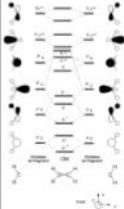
V.2 Méthodologie (par la pratique !)

Pour comprendre comment construire par à pas un diagramme d'OM par le motif des fragments, rien de mieux que la pratique ! Les règles de construction des diagrammes orbitaux moléculaires dans la partie II restent toutefois valables pour les orbitales de fragments.

Exercice 3 : L'éthylène (D'après Application Physique 2008) :

On considère l'éthylène (C_2H_4), dont on donne les OM : $\sigma^1, \sigma^*, \pi^1, \pi^*, \dots$ (Pièces suivantes). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités $\text{CH}_2 : \sigma_x, \sigma_y, \pi_{xy}$. Ces orbitales appartiennent aux orbitales de fragment qui sont des orbitales atomiques (OA) et non des orbitales moléculaires. On peut les appeler OA_{1s}, OA_{2s}, OA_{2p_x}, OA_{2p_y} pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.

- Dessiner le caractère (baissé, non baissé ou estival) de chaque orbitale de fragment par rapport aux bases C_2H_4 (appelée n_0).



- A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée n_0 ?

41

- Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir le fragment n_0 ? Pourquoi considère-t-on que n_0 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.

- Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires : σ ou σ^* d'une part, la présence ou l'absence de π d'autre part.

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

42

Poursuivons maintenant à un exercice type de l'exercice précédent, pour de l'un des fragments orbitaux à l'aide de la méthode des fragments. On précise que les fragments doivent posséder des éléments de symétrie communs avec la molécule finale.

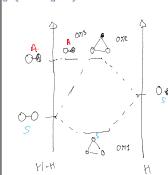
Exercice 4 : Du fragment H_3 à PPH_3 :

On étudie au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules de type Al_3R_3 dont la géométrie de plan à pyramidale. On considère dans un premier temps les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, un cercle disque est placé le repère $(\text{O}, \text{x}, \text{y}, \text{z})$.



Par la suite, on considérera les éléments de symétrie suivants : le plan $(\text{O}, \text{x}, \text{y})$ noté σ_{xy} , l'axe ternaire (O, z) (c'est-à-dire une rotation d'angle $2\pi/3$ autour de l'axe), ainsi qu'un plan $(\text{O}, \text{x}, \text{z})$ noté σ_{xz} . On appellera orbitale non symétrique (NS) une orbitale qui possède une symétrie partiellement et en elle-même et en son反对 (opposé) 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 préciserez les molécules de fragments (Fragment H_3 et Fragment H). Vous montrerez que les deux orbitales les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré).



43

2. Analyse les propriétés de symétrie de chacune des orbitales moléculaires par rapport aux tests élémentaires d'orbitale retenu : orbitale synétique (S), anti-synétique (AS) ou non symétrique (NS).

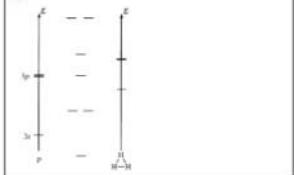
	(A)	(B)	(C)	(D)
sp ³	S	S	S	AS
pt ³	S	AS	AS	NS
st ²	S	AS	AS	NS

3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interact avec les orbitales du fragment H₃ (orbitalis des fragments). Quelle orbitale doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?

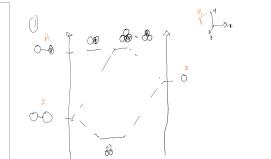
④ ① ② ③ ④

4. Analyse les propriétés de symétrie de chacune des orbitales retenues pour le phosphore par rapport aux tests élémentaires d'orbitale retenu : orbitale synétique (S), anti-synétique (AS) ou non symétrique (NS). En déduire qu'une orbitale du phosphore se trouve dans.

5. Combiner les orbitales du fragment P et du fragment H₃. On admettra que les orbitales moléculaires de PH₃ plus basses des orbitales moléculaires hétéropolaires provenant de H₃ sont désignées et on complètera le diagramme ci-dessous. Prendre en compte que l'atome de phosphore est placé au centre du repère de PH₃.



44



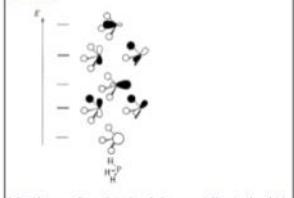
⑤ La doublet 1s de M est associé à l'atome 3p_z de P qui va se superposer avec l'atome 1s.

⑥ L'atome 1s de H₃ contient une orbitale de type 1s.

Plus précisément sur P :



On écrira 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. Propriétaire en complétant électroscopique du diagramme et déterminer les orbitales fondamentales de PH₃ distinctes. Quelle orbitale vous semble la mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de LUMO? Cette orbitale est elle seulement caractéristique pour l'atome de phosphore ?

45

V.3 Fragments classiques

On va donc essayer de prouver si ce fait à l'envers ou d'identifier les fragments que l'on peut trouver en interaction pour obtenir la molécule visée. De la même manière que nous avons constaté le diagramme orbitulaire de H₃ précédemment, qui représente un fragment en soi, on peut mathématiquement construire d'autres fragments de la molécule de PH₃ en utilisant les méthodes décrites précédemment par interactions successives avec d'autre fragments connus (comme nous l'avons fait à l'instant à partir de H₂ et d'une orbitale de l'hypophosphine).

Afin de pouvoir donner directement et sans perdre de temps les diagrammes orbitariaux de molécules complexes, il est donc intéressant de connaître les orbitales des fragments minimaux. H₂, H₃ plus Q₁ (qui sont aussi les deux premiers sous-ensembles de molécules possibles de polyatomiques ou les batailles). Comme pour ces fragments de base, on peut déjà obtenir toutes les molécules de type A_xB_y (x = 2, 3 et A un atome classique ayant une ou quel que soit des orbitales s et p ou orbitales de valence). Nous allons nous limiter à la construction de certains des orbitaux moléculaires orbituels de valeur (orbitales de valence) de ce type de molécules à partir des orbitales des fragments de base que nous trouvons ci-dessous.

AH₃ linéaire

Le diagramme orbitulaire pour AH₃ linéaire est relativement simple :

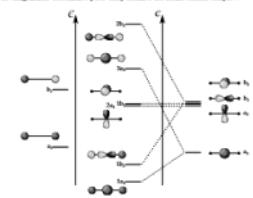


Figure 13 – Diagramme de construction des OM de AH₃ linéaire

46

Al_2 couplé

On peut déduire le diagramme de Al_2 couplé de celui de Al_2 linéaire par une déformation du ce fragment, en conservant sur la stabilité des orbitales des orbitales éloignées : si l'on conserve une même orbitale du fragment linéaire que l'autre, une partie de renseignements limite entre les différents lobes orbitaires sera conservée et devra être conservée dans le fragment couplé. A l' inverse, si la division donne des renseignements anti-linéaires de l'orbitale du fragment linéaire, l'orbitale du fragment couplé sera éloignée et plus facile en énergie qu'elle ne l'était dans le fragment linéaire.

La représentation qui suit (fig 16), où l'évolution énergétique des orbitales est représentée en fonction d'un diagramme organique, est l'une appliquée pour modéliser le nombre de diagrammes corrélatifs au diagramme de Walsh. Cela peut être très utile pour prédire la géométrie préférentielle de certains molécules, comme nous le verrons dans la partie suivante.

Diagramme de Walsh

Un diagramme de corrélation (ou diagramme de Walsh) représente l'évolution en position des différentes séries énergétiques des orbitales ou des configurations électroniques d'un système chimique (orbital pur, orbital mixte, un changement d'angle entre atomes, etc.). Il est étudié en particulier l'évolution des renseignements limites/semi-limites entre orbitales, à partir d'une géométrie dans le diagramme orbitulaire est connue.

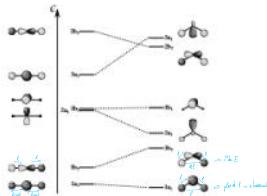


Figure 16 - Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule Al_2

47

Al_2 plan

Le diagramme orbitulaire pour Al_2 plan est le suivant :

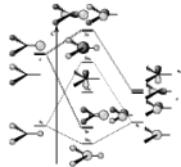


Figure 17 - Diagramme de construction des OM de Al_2 plan

Al_2 pyramidal

De la sorte maniére qu'avec Al_2 , on peut établir un diagramme de Walsh entre les configurations linéaire et pyramide de Al_2 .

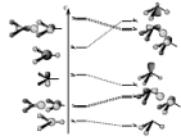


Figure 18 - Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule Al_2

48

Al_2 tétradique

Le diagramme orbitulaire pour Al_2 tétradique est le suivant :

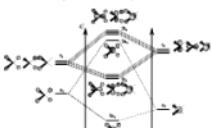


Figure 19 - Diagramme de construction des OM de Al_2 tétradique

Al_2 plan carré

Le diagramme orbitulaire pour Al_2 plan carré est le suivant :

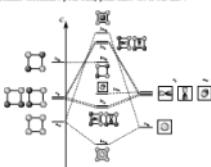


Figure 20 - Diagramme de construction des OM de Al_2 plan carré

49

Le cyclohexane

Le diagramme orbitalaire pour l'éthylène est un peu plus simple (à noter, on ne s'interesse qu'aux orbitales de valence ici)...

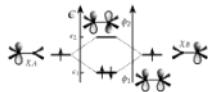


Figure 21 - Diagramme d'OM du cyclohexane

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.

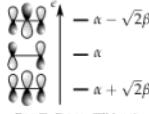


Figure 22 - Diagramme d'OM du propène

50

Le butadiène

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

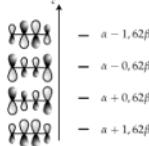


Figure 23 - Diagramme d'OM du propène

Le benzene

Le diagramme d'OM du benzene peut se construire à partir de deux fragments propyl-entrée en interaction.

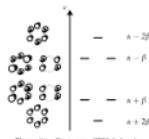


Figure 24 - Diagramme d'OM du benzene

Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive...

51

CHAPITRE 2 :

Applications du modèle orbitalaire

Nous avons cette partie sur trois thémes : la prédition de la géométrie la plus favorable d'une espèce; la prévision de sa stéréicité; et l'étude des complexes de transfert de tension.

VI Prédition de géométries

Nous avons déjà entré dans la partie prédictive, lors de l'élaboration de diagrammes orbitaux pour des molécules de type A_2 , que l'on pouvait démontrer soit par méthode A_2 trigonale (voir exercice 5), soit par méthode A_2 plan (voir 07) en établissant son diagramme de corrélation, ou diagramme de Walsh. Ce dernier représentait l'évolution en position des différents niveaux d'énergie des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule en fonction de la distance d'une liaison, ou changement d'angle entre atomes, etc) et c'étaisait sur l'évolution des renversements (anti/anti haute entre orbitales).

Ensuite, pour les différentes orbitales diatomiques, on peut alors déterminer géométriquement la plus stable d'une molécule. C'est ce qu'on appelle la règle de Walsh.

Diagramme de Walsh

Une méthode adoptée en général la prédictive pour laquelle l'énergie de la forme la plus basse occupée (BO) 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 8 : Géométrie en T ou en Y pour les molécules A_2 .

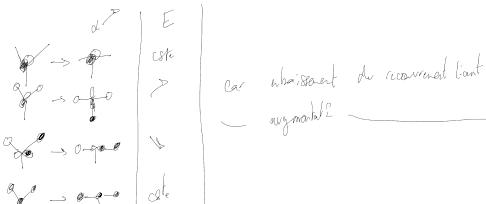
On s'intéresse à nouveau au diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule du type A_2 trigonale.



1. Donner l'évolution numérique des quatre orbitales moléculaires le plus basse d'une molécule A_2 trigonale lorsque des angles (α) croissent (transition en T) ou se referme (transition en Y). On pourra repartir pour cela du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de PB_3 trigonale plan étudié à l'exercice 6. On analysera alors l'évolution des renversements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.

52

①



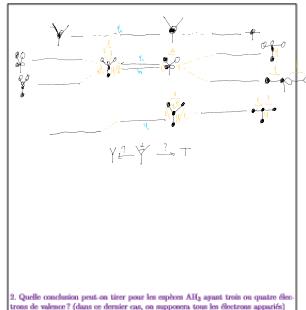
car ébauchant du recouvrement
augmente



②

La configuration en T permet d'avoir la HO la plus basse en énergie dans les espèces A_2 avec $3/2$ i de valence adoptant une géométrie en T.

③ NH_3^{+2} : $6/2$ i de valence \rightarrow la HO sera plus faible en énergie pour une géométrie Y ou T .
 ~ $1/3^2 \cdot 1 - 2 \text{ libres} \cdot 6 \text{ libres}$ plus stable pour une géométrie en T ou Y (exposant matellement T)



2. Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces A_2 ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans le dernier cas, on suppose tous les électrons apparents)

2. Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces AlH_2 ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)

3. Prédire la géométrie du cation NO_3^{2+} . Justifier la géométrie observée pour la trication SiF_3^{3+} ($\sim 100^\circ$).

53

Nous venons de voir que dans le cas d'espèces AlH_2 à trois ou quatre électrons de valence, les géométries T ou en V sont les plus favorables. L'allié se distingue donc géométriquement afin d'acquérir une meilleure stabilité énergétique : c'est ce qu'on appelle l'effet Jahn-Teller, qui fait penser aussi renoncer lors de l'étude de certaines complexions de matrice de transition.

Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller consiste en une levée de dégénérescence d'un niveau électronique singulet, non plan ou demi-plan, qui à son tour entraîne la géométrie de l'ion/la molécule et aboutit à un allongement de l'énergie du système.

VII Prévision de la réactivité

VII.1 Hypothèse de Fukui

Consulter les diagrammes orbitalaires de molécules peut se révéler très utile dans la compréhension de la réactivité entre corps. Fukui a ainsi proposé en 1953 une hypothèse pertinente de prévision de réactivité. La réactivité entre deux composés en analyse la probabilité numérique de leur orbitales HO et BV des orbitales chimiques mêmes peu lointaines.

Hypothèse de Fukui (1953)

Dans le cas de réactions entre molécules stabilisées, toute la stéréoïtie d'une réaction peut être étudiée à partir de l'examen des interactions entre orbitales hautes occupées HO et orbitales basses vacantes BV des orbitales chimiques mêmes peu lointaines.

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

On préférera toujours le produit de réaction issu de l'interaction entre HO et BV pour l'appelle l'énergie énergétique est le plus faible (cf règle du meilleur renouvellement entre orbitales si l'exact description est faible).

En outre, une fois identifiés les orbitales à l'origine de la réactivité entre les deux molécules, il est possible de prédire quel atome de la première molécule interagira avec quel atome de la deuxième molécule, en regardant les coefficients de paire par deux des atomes des différentes orbitales. Les coefficients sont en *gras*, le produit des intensités locaux est alors obtenu en créant une liaison entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeur absolue).

54

Exercice 6 : Prévision de la réactivité - Application 2018 :

64. À l'aide des données rapportées dans la tableau 1, prévoir si l'atome A peut être préparé en un état d'oxydation différent de celui où il se trouve dans la molécule A. Consulter les diagrammes orbitalaires de l'orbitale HO et de l'orbitale BV de la molécule A, et de l'orbitale HO et de l'orbitale BV de la molécule B.

Tableau 1 : Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières de l'isobutane et de deux espèces annes

Orbitalles frontières

Ce qu'il faut retenir : Applications du modèle orbitalaire

- Règle de la HMO : Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) est la plus basse.
- Hypothèse de Fukui : Dans le cas de réactions sous contrainte orbitalaire, toute la réactivité d'une réaction peut être étudiée à partir de l'analyse des interactions entre orbitales hautes occupées (HOMO) et orbitales basses vides (LUMO) des entités chimiques mises en jeu lors de la réaction.
- Consulter les coefficients portés par chaque atome (c'est la contribution de chaque OA au sein d'une orbitale frontière parmi de "toutes") : la réactivité sera alors la réaction qui mobilise le moins d'énergie, c'est-à-dire celle où 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 répartition des orbitales moléculaires d'un système à d'une molécule en jeu.

VIII. Les complexes de métal de transition

Le domaine où nous nous intéressons dans ce cours est celui des complexes des métal de transition, sujet très courant dans les compositions fermées de chimie de l'hydrogène physique, tout par le tracé de leur diagramme orbitalaire (que nous traiterons ici) que de leur utilisation en tant que catalyseurs (les cycles catalytiques seront traités en cours de chimie organique).

VIII.1 Généralités sur les complexes

Définitions

- Au-delà du plus général de terme, un complexe se définit comme l'association réversible entre un phénomène métallique (ferre, malodore...) d'une manière plus restrictive, c'est l'association entre une ou plusieurs bases de Lewis (capables riches en électrons) et un acide de Lewis (capable passer en électrophile). Dans ce qui suit, on va nous intéresser aux complexes de métal de transition et de ligands (organiques), et donc aux complexes de molécules de transition 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 d'électrons incomplète, ce qui peut donner lieu à des réactions avec une couche d'électrons incomplète[6].

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

60

• Pour décrire le nombre de sites de coordination que possède un ligand (soit le nombre d'éléments métalliques auxquels il peut former une liaison avec le métal), on utilise le terme de bidentat ou de bidentat. On parlera alors de ligand monat, bi-, tri-, tétra-, pentat, hexat... polydentat (Fig.27).

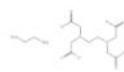


Figure 26 - CHEMISATION : À gauche, le sel de zinc, à droite le ferrocyanure.

• Lorsque plusieurs atomes conjugués forment une liaison avec un métal, on parle d'attracteur. Cela est possible en général lorsque le ligand a un système π. Pour les liaisons polyatomes, on parle d'attracteur avec la notation η^x où x est l'attracteur (Fig.28).



Figure 27 - RAFTAGE : À gauche, le sel de zinc, à droite le ferrocyanure.

Géométries des complexes

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



Figure 28 - Géométries moléculaires pour les complexes de métal de transition.

61

Nomenclature des complexes

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

• On écrit 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 anonymes qui lui sont coordonnés, puis de celle des ligands nommés, et ce en respectant l'ordre des ligands. Les ligands anonymes et les ligands nommés doivent être coordonnés au métal. La charge totale du complexe est indiquée en exposant.

• Par exemple : $[Co(C_2H_5)_2(NH_3)_2(NO_2)_3]$

• Pour désigner nommer un complexe, la méthodologie suivante est à adopter :

Méthode : Nomenclature des complexes

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-, pentas..., ferre, tétrate..., pentade... si le ligand a déjà une charge. Les ligands nommés sont placés en premier. Exemple : $[Co(C_2H_5)_2(NH_3)_2(NO_2)_3]$, les ligands nitrito NO_2 et chloro Cl^- sont anioniques et apportent 3 charges négatives à l'édifice, le ligand ammonium NH_3 n'en apporte pas puisqu'il s'agit d'un ligand neutre. Comme le complexe NO_2 n'a pas de charge, il est placé en troisième, donc numériquement le rebond est "en charge" 3+, et a donc un DO de (+ III).

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

Par exemple, $[Co(C_2H_5)_2(NH_3)_2(NO_2)_3]^{+}$ est la formule du diamminochlorodinitrosochlorate(III).

Pour des complexes polyatomes, certains ligands peuvent faire l'objet à plusieurs fois. Il s'agit alors de ligands portants, que l'on doit indiquer dans la formule du complexe par le symbole μ_n , où n est le nombre de molécules auxquelles est relié le ligand. Il n'est pas nécessaire de préciser n quand ce dernier vaut 2 (ce qui constitue la majorité des cas).

62

Application 2 : Nomenclature des complexes :	
Nommer les complexes suivants : $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[CoCl_3(NH_3)_6]Cl$, $K_2[PtCl_6]$, $[Cr(OH)_6]^{2+}$ et $[Al(OH)_4]^{3-}$	
$[Fe(CN)_6]^{4-}$: hexacyanoferrate(II)	
$[Cr(OH)_6]^{2+}$: hexahydroxochromate(III) polymère	
$[CoCl_3(NH_3)_6]Cl$: chlorure de téraammine de chloroplatinat de fer(II)	

Voyons maintenant comment décrire un complexe de métal de transition à l'aide de modèles orbitaux.

VIII.2 Modèle du champ cristallin

Hans Bethe et John Hückel Vant' Hoff ont mis au point la théorie du champ cristallin en 1908. Elle s'applique aux solvants et aux ligands qui sont alors 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 entre électrons métalliques et les ligands et les ligands. Ces derniers possèdent des charges électrostatiques permanentes qui peuvent perturber la structure électronique de l'ion métallique libre, à savoir notamment le positionnement diélectrique de ses orbitales d de valence, dont on rappelle la forme en Fig.30.

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

63



Figure 30 – Forme des orbitales d d'un métal.

- D'abord, la structure électronique du complexe va dépendre de sa géométrie, 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 d'autopeuplement au métal seront plus facilement expliqués que ceux liés aux ligands, qui ne sont dans cette théorie qu'approximativement décrits.

Environnement octaédrique

Dans le cadre du champ cristallin, on modifie donc les dispositions des ligands qui entourent la liaison avec le métal comme une charge positive 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 électrostatique. Si l'on voit ensuite l'arrangement spatial des ligands comme une configuration octaédrique, on peut alors voir que le cas de déstabilisation des orbitales d – en effet, l'énergie des orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} diminue car ces orbitales pointent directement vers les ligands, ce qui diminue donc leur répulsion. Cela signifie que l'énergie de stabilité du complexe augmente car ces orbitales pointent en direction des ligands, ce qui a pour effet d'augmenter la répulsion électrostatique (Fig.30).



Figure 30 – Local de déstabilisation des orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie octaédrique.

64

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

- D'abord, il y a deux groupes d'orbitales que l'on nomme d'après la théorie des groupes, selon leur capacité de symétrie dans le groupe O_h. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} appartiennent à la représentation irréductible t_{2g} et les orbitales d_{x^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 Δ_{10} , c'est l'électro-négativité du champ cristallin.
- Rtant donné que l'ensemble des orbitales d ont une symétrie sphérique, l'énergie totale est conservée lors de la conversion octaédrique.
- On définit l'énergie de stabilisation du champ cristallin (E_{SOC}) comme la différence d'énergie entre l'énergie totale du complexe en symétrie octaédrique (ou toute autre considérée) et l'énergie qu'aurait si ses orbitales d étaient au barycentre des niveaux t_{2g} et e_g (énergie unique).

$$E_{SOC} = E_{\text{octaédrique}} - E_{\text{barycentre}} \quad [30]$$

On notera que la Fig.30 est à tortueuse, car il n'est pas en fait que ce complexe est moins stable qu'un autre. Il n'en est rien, car il n'est pas en fait que les interactions 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 présentons un peu plus tard, celui du champ des ligands.

Rémplessage électronique et magnétisme

Maintenant que le diagramme énergétique est établi, il reste à remplir électriquement les différentes orbitales d du complexe. Pour appliquer ce que nous savons sur les configurations électroniques des atomes (Pauli, Hund), l'apport d'électrons apporté par le métal correspond au numéro de la colonne du tableau périodique où se trouve cet élément : en effet, il faut considérer les électrons à « valence » comme des électrons d'orbitale. Par exemple, si l'atome de fer(II) a un état fondamental contenant 2 électrons autours de lui, il est d^6 (ce qui correspond ainsi au nombre d'électrons apporté par le métal moins son degré d'oxydation, soit deux qu'il a "perdu" dans les liaisons avec les ligands). Par exemple, le fer (0) est d^6 , tandis que le fer(II) est d^6 et le fer(III) d^5 .

Pour les configurations t^1 , t^2 et t^3 , il n'y a ainsi aucun ambiguïté sur la manière de placer les électrons. Néanmoins, pour les configurations t^4 à t^7 , différentes configurations sont possibles (Fig.31).

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

65



Figure 31 Configuration électronique possible pour un métal d^6 à quatre, la configuration champ faible/haut spin à droite la configuration champ fort/faible spin.

• Si $A_u < P$, on est en régime faible ou spin fort ou encore haut spin. Le cas à faire pour aller poser les orbitales t_{2g} qui sont composé par une interaction d'échange plus élevée (qui est liée à la règle de Hund).

• Si $A_u > P$, on est en régime fort ou spin faible ou encore bas spin. Le cas à faire pour poser les électrons dans une orbite t_{2g} est plus faible que celle nécessaire pour aller poser une orbite t_{2g} .

En géométrie octaédrique, l'EIGCQ s'écrit alors :

$$E_{GOCQ} = -n_e A_u + m \frac{3}{5} A_g + P(\text{étalage}) - P(\text{épinçage}) \quad (34)$$

où n_e et m le nombre d'électrons peuplant respectivement les orbitales t_{2g} et e_g .

Il se réalise que l'EIGCQ est différente selon la configuration : par exemple, pour un complexe octaédrique d^6 bas spin, $E_{GOCQ} = -\frac{3}{5}A_u + P$ tandis que pour un complexe d^6 haut spin, $E_{GOCQ} = -\frac{4}{5}A_u$. Considérez A_u et l'énergie d'appariement P (calculée par méthode spectroscopique), calculez l'EIGCQ et alors un moyen de déterminer quelles configurations sont les meilleures. La configuration adaptée étant celle pour laquelle l'EIGCQ est la plus importante.

Par exemple, pour le complexe octaédrique d^6 $\text{[Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $A_u = 129 \text{ kJ/mol}$ et $P = 120 \text{ kJ/mol}$. Si on applique l'équation (34) avec $n_e = 6$ et $m = 0$, on obtient $E_{GOCQ} = -27 \text{ kJ/mol}$ et c'est donc la configuration haut spin qui est favorable.

Une autre méthode permettant parfois de déterminer la configuration bas spin ou 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 un paramagnétisme). En effet, une charge non appariée entraîne l'orientation d'un moment magnétique. Pour le complexe $\text{[Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($n_e = 6$ et $m = 0$ si tous spins sont parallèles (état fondamental)), la mesure du moment magnétique de spin, noté μ , est donnée par la relation :

$$\mu = \mu_B \sqrt{\frac{N(N+1)}{2}} \quad (35)$$

avec $N = N_m$, le spin, N le nombre d'électrons non appariés, μ_B le moment magnétique de spin ($m_s = 1/2$ pour un électron de spin α) et μ_B le magnétone de Bohr. On déduit de cette relation la formule du spin total :

$$\mu = \mu_B \sqrt{N(N+1)} \quad (35)$$

66

La mesure expérimentale de μ 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ un moment magnétique de $4.85 \mu_B$. Le Cr (d^4) et son état fondamental sont aussi octaédriques mais avec $N = 4$ et $N_m = 2$ (deux électrons célibataires). En effet, deux électrons non appariés entraînent l'orientation d'un moment magnétique. Pour le complexe $\text{[Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^2+$ ($n_e = 6$ et $m = 0$ si tous spins sont parallèles (état fondamental)), la mesure du moment magnétique de spin, noté μ , est donnée par la relation :

Facteur influençant A_u

• Nature du ligand : Il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de A_u croissante. C'est la série d'appréciation :

$1^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^- < \text{F}^- < \text{O}^2- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{pyNH}_3 <$

en N $<$ Cl $<$ SCN^- $<$ CN^- $<$ F^- $<$ O^2- $<$ H_2O $<$ NCS^- $<$ pyNH_3 $<$ CO

• Dégré d'oxydation du métal : Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands sont proches et plus A_u sera grand (car les orbitales t_{2g} seront encore plus délocalisées).

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

• Nature du ligand central : A_u diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les molécules 4f et 5d sont donc en phase avec t_{2g} bas spin.

Complex	$A_u (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 500
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$	8 000

On notera à l'inverse que l'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. Par contre, les orbitales t_{2g} sont de plus en plus diffuses et qui diminue la répartition électrostatique. Cela favorise également le fait que les molécules 4d et 4f sont bas spin.

Environnement tétaédrique

En géométrie tétaédrique (Figure 32), la situation entre les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} et les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} est inversée car ce sont maintenant les orbitales t_g qui pointent vers les ligands (Fig. 32).

Les charges étant plus élevées pour les orbitales t_g , le champ cristallin est plus faible et l'énergie d'appariement qui n'atteint pas octaédrique et on prend $A_u = \frac{1}{3}A_o$ pour valeur du champ tétaédrique A_t par rapport à celle du champ cristallin octaédrique A_o .

Les ligands tétaédriques sont ainsi en général à champ faible (haut spin).

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

67



Figure 32 : Localisation des orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie tétaédrique.

En outre, calculer l'EIGCQ peut permettre d'expliquer la géométrie préférentielle adoptée par un complexe. Si l'on prend le cas des complexes de chrome (Cr^{2+}) par exemple, où l'ion métallique est alors d^4 , et que l'on calcule l'énergie de stabilisation correspondante pour un environnement tétaédrique Ti (champ faible) et en environnement octaédrique Ob :

$$E_{GOCQ}(\text{d}^4 \text{ Ti}) = 2 \times |A_t| + \frac{4}{5} \times |A_o| = -0.36A_o$$

$$E_{GOTCQ}(\text{d}^4 \text{ Ob}) = 3 \times |A_o| = 1.2A_o$$

On voit que le complexe de chrome (Cr^{2+}) est beaucoup plus stable que les complexes tétaédriques et de fait, cela explique que les complexes de Cr^{2+} soient toujours octaédriques et pas tétaédriques 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 .

Alors, cette orbite passe le long de cet axe suivant le sens des répulsions électriques (contrairement au cas de l'orbite $d_{x^2-y^2}$).

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

Enfin, les ligands se regroupent en couches dont un plan xOy , de sorte que les orbitales dans ce plan, d_{xy} et d_{xz} , sont très délocalisées.

Le diagramme orbitalaire montré ci-dessous obtenu (Fig. 33) :

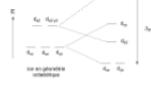


Figure 33 : Diagramme de corrélation entre orbitales d du cation métallique dans un complexe à symétrie tétaédrique (gauche) et ses ligands en symétrie plan carré (droite).

68

⚠ Limites du champ cristallin

Malgré de nombreuses réussites dans la description des complexes générés à la théorie du champ cristallin, le désavantage est la description du métal et de la grande ne sait quels d'informations lacunaires pour certaines propriétés :

- le fait que le complexe mit un édifice stable ne ressort pas encore distinctement et on ne peut expliquer d'où vient cette stabilité avec la théorie du champ cristallin.

• la théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer A_e et P , qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal.

• le modèle ne permet pas d'expliquer la série spectroscopique qui est liée à la nature des ligands.

• si la théorie 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 A_e correspondant à une énergie de photon assez élevée ($\sim 10^4$ cm $^{-1}$) n'est pas dans la gamme d'énergie de transition visible ; cette explication pour le complexe MoO_4^{2-} le manque au au degré VII, et il n'y a donc aucun électron dans les orbitales d ! On ne peut donc pas expliquer la couleur intense de ce complexe avec la théorie du champ cristallin.

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

Ca 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 du métal pour donner deux groupes d'orbitales : les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et les orbitales e_g (t_x^2 et $d_{x^2-y^2}$).

• La différence entre les orbitales t_{2g} et les orbitales e_g donne le paramètre du champ cristallin A_e .

• Le remplissage des niveaux énergétiques peut conduire à deux types de cas : remplissage direct : celle à hauteur spin/anti-spin, faible, ou celle à remplissage fort, qui se traduit par un état métallic avec $A_e = 0$ et de l'énergie d'appartenance P (soit $A_e \ll P$ et $A_e \gg V$). Les calculs d'énergie de stabilisation du champ cristallin et la mesure du moment magnétique permettent de déterminer les valeurs théoriques obtenues par la formule du spin seul $\mu = g\mu_B(N/2)$ 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 chargé à celle des ligands, de sorte à établir l'équilibre entre la description des

69

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 orbititaire complet. À nouveau, seules les orbitales de même symétrie interagissent entre elles.

• Pour le métal, nous ne prendrons en compte que les orbitales de valence (Figure 30), ($n + 1p$ et $(n + 1)s$), les orbitales de cours étant trop basses en énergie pour interagir.

• Si on ne conserve les ligands, on se limite, à la priorité de caractère de son atomisme (HII, I, III, IV, V, VI) : laisse leur comportement évoquer à voir de celles des orbitales du métal, nous pouvons considérer trois grands types de ligands : les ligands σ -donateurs, les ligands σ -dés donneurs et π -dés donneurs, ainsi que les ligands σ -dés donneurs et π -accepteurs.

Ligands σ -donateurs

Dans le groupe magnétique des cou., il y a toujours une orbitale de type p_z qui est utilisée pour former le métal ligand. Les orbitales s sont en général les HO des ligands et correspondent souvent à un doublet bas (dans la mesure où le HO du ligand est bien délocalisé sur ses atomes coordinateurs). Lors de la formation du diagramme orbititaire complet, il y a interaction entre les orbitales du métal et du ligand, mais aussi entre le métal et le métal. Nous devons en conséquence l'interaction entre l'orbitale d_{xy} du métal avec un doublet non basé, par exemple celle présent dans la molécule d'eau. Cela signifie que l'orbitale d_{xy} qui est dans un état de basse énergie sur le ligand sera également sur le métal.

On voit alors de ligand σ -donneur sur c'est le ligand qui former le bâton pour former la liaison. On voit la liaison claire sur le ligand pour le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

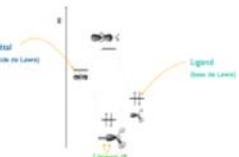


Figure 24 : Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand σ -donneur (à droite) avec l'orbitale d_{xy} du métal (à gauche).

70

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du ligand métalliques avec le fragment H_6 des ligands. Ces orbitales peuvent être obtenues en combinant le fragment H_6 , par exemple à partir du fragment H_2 plus courant dans le plan x/y jusqu'à ajouter le fragment H_2 suivant. On (Figure 31 à droite). Une analyse de la figure 31 montre que les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ne sont pas affectées par les ligands qui sont placés dans leurs plans miroirs. Cependant, les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ peuvent se recouvrir avec deux orbitales du ligand.

Ensuite, le diagramme orbititaire résultant sur l'Figure 31, se peut alors constater que l'on retrouve les résultats de la théorie du champ cristallin pour les orbitales d du métal : on est alors logique puisque la théorie du champ des ligands n'est autre que le prolongement de celle du champ cristallin.

• Dans le cas d'un ligand σ -donneur, les orbitales t_{2g} sont progressivement métalliques (et donc non liaîses) alors que les orbitales e_g sont légèrement délocalisées sur les ligands (et sont anti-localisées).

• On voit également que plus les orbitales des ligands sont basses en énergie, plus les orbitales t_{2g} sont déstabilisées. On déduit que plus le ligand est σ -donneur, plus le change sera fort.

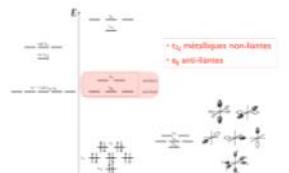


Figure 31 : Diagramme orbititaire complet d'un complexe ayant des ligands σ -donneurs.

71

Ligands σ -donneurs, π -dominants

Dans certains cas, l'apport d'un état orbitaire σ ne se limite à la HO de type σ de la molécule. Le cas le plus courant de ce type est la HO π avec les orbitales du métal qui également des orbitales σ -doublons extérieures au complexe, ou même des ligands σ -doublons. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand interagit via ses orbitales σ avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un renseignement mutuel entre elles et avec les orbitales du métal. Les orbitales σ des halogénures sont en demande des orbitales du métal car ce sont plus électro-négatives que les nitrate (Figure 36).

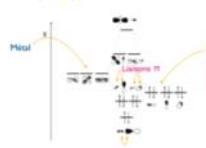


Figure 36

Figure 36 : Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand σ -donneur, π -dominant.

Couvre préliminairement, on construit le diagramme complet en faisant intégrer les orbitales de surface symétriques (Figure 37).

Désormais, les orbitales t_{1g} sont anti-symétriques, le champ cristallin A_c est en conséquence plus faible que pour les ligands σ -donneurs.

On verra plus tard que au-dessous de certaines orbitales, les orbitales σ -cupées des ligands sont en demande au métal. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait instantanément coupé.

Enfin, on a alors une explication de l'ordre des halogénures dans la série spectroscopique : on voit que le ligand est électro-négatif, mais ses orbitales σ sont toutes en coupe. A_c est alors d'autant plus élevé que le ligand est électro-négatif. L'ordre naturel des halogénures est donc retrouvé : $F^- > Br^- > Cl^- > I^-$.

72



Figure 37 : Diagramme orbitales complètes d'un complexe ayant des ligands σ -donneurs.

Ligands σ -donneurs, π -accepteurs

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Celle-là, les orbitales du ligand ayant un fort renversement avec le métal, sont utilisées pour former le complexe par le CO et CN⁻. Le schéma d'interaction simplifié va suivre, la principale différence est le placement relatif des orbitales du métal et du ligand (Figure 38).

Dans le cas d'un ligand σ -donneur, π -accepteur, on remarque que le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ (donatrice), mais il récepte également de la charge via ses orbitales π (acceptrice). Ce processus de l'orbitale solitaire du ligand est confirmé expérimentalement par spectroscopie de Raman, par exemple dans le cas du ligand CO, où l'on voit un déplacement du niveau de la vibration d'extension de la liaison C=O, et donc un effet de couplage de celle-ci.

Il faut faire attention au phénomène relatif des orbitales entre elles (Fig. 39). Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, celles vacantes au-dessus. Si ce n'est pas le cas, on aurait immédiatement une réaction d'oxydation-reduction. Maintenant les orbitales σ sont vacantes et placées au-dessus des orbitales du métal.

Contrairement aux ligands σ -donneurs, les orbitales t_{1g} sont lourdes ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin A_c . Expérimentalement, on trouve bien que les ligands π -accepteurs favorisent donc les champs forts.

73

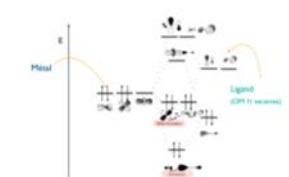


Figure 38 : Diagramme d'interaction simplifié entre orbitales d'un ligand σ -donneur, π -accepteur et celles d'un métal.

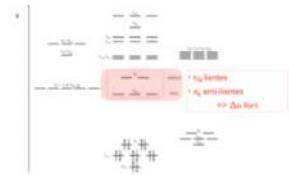


Figure 39 : Diagramme orbitales complètes d'un complexe ayant des ligands σ -donneurs, π -accepteurs.

74

Y Interprétations du modèle du champ des ligands

• En additionnant ainsi la description des ligands via le *modèle du champ des ligands*, on a accès à la formation de complexes et l'énergie grise à la stabilité apportée par les orbitales des ligands, ou résultant 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 σ -donneurs, π -donneurs favorisent les champs faibles, tandis que les ligands π -accepteurs, σ -accepteurs favorisent les champs forts.

• Enfin, la constante de perméabilité de potassium $KM\text{e}^{\beta}$ peut être expliquée par la théorie du champ des ligands : comme due à des transitions électroniques entre états de ligand métal, mais par le transfert de charges métal-ligand (ou ligand métal), la absorption est plus liée à ces transitions pour être plus forte que celle due aux transitions d.

Les complexes de nature de transition interviennent en chimie organique notamment en tant que catalyseurs de réaction : il sera alors vu la notion de cycle catalytique, dont l'analyse est expliquée à l'application de physique. Si nous se trouvent dans un état de transition, nous devons pour faire quelques étapes 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 σ -donneur : les orbitales t_{2g} sont non-liaantes, les orbitales e_g sont antilaientes. Plus le ligand est σ -donneur, plus le champ cristallin A_c est fort.
- * Pour un ligand σ -donneur et π -donneur (halogénures) : les orbitales t_{2g} sont antilaientes, les orbitales e_g sont antilaientes. Le champ cristallin A_c est alors faible que si le ligand était σ -donneur.
- * Pour un ligand σ -donneur et π -accepteur (CO, CN^-) : les orbitales t_{2g} sont antilaientes, les orbitales e_g sont non-liaantes. Le champ cristallin A_c est plus fort que pour les ligands puret σ -donneurs. Il y a un effet de rétro-donation de la part du métal vers les orbitales antilaientes du ligand.

75

VIII.4 Décompte électronique

Voici deux méthodes pour computabiliser le nombre d'électrons au sein d'un complexe. À l'ère comme à l'ordre, il est toujours bon de préciser la méthode employée et de ne pas maljuger les deux approches.

Modèle de Green

Le formalisme de Green permet de classifier les ligands selon le nombre d'électrons qu'ils apportent au complexe, 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 complexe, le nombre d'électrons non liauts ou ceux de degré d'oxydation du métal ainsi que sa coordination. 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 n et $(n+1)d$. Le nombre d'électrons de valence du métal atomique (c'est-à-dire de tout son plexus) sera noté n_M .

2) Les ligands les plus fréquents sont classés en trois catégories : les ligands σ -donneurs, de type X , qui apportent chaque un électron à l'atome (Cl^- , CH_3^+ , OH^- , C_2^- ...). Ces ligands sont σ -donneurs et π -accepteurs (considérez parfois chaque couplet apporté en électrons) et rompus.

les ligands π -accepteurs, de type L , apportant deux électrons (H_2O , CO , NH_3^- ...). Ces ligands forment une paire neutre lorsque la liaison métal-ligand (donnée) est rompue.

les ligands catiogéniques, de type Z , qui n'apporte aucun électron à l'éifice (H_3^+ , AlCl_3 , SO_3^- , ClO_3^- ...).

3) Les ligands métalliques sont plus complexes, on pourra les écrire sous la forme L_xN_y , où x est le nombre d'électrons apportés au métal. Ainsi pour exemple, le ligand η^5 -cyclopentadiényle possède $x=5$ et $y=1$ (fig. 40).

Figure 40 - Quelques ligands dans le formalisme de Green

3) Le nombre d'électrons de valence N_v 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 :

76

$$N_v = n_M + x + 2L - q$$

Exemples :

Complexé	n_M	$2L$	x	q	N_v
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	8	10	0	0	18
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}$	8	6	1	1	18
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	8	0	6	4	18
CrO_4^{2-}	6	0	8	2	16
PbO_2	8	8	2	0	18
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}(\text{CH}_3)$	4	4	4	0	12
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	10	12	0	2	20

Quand on effectue ce décompte, on remarque en général que N_v soit 18. C'est ce que l'on appelle la **rigole des 18 électrons**. Cette règle empirique s'explique simplement avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands σ -donneurs et π -accepteurs (fig. 30), les orbitales t_{2g} du métal sont liautes, les orbitales du ligand sont basses. **Tous les orbitales basses, soit 18 électrons, ont leur stabilité maximale**.

En théorie, c'est n'est valable que lorsque les orbitales t_{2g} sont liautes, mais en pratique, lorsque le métal passe d'un état à un autre, il perd des électrons de l'extérieur [6]. En effet, on pourrait dire qu'un métal de transition cherche à écouler d'un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare qui le suit, de configuration $n(n^2+1)(n^2+1)^2\cdots$.

Attention ! Cette règle présente néanmoins de nombreuses exceptions (par ex. $[\text{Cu}(\text{Hg})_4]^{2+}$ à 17 électrons alors que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en a 18).

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

$$\text{DO} = x + q$$

On enlève le nombre de ligands autour du métal, soit la coordination C :

$$C = x + 1$$

Enfin, le nombre d'électrons non liauts N_{nl} (aussi N_v) (c'est le nombre d'électrons non impliqués dans une liaison métal-ligand), ou encore le nombre d'électrons d, diminue (ou donne) par :

$$N_{nl}(\text{non-liaut}) = n_M - x - q = n_M - \text{DO}$$

[6] Tout atome a tendance à acquérir un nombre d'électrons périodique égal à celui du gaz rare qui lui est le plus proche dans la classification périodique.

77

Module ionique

Une seconde approche pour effectuer ce décompte électronique est de fragmenter formellement chaque ligand en métal-ligand, en attribuant les deux électrons de cette liaison au métal qui sera considéré comme hybrideé complexe (sauf que l'électronegativité du centre métallique est souvent plus élevée que les ligands).

La méthodologie consiste à :

1) Déterminer la configuration électronique du métal. À nouveau, pour un métal de valence, les deux derniers électrons seront les électrons n_s et $(n-1)d$. Le nombre d'électrons de valence du métal sera noté n_M .

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

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

4) Le nombre d'électrons du complexe sera : $N_c = n_M + DO + 2\chi$.

Par exemple, pour $[RhCl(PPh_3)_3]$, une fragmentation dans le cadre de ce modèle donne $n_M = 1$, $n_L = 3$ ($C = 1 + 3 PPh_3$). D'après la classification périodique, $n_M = 9$, $DO = 1$ et le nombre de ligands est $C = 4$. Donc il y a $N_c = 16$ électrons de valence autour du rhodium.

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.

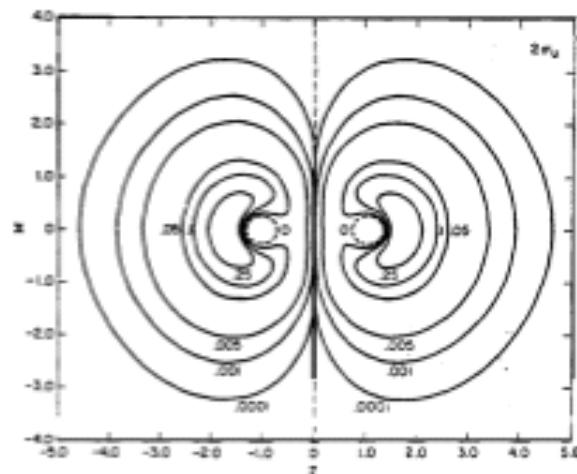
Bon courage !

Mathieu Gouédard
mathieu.gouedard@ens-lyon.fr
Autres contacts utiles, ayant grandement contribué à ce cours :
Lilias Guillermey
lilias.guillermey@ens-lyon.fr
Martin Vérot
martin.verot@ens-lyon.fr



Diapo_orbit
alaire_Agr...

01/10 (13h30/15h30)
08/10 (13h30/15h30)
15/10 (13h30/15h30)
17/10 (10h15/12h15)



CHIMIE THEORIQUE ET ORBITALAIRE

Préparation à l'agrégation de physique
2024 - 2025



ENS DE LYON

Mathieu CANCADE
mathieu.cancade@ens-lyon.fr

Bibliographie

- Structure électronique des molécules, tome 1 et 2
Yves Jean et François Volatron
- Chimie Tout-en-Un, PC-PC*
Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète
- Introduction à la chimie quantique et Orbitales frontières
Philippe Hiberty, Nguyen Trong Anh
- Chimie orbitalaire et Les complexes
Martin Vérot

D'excellents cours de référence sur lesquels ce document est appuyé. Si vous souhaitez les consulter, contacter leur auteur : martin.verot@ens-lyon.fr.

- Chimie organique, une approche orbitalaire
Chauquin et Volatron
- Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes
Jean-Louis Rivail
- Chimie générale
Paul Arnaud
- Chimie³
Burroughs
- HPrépa PC
Duruph'ty
- Introduction à la chimie quantique
Claude Leforestier

Remerciements

Ce cours s'appuie en grande partie sur ceux proposés par
Lilian GUILLEMENEY et Martin VEROT (ENS de Lyon).

Qu'ils soient ici tous deux chaleureusement félicités pour leur travail et remerciés pour leur autorisation de reproduction.

2.2. Orbitalles moléculaires et réactivité

Notions et contenus	Capacités exigibles
Construction des orbitalles moléculaires Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitalles Atomiques. Interaction de deux orbitalles atomiques sur deux centres: <ul style="list-style-type: none"> - recouvrement ; - orbitalles lentes, antilantes, non lentes ; - énergie d'une orbite moléculaire ; - orbite σ, orbite π ; - représentation conventionnelle d'une orbite moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitalles atomiques. Interaction d'orbitalles de fragments. Diagramme d'orbitalles moléculaires : occupation des niveaux, orbitalles frontalières hautes occupées et basses vides, cas des entités radicales. Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitalles atomiques : recouvrement et critère énergétique. Construire des orbitalles moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitalles atomiques du même type ($1s, p_3s$). Reconnaître le caractère lant, antilant, non lant d'une orbite moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité. Proposer une représentation conventionnelle d'une orbite moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système. Justifier la dissymétrie d'une orbite moléculaire obtenue par interaction d'orbitalles atomiques centrées sur des atomes différents différents. Peut au interpréter l'énergie énergétique des orbitalles moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitalles d'une molécule diatomique. Justifier l'existence d'interactions entre orbitalles de fragments en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitalles moléculaires. Identifier les orbitalles frontalières à partir d'un diagramme d'orbitalles moléculaires de valence fourni. Interpréter un diagramme d'orbitalles moléculaires obtenu par interaction des orbitalles de deux fragments, fournis.
Prévision de la réactivité Approximation des orbitalles frontalières.	Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison. Utiliser les orbitalles frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile au nuclophe d'une entité moléculaire 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 orbitalles frontalières.

La chimie orbitalaire en filière PC - 2021

2.1. Orbitalles atomiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Positions d'onde électroniques ψ de l'atome d'hydrogène. Nombres quantiques n, l, m, μ. Energie et rayon associé à une fonction d'onde.	Interpréter ψ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et la relier à la densité de charge. Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénodes, l'évolution du rayon et de l'énergie associée à une fonction d'onde en fonction du nombre quantique principal. Dessiner l'allure des orbitalles atomiques s et p . Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons non apparent d'un atome dont son état fondamental.
Orbitalles des atomes polyatomiques, représentation schématique. Configuration électronique d'un atome et d'un ion nuclophe. Electrons de cœur et de valence. Notion qualitative de charge effective. Électronegativité. Rayon d'une orbite atomique, polarisabilité.	Dessiner l'allure des orbitalles atomiques s et p . Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Définir qualitativement le rayon associé à une orbite atomique à la charge effective. Définir qualitativement l'énergie associée à une orbite atomique à l'électronegativité de l'atome. Définir qualitativement le rayon associé aux orbitalles de valence d'un atome à sa polarisabilité.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Définir la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental. Situer dans le tableau les familles suivantes : métallo-atlantes et atlante-terreux, halogènes et gaz nobles.

2.3. Constitution et réactivité des complexes

Matières et contenus	Capacités exigées
Structure des complexes	<p>Reconnaître les(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.</p> <p>Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand n-développé.</p> <p>Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur le stabilisateur des électrons du ligand par la complémentarité.</p>
Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse Constantes de formation et de dissociation. Diagrammes de préférence en fonction de pH.	<p>Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prédire qualitativement l'état final d'un système à l'aide d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.</p> <p>Utiliser les diagrammes de préférence pour prédire des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques déduites par lecture de courbes de dissociation et de diagrammes de préférence et vice versa.</p> <p>Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constantes de formation de différents complexes.</p> <p>Interpréter l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une entité par complexation.</p> <p>Interpréter l'effet d'un ligand polyvalent sur la constante de formation d'un complexe.</p> <p>Préparer, analyser, caractériser et déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</p>
Effet catalyse	<p>Activité catalytique des complexes : cycles catalytiques.</p> <p>Ligands s-donneurs et s-accepteurs.</p> <p>Coordination des systèmes : non délocalisés.</p> <p>Cycles catalytiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - étapes d'association et de dissociation, d'addition, départie, et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination; - catalyseurs et précurseurs de catalyseur. <p>Hydrogénéation en catalyse homogène.</p> <p>Polymerisation des acides par coordination.</p> <p>Reconnaitre la nature d'une étape dans un cycle catalytique.</p> <p>Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les résultats sont donnés.</p> <p>Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénéation en catalyse homogène et de la polymerisation des acides par coordination, les rôles métalliques étant fournis.</p> <p>Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un acide donné.</p> <p>Déterminer la structure de l'acide permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.</p>

I. Rappels d'atomistique

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Antiquité



Antiquité

Thalès de Milet et Empédocle

Ils énoncent la théorie des éléments : tout est formé de 4 éléments : l'eau, la terre, le feu, l'air. Aristote soutient cette théorie



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Antiquité



IVe Siècle avant JC

Démocrite

dit que la matière est constituée de petites composantes qu'on ne peut pas diviser. Il les appelle "atomos" (inéparable). Atome en français étant moins connu que les 3 précédents cités, sa théorie n'est pas retenue.



Antiquité

Thalès de Milet et Empédocle

Ils énoncent la théorie des éléments : tout est formé de 4 éléments : l'eau, la terre, le feu, l'air. Aristote soutient cette théorie.



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

XVIII^{ème} siècle



Années 1770-1780

Antoine Laurent de Lavoisier

IL DÉCOUVRE QUE L'EAU N'EST PAS UN ÉLÉMENT MAIS UN COMPOSÉ DE DEUX ÉLÉMENTS :
L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

XVIII^{ème} siècle



1804

John Dalton

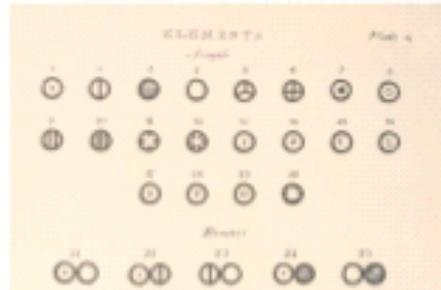
REFUTE DÉFINITIVEMENT LA THÉORIE DES « ÉLÉMЕНTS ». IL MESURE LES MASSES DES RÉACTIFS ET DES PRODUITS ET EN DÉDUIT QU'UN ÉLÉMENT EST COMPOSÉ D'ATOMES SPHÉRIQUES IDENTIQUES. CES ATOMES SPHÉRIQUES DIFFERENT D'UN ÉLÉMENT À UN AUTRE.



Années 1770-1780

Antoine Laurent de Lavoisier

IL DÉCOUVRE QUE L'EAU N'EST PAS UN ÉLÉMENT MAIS UN COMPOSÉ DE DEUX ÉLÉMENTS : L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.



J. Dalton, *A new system of chemical philosophy* (1808)

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

XIX^{ème} siècle



Amedeo Avogadro

ÉNONCE QUE DANS DES CONDITIONS DONNÉES, UN VOLUME DE GAZ CONTIENT LE MÊME NOMBRE D'ATOMES ET CE QU'ILS SOIT LE GAZ

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

XIX^{ème} siècle

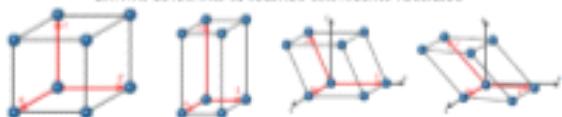


1847 - 1849

Louis Pasteur et Auguste Bravais

PASTEUR ÉTABLIT LE LIEN ENTRE LA FORME DES CRYSTALS ET LEUR CONSTITUTION
AVEC QUE LA FORME DES ATOMES

BRAVAI DÉTERMINE LE RÉSEAU CRYSTALLIN POSSIBLES.



Amedeo Avogadro

ÉNONCE QUE DANS DES CONDITIONS DONNÉES, UN VOLUME DE GAZ CONTIENT LE MÊME NOMBRE D'ATOMES ET CE QU'IL SOIT LE GAZ

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

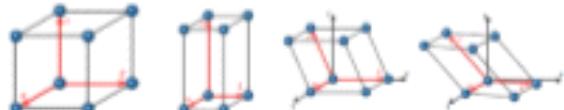
XIX^{ème} siècle



Louis Pasteur et Auguste Bravais

PASTEUR ÉTABLIT LE LIEN ENTRE LA FORME DES CRYSTALS ET LEUR CONSTITUTION
AVEC QUE LA FORME DES ATOMES

BRAVAI DÉTERMINE 10 RÉSEAUX CRYSTALLINS POSSIBLES.



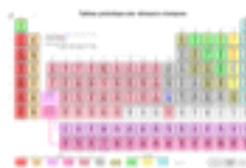
Amedeo Avogadro

ÉNONCE QUE DANS DES CONDITIONS DONNÉES, UN VOLUME DE GAZ CONTIENT LE MÊME NOMBRE D'ATOMES ET CE QU'QUE SOIT LE GAZ



Dmitri Mendeleïev

RECOUVRÉ LA PÉIODICITÉ DANS LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMЕНTE. IL LES CLASSE PAR ORDRE DE MASSE CROISSANTE DANS LE TABLEAU PÉIODIQUE DES ÉLÉMENTE



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

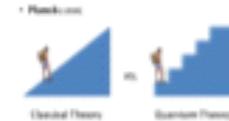
XX^{ème} siècle



1900

Max Planck

DÉMONTRÉ LA QUANTIFICATION DES ÉCHANGES D'ÉNERGIE DANS LA MATIÈRE
DÉBUT DE LA THÉORIE DES QUANTAS



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

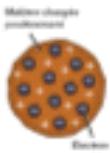
XX^e siècle



1897

Joseph John Thomson

DÉCOUVERTE DE L'ÉLECTRÔNE : THOMSON A ÉTÉ LE PREMIER À MONTRER UN PIEDS DE CHARGE POSITIVEMENT ET DES ÉLECTRONS NÉGATIFS À L'UNIFORMITÉ.



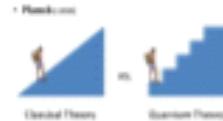
Matière chargée positivement
Electrons



1900

Max Planck

DÉMONTRÉ LA QUANTIFICATION DES ÉCHANGES D'ÉNERGIE DANS LA MATIÈRE DÉBUT DE LA THÉORIE DES QUANTES



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

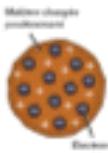
XX^e siècle



1897

Joseph John Thomson

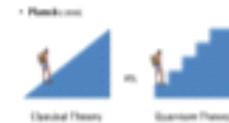
DÉCOUVERTE DU CHILOUTEUR ATOMIQUE DE THOMSON : L'ATOME EST COMposé EN POURCENTAGE POSITIVEMENT CHARGE DES ÉLECTRONS NÉGATIFS À L'INTÉRIEUR.



1900

Max Planck

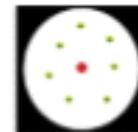
DÉMONTRÉ LA QUANTIFICATION DES ÉCHANGES D'ÉNERGIE DANS LA MATIÈRE
DÉBUT DE LA THÉORIE DES QUANTAS



1909

Ernest Rutherford

DÉCOUVERTE GRÂCE À L'EXPÉRIENCE DE LA RÉSILLE STOR QUE L'ATOME EST VIDE
AVEC UN NOYAUX 100 000 FOIS PLUS PETIT QUE L'ATOME. LE NOYAU, LES ÉLECTRONS
TOURNENT AUTOUR DU NOYAU TELS LES PLANÈTES. MODÈLE ATOMIQUE DE RUTHERFORD



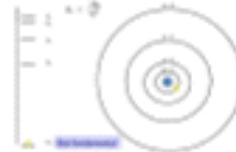
I. - II. - III. Rappels d'atomistique

XX^{ème} siècle



Niels Bohr

COMPLÉTE LA THÉORIE DE RUTHERFORD ET LE RÉSULTAT AVEC LA THÉORIE DE PLANCK
SELON LAQUELLES LES ÉLECTRONS VOYAGEAIENT SUR DES ORBITES BIEN DÉFINIES APPELÉES
"COUCHES". QUAND UN ÉLECTRON PASSE D'UNE COUCHE À UNE AUTRE, IL ÉMET OU
ABSORBE UN PHOTON. IL PEUT Y AVOIR PLUSIEURS ÉLECTRONS SUR UNE COUCHE.



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

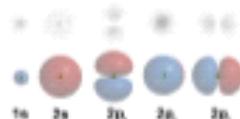
XX^e siècle



1913

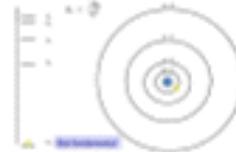
Erwin Schrödinger

LES ÉLECTRONS SONT BIEN PRÉSENTS AUTOUR DU NOYAU MAIS ILS N'ONT PAS DE TRAJECTOIRE DÉFINIE. ON NE PEUT PAS CONNAÎTRE LEUR POSITION DE FAÇON PRÉCISE MAIS ON PEUT ÉTABLIR DES PROBABILITÉS DE PRÉSENCE - LES ORBITALES. C'EST LE MODÈLE ACTUEL, LE MODÈLE ATOMIQUE DE SCHRODINGER.



Niels Bohr

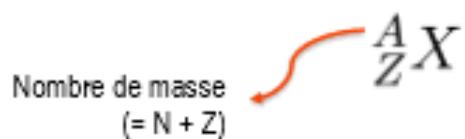
COMPLÉTE LA THÉORIE DE RUTHERFORD ET LE RÉSULTAT AVEC LA THÉORIE DE PLANCK : SELON QU'UN ÉLECTRON VOYAGEAIT SUR DES ORBITES BIEN DÉFINIES APPELÉES "COUCHES". QUAND UN ÉLECTRON PASSÉ D'UNE COUCHE À UNE AUTRE, IL ÉMET OU ABSORBE UN PHOTON. IL PEUT Y AVOIR PLUSIEURS ÉLECTRONS SUR UNE COUCHE.



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

💡 Définitions

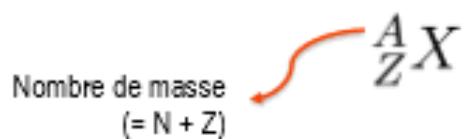
Nucléide = ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons (numéro atomique Z) et le même nombre de neutrons (N).



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

💡 Définitions

Nucléide = ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons (numéro atomique Z) et le même nombre de neutrons (N).

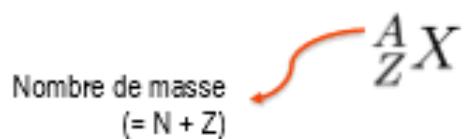


Élément chimique = ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z .

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

💡 Définitions

Nucléide = ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons (numéro atomique Z) et le même nombre de neutrons (N).



Élément chimique = ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z .

Isotope d'un élément = nucléides qui possèdent le même nombre de protons (Z) mais un nombre de neutrons différent (N et donc A)

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

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 .

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

Ce postulat est connu sous le nom de *l'interprétation de Copenhague* (Bohr, Born, Heisenberg *et al.*, 1926). En conséquence, puisque l'on doit forcément trouver le système quelque part dans tout l'espace, il en résulte que toutes les fonctions d'ondes sont **normalisées**, soit mathématiquement :

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

» Point mathématique : NOTATIONS DE DIRAC

- **Ket ou "vecteur-ket"** : La fonction d'onde Ψ est représentée par un vecteur $|\Psi\rangle$, formellement une matrice colonne.
Par exemple, $|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

» Point mathématique : NOTATIONS DE DIRAC

- **Ket ou "vecteur-ket"** : La fonction d'onde Ψ est représentée par un vecteur $|\Psi\rangle$, formellement une matrice colonne.
Par exemple, $|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$

- **Bra ou "vecteur-bra"** : Son transconjugué Ψ^* est représenté par un vecteur $\langle \Psi|$, formellement une matrice ligne.
Ainsi, ${}^T|\Psi\rangle^* = \langle \Psi| = c_1^* \langle \phi_1| + c_2^* \langle \phi_2|$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

» Point mathématique : NOTATIONS DE DIRAC

- **Ket ou "vecteur-ket"** : La fonction d'onde Ψ est représentée par un vecteur $|\Psi\rangle$, formellement une matrice colonne.
Par exemple, $|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$

- **Bra ou "vecteur-bra"** : Son transconjugué Ψ^* est représenté par un vecteur $\langle \Psi|$, formellement une matrice ligne.
Ainsi, ${}^T|\Psi\rangle^* = \langle \Psi| = c_1^* \langle \phi_1| + c_2^* \langle \phi_2|$

- **Produit scalaire** : Le produit scalaire de ϕ_1 et ϕ_2 est défini comme :
$$\int_{\text{espace}} \phi_1^* \times \phi_2 \times d\tau = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$$
Si le produit scalaire est nulle, les fonctions d'onde sont dites **orthogonales**.
Dans le cas d'orbitales, ce produit scalaire est appelé **recouvrement**.
Par exemple, la condition de normalisation devient : $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Évolution temporelle d'un état quantique ?

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Évolution temporelle d'un état quantique ?

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

Cas stationnaire
(= hamiltonien indépendant du temps)

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Évolution temporelle d'un état quantique ?

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

Cas stationnaire

(= hamiltonien indépendant du temps)

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Évolution temporelle d'un état quantique ?

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

Cas stationnaire

(= hamiltonien indépendant du temps)

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Évolution temporelle d'un état quantique ?

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

Cas stationnaire

(= hamiltonien indépendant du temps)

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}}{\phi(t)} = E$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}}{\phi(t)} = E$$



$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}}{\phi(t)} = E$$

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}}{\phi(t)} = E$$



Action d'un opérateur \hat{A} sur une fonction ψ .

Dessin de **PAG**

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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}}{\phi(t)} = E$$



Action d'un opérateur \hat{A} sur une fonction ψ .

Dessin de **PAN**.

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

Expression de l'hamiltonien ?

Les cas “simples”: atome d'hydrogène et hydrogénoides

Les cas “simples”: atome d'hydrogène et hydrogénoides



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

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

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

→ La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible

$$\left[\begin{array}{l} \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \\ \\ E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \end{array} \right]$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

→ La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible

$$\left[\begin{array}{l} \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \\ \qquad \qquad \qquad \text{partie radiale} \\ E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \end{array} \right.$$

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

→ La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible

$$\left[\begin{array}{l} \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \\ \qquad \qquad \qquad \text{partie radiale} \qquad \text{partie angulaire} \\ \\ E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \end{array} \right]$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

→ La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible

$$\left[\begin{array}{l} \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \\ \qquad \qquad \qquad \text{partie radiale} \qquad \text{partie angulaire} \\ \\ E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{avec} \quad R_y = 13,6 \text{ eV} \\ \qquad \qquad \qquad (\text{potential d'ionisation de l'hydrogène} \\ \qquad \qquad \qquad \text{dans son état fondamental}) \end{array} \right]$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

→ La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible

Orbitale atomique

$$\left[\begin{array}{l} \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \\ \text{partie radiale} \quad \text{partie angulaire} \\ \\ E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{avec} \quad R_y = 13,6 \text{ eV} \\ \text{(potential d'ionisation de l'hydrogène dans son état fondamental)} \end{array} \right]$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

n	l	$R_n(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{1/2} \frac{1}{r} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{2Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{2r}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{9\sqrt{5}} \frac{1}{2a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{90} \left(24 - \frac{16Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{3a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{90\sqrt{3}} \frac{Zr}{a_0} \left(30 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{90\sqrt{7}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{2r}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{10} \frac{1}{90\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{6a_0^3} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

Fonctions radiales de l'atome hydrogénide

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

Premières harmoniques sphériques

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides



Définitions

Nombre quantique principal

Couche électronique (K, L, M, N, ... pour $n = 1, 2, 3, 4\dots$)

$n \geq 1$

Périodicité des éléments

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides



Définitions

Nombre quantique principal

Couche électronique (K, L, M, N, ... pour $n = 1, 2, 3, 4\dots$)

$$n \geq 1$$

Périodicité des éléments

Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l

Sous-couche électronique (s, p, d, f, ... pour $l = 0, 1, 2, 3\dots$)

$$0 \leq l < n$$

Périodicité des éléments

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides



Définitions

Nombre quantique principal

Couche électronique (K, L, M, N, ... pour $n = 1, 2, 3, 4\dots$)

$$n \geq 1$$

Périodicité des éléments

Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l

Sous-couche électronique (s, p, d, f, ... pour $l = 0, 1, 2, 3\dots$)

$$0 \leq l < n$$

Périodicité des éléments

Nombre quantique magnétique m_l

Projection du moment magnétique de l'électron selon l'axe de quantification principal

$$-l \leq m_l \leq +l$$

Orientation des orbitales (ex. p_x, p_y, p_z)

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides



Définitions

Nombre quantique principal

Couche électronique (K, L, M, N, ... pour $n = 1, 2, 3, 4\dots$)

$$n \geq 1$$

Périodicité des éléments

Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l

Sous-couche électronique (s, p, d, f, ... pour $l = 0, 1, 2, 3\dots$)

$$0 \leq l < n$$

Périodicité des éléments

Nombre quantique magnétique m_l

Projection du moment magnétique de l'électron selon l'axe de quantification principal

$$-l \leq m_l \leq +l$$

Orientation des orbitales (ex. p_x, p_y, p_z)

Nombre quantique magnétique de spin m_s

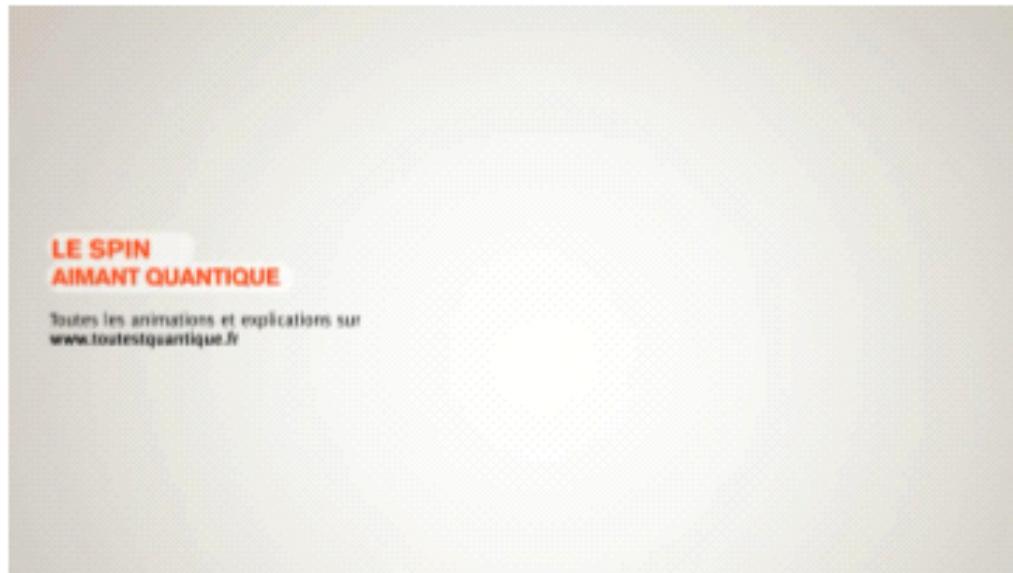
Moment magnétique permanent $\mu = -2.m_s.\mu_B$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

Stern et Gerlach (1921)



I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

Noms des OA : $\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$

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

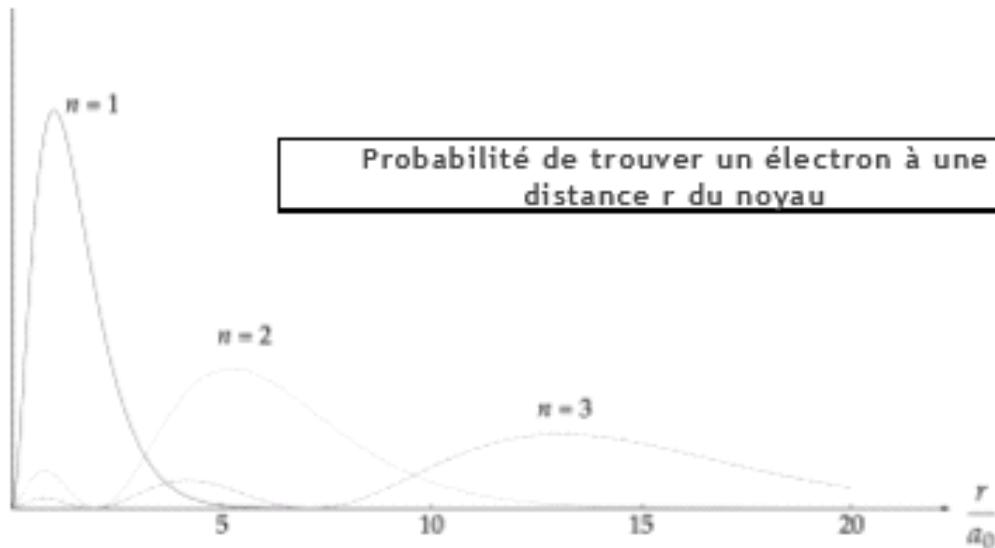
I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

Densité radiale

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

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

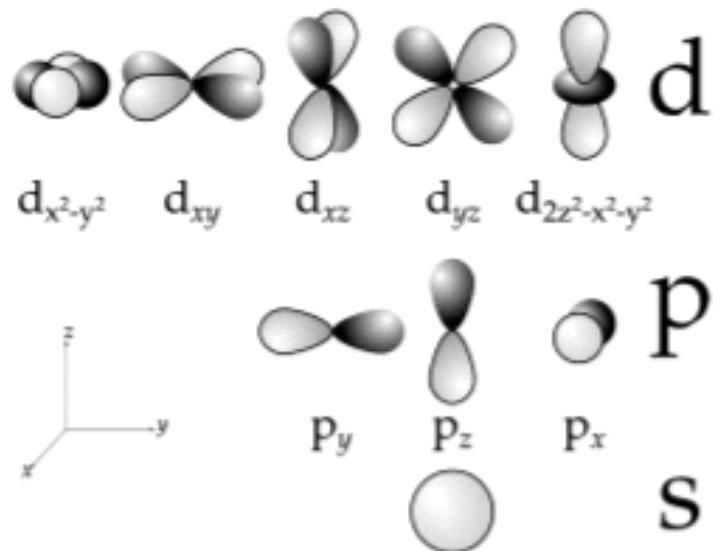


I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

Distribution angulaire

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

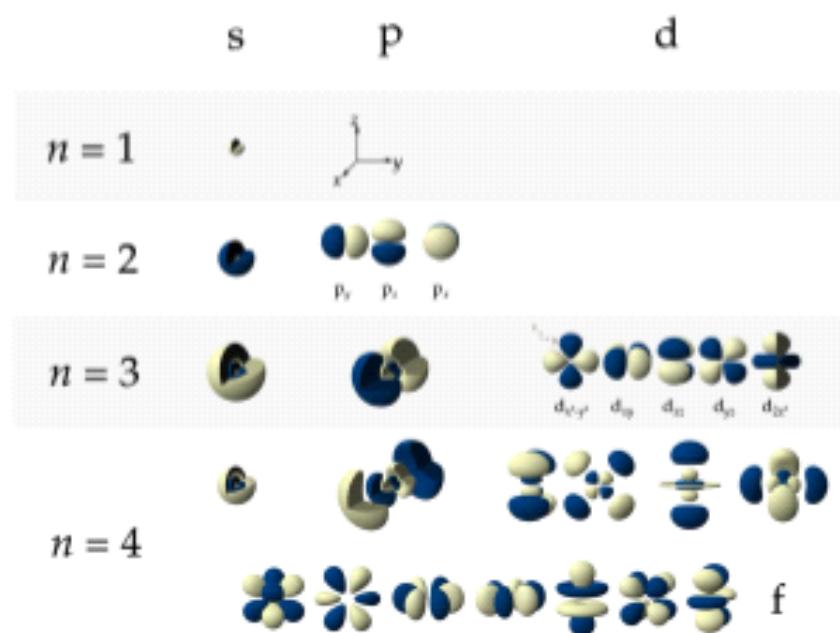


I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Hydrogène et hydrogénoides

Distribution angulaire

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$



Ce qu'il faut retenir - L'hydrogène et les hydrogénoides

- 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, azimuthal, magnétique et magnétique de spin, **pour caractériser complètement** l'électron de l'atome d'hydrogène ou d'un système hydrogénoides.
- La représentation de la partie angulaire de la fonction d'onde donne lieu aux représentations connues pour les orbitales atomiques (Fig.5)

Complexification du système :

atomes polyélectroniques

Ce qui change :

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

Énergie cinétique du noyau
 Énergie cinétique de l'électron
 Attraction électron/noyau
 Répulsion des autres électrons

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Ce qui change :

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

Énergie cinétique du noyau | Énergie cinétique de l'électron Attraction électron/noyau
 Répulsion des autres électrons

→ il n'est plus possible de résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$\text{Schrödinger : } \mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

$$\text{avec } \mathbf{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

Approximation de Born-Oppenheimer

On découpe partie électronique et partie nucléaire de la fonction d'onde

$$H = H_n + H_e \quad \text{avec } H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$H = H_n + H_e \text{ avec } H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$$

Approximation orbitalaire
(champ moyen)

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$H = H_n + H_e \text{ avec } H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$$

Approximation orbitalaire
(champ moyen)

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^Z \widehat{h}_i$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$H = H_n + H_e \text{ avec } H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$$

Approximation orbitalaire
(champ moyen)

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^Z \widehat{h}_i$$

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(e_i) \quad \text{ou} \quad \text{Slater: } \psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_i(e_i)|$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$H = H_n + H_e \text{ avec } H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$$

Approximation orbitalaire
(champ moyen)

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^Z \widehat{h}_i$$

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(e_i) \quad \text{ou} \quad \text{Slater: } \psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_i(e_i)|$$

Orbitales atomiques

$$\hat{h}_i \cdot \chi_i(e_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(e_i)$$

Équation de Schrödinger mono-électtronique

$$E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

$$\hat{h}_i \cdot \chi_i(e_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(e_i)$$

Équation de Schrödinger mono-électtronique

$$E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i$$

dépend de n et l



Définitions

Comment répartir les électrons dans ces différentes sous-couches ?

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.



Définitions

Comment répartir les électrons dans ces différentes sous-couches ?

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 ne peuvent être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques.

Définitions

Comment répartir les électrons dans ces différentes sous-couches ?

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

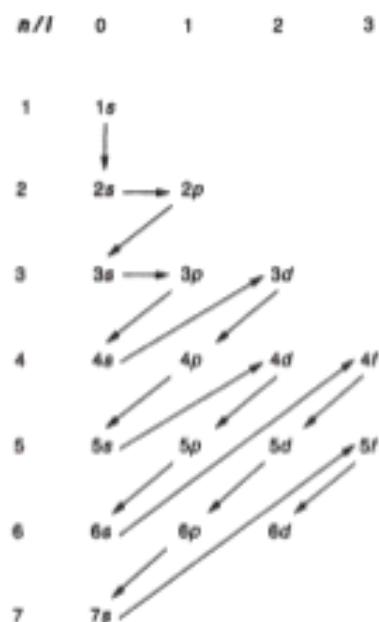
2 électrons ne peuvent être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques.

Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage se fait par ordre des $n + l$ croissants. Si plusieurs possibilités, la priorité est donnée au n croissants.

Définitions

Illustration de la règle de Klechkowski :



Définitions

Comment répartir les électrons dans ces différentes sous-couches ?

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 ne peuvent être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques.

Règle de Klechkowski

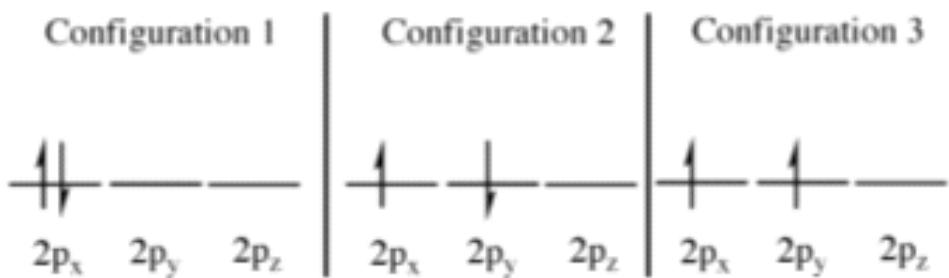
L'ordre de remplissage se fait par ordre des $n + l$ croissants. Si plusieurs possibilités, la priorité est donnée au n croissants.

Règle de Hund (ou du spin maximum)

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

Définitions

Illustration de la règle de Hund :





Définitions

Électrons de valence

Électrons des OA les plus hautes en énergie.
i.e. n le plus grand et + couche ($n-l$) non remplie.

Pour les autres, on parle d'**électrons de cœur**.

Exercice 1 : Configurations électroniques :

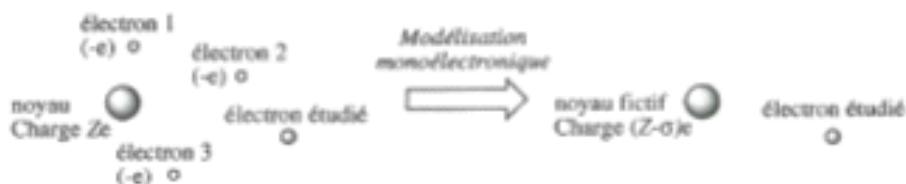
1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène, du chrome, du zirconium et du tungstène.
2. Donner le nombre d'électrons de valence de ces éléments.

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Comment évaluer l'énergie des électrons ?

Modèle de SLATER



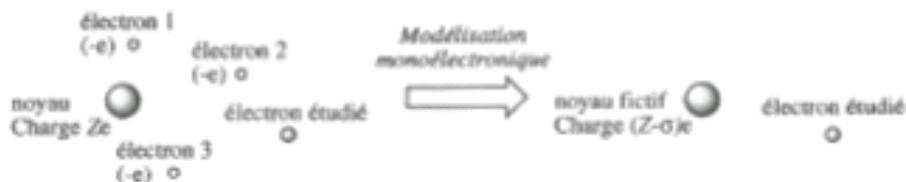
$$Z^* = Z - \sigma_i$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Comment évaluer l'énergie des électrons ?

Modèle de SLATER



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

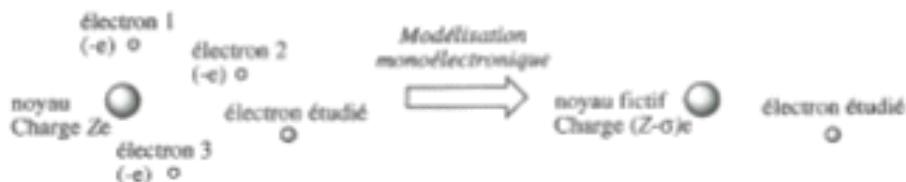
Charge effective

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Comment évaluer l'énergie des électrons ?

Modèle de SLATER



Charge effective

$Z^* = Z - \sigma_i$

Constante d'écran

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij}$$

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Comment évaluer l'énergie des électrons ?

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij}$$

		Etat de l'électron j faisant écran								
		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

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Comment évaluer l'énergie des électrons ?

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

$$n^* = n - \delta \longrightarrow \text{Défaut quantique}$$

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

Rayon d'une orbitale

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

$a_0 = 52,9 \text{ pm}$ (rayon de Bohr)

Phosphore : $\rho_{1s} = 3,6 \text{ pm}$

$\rho_{2s} = \rho_{2p} = 19,6 \text{ pm}$

$\rho_{3s} = \rho_{3p} = 99,5 \text{ pm}$

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 justifier.

Lien avec le tableau périodique

Bloc s	Bloc d														Bloc p																
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Bloc f	La	Hf	Ta	Ru	Rh	Pt	Os	Ir	Os	Ir	Pt	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir
Lu	Hf	Ta	Ru	Rh	Pt	Os	Ir	Os	Ir	Pt	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir	

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Lien avec le tableau périodique

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	7p	7d	O
i →	1	2	3 ¹	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	(prochaines)
1	H																		He
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg																	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Br	Y	Zr	Nb	Mo	Ta	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Ox	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	* Lr	Rf	Dy	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb			
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No			

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Lien avec le tableau périodique

Rayon atomique

Rayon de l'orbitale peuplée électroniquement qui est la plus diffuse
(n le plus grand)

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Lien avec le tableau périodique

Rayon atomique

Rayon de l'orbitale peuplée électroniquement qui est la plus diffuse
(n le plus grand)

Énergie de première ionisation

Énergie pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron de la couche électronique la plus externe de l'atome.

I. - II. - III. Rappels d'atomistique

Atomes polyélectroniques

Lien avec le tableau périodique

Rayon atomique

Rayon de l'orbitale peuplée électroniquement qui est la plus diffuse (n le plus grand)

Énergie de première ionisation

Énergie pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron de la couche électronique la plus externe de l'atome.

Électronégativité

Capacité d'un atome à attirer à lui les électrons, lorsqu'il est à l'intérieur d'une molécule (i.e. engage au sein d'une liaison).

Différentes échelles définies : Mulliken, Pauling, Allred-Rochow

→ Plus un atome est électronégatif, plus il attire à lui les électrons.

Colle 08/10/2024

08 October 2024 17:47

Composition de Chimie - Corrigé - 2019

30 October 2024 07:44



Compositio
n de Chim...

Proposition de corrigé – épreuve de chimie 2019

Introduction

1.

L'élément fer se trouve dans la 4^{ème} ligne et la 8^{ème} colonne de la classification périodique : sa couche de valence correspond donc au nombre quantique principal $n = 4$ et c'est le 6^{ème} élément du bloc d. La configuration électronique de l'atome de fer est donc (puisque le gaz noble qui le précède est l'argon) : [Ar] 4s² 3d⁶ avec [Ar] : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶. D'après la règle de Hund, le remplissage de la sous-couche 3d est le suivant :



2.

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.

3.

L'ion Fe²⁺ a pour configuration électronique [Ar] 3d⁶ donc 6 électrons de valence. Dans un complexe-octaédrique, l'ion Fe²⁺ forme 6 liaisons avec des atomes des ligands. Chaque atome donne 2 électrons à l'ion Fe²⁺, 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.

A - Étude de complexes colorés en solution aqueuse par spectroscopie visible.

A.1. Détermination de la constante de formation de l'ion [Fe(SCN)(H₂O)₅]²⁻.

4.

L'ion SCN⁻ possède $6 + 4 + 5 + 1 = 16$ électrons de valence, soit 8 doublets à représenter sur le schéma de Lewis :



5.

Ce ligand possède deux sites de fixation possibles : soit son site N, soit son site S ; il est donc qualifié d'ambidente.

6.

Dans $V_F = 250$ mL de solution à $C_F = 0,20$ mol.L⁻¹ il y a $V_F \cdot C_F = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de solide (Fe(NO₃)₃.9H₂O) de masse molaire $M = 403,8$ g.mol⁻¹. Il faut donc peser une masse de $403,8 \times 5,0 \cdot 10^{-2} = 20,19 \approx 20,2$ g.

Protocole : Pesar une masse de solide (Fe(NO₃)₃.9H₂O) égale à 20,2 g. L'introduira dans une fiole jaugée de 250 mL via un entonnoir à solide, sans perte (rincer la coupelle de pesée avec

un peu d'eau perméée). Ajouter de l'eau dans la fiole et agiter pour dissoudre le solide. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

7.

Définition de la grandeur absorbance A : on fait arriver sur une cuve contenant la substance absorbante une onde monochromatique d'intensité incidente I_0 ; on note I l'intensité de la lumière transmise après passage à travers la cuve.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{(grandeur positive sans dimension)}$$

8.

Loi de Beer-Lambert pour une seule substance absorbante : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

l : largeur de la cuve en cm

C : concentration de la substance absorbante (en mol.L⁻¹)

ϵ : coefficient d'absorption molaire de la substance (en mol⁻¹.L.cm⁻¹)

Cette loi n'est valable que pour des solutions très diluées (la concentration limite dépend de chaque substance étudiée), limpides et non fluorescentes.

9.

Il est nécessaire de travailler en milieu acide afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer(III) Fe(OH)₃(s), composé peu soluble dont le produit de solubilité était indiqué dans les données.

10.

Comme les deux complexes absorbent et que la loi de Beer-Lambert est additive, on a, en notant ϵ et ϵ' les coefficients d'absorption molaires de Fe(SCN)(H₂O)₅²⁺ et de Fe(H₂O)₆³⁺ :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}] + \epsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]$$

11.

Comparons les concentrations initiales en Fe(H₂O)₆³⁺ et en SCN⁻ dans chaque série :

$$\text{1}^{\text{ère}} \text{ série : } C_1 = [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0 = \frac{20,0 \times 0,20}{100} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{2}^{\text{ème}} \text{ série : } C_2 = [Fe(H_2O)_6^{3+}]_0 = \frac{4,0 \times 0,20}{100} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[SCN^-]_0 = \frac{V \times C_1}{V_{\text{tot}}} < \frac{15 \times 2,0 \cdot 10^{-3}}{100} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Fe(H₂O)₆³⁺ est donc toujours introduit en grand excès par rapport à SCN⁻ ; on peut donc considérer que dans tous les mélanges, la concentration à l'équilibre de Fe(H₂O)₆³⁺ reste à peu près égale à sa concentration initiale, donc :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}] + \epsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]$$

Si on fait le blanc avec la solution ne contenant pas SCN⁻, l'absorbance de cette solution est :

$$A_{\text{blanc}} = \epsilon' \cdot l \cdot [Fe(H_2O)_6^{3+}]$$

Donc l'absorbance affichée par le spectro pour les différents mélanges est :

$$A = A - A_{\text{blanc}} = \epsilon \cdot l \cdot [Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}]$$

Cette absorbance est proportionnelle à la concentration en Fe(SCN)(H₂O)₅²⁺.

12.

Les deux séries de mesure donnent deux droites distinctes. Cela signifie que pour un même volume V du réactif limitant SCN^- introduit, la concentration en complexe formé n'est pas la même, donc que la réaction de complexation n'est pas quantitative.

13. (*)

Ecrivons un tableau d'avancement en posant $C = \frac{V \times C_0}{V_{\text{fin}}}$:



avant :

$$\begin{array}{ccc} C_0 & C \\ \approx C_0 & C - x & x \end{array}$$

équilibre :

$$\text{A l'équilibre, } \beta = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} [\text{SCN}^-]} = \frac{xC^*}{C_0(C-x)}, \text{ soit } x = \frac{\beta C_0}{C^* + \beta C_0} \cdot C$$

$$A_i = \varepsilon \cdot f \cdot x = \varepsilon \cdot f \cdot \frac{\beta C_0}{C^* + \beta C_0} \cdot C = \varepsilon \cdot f \cdot \frac{\beta C_0}{C^* + \beta C_0} \cdot \frac{V \cdot C_0}{V_{\text{fin}}}.$$

La courbe $A_i = f(V)$ est bien une droite de pente $p_1 = \varepsilon \cdot f \cdot \frac{\beta C_0}{C^* + \beta C_0} \cdot \frac{C_0}{V_{\text{fin}}}$.

Le rapport des pentes des 2 droites est $\frac{p_2}{p_1} = \frac{C_1}{C^* + \beta C_1} \cdot \frac{C^* + \beta C_2}{C_2}$, d'où $\beta = C^* \frac{\left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right)}{\frac{C_1}{C_2}}$.

$$\text{AN : } \beta = 1 \cdot \frac{\left(\frac{0,0544}{8,0 \cdot 10^{-3}} - 1 \right)}{4,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,0544 - 0,0705}{0,0705 - 0,0544}$$

$$\boxed{\beta = 312}$$

A.2. Détermination d'un coefficient de partage

14.

L'eau est un solvant polaire, protique. L'acide salicylique est aussi une molécule polaire protique. Or les semblables dissolvent les semblables. Plus les interactions soluté-solvant sont fortes, plus la solubilité est grande. La partie apolaire due au cycle benzénique a tendance à limiter la solubilité dans l'eau. Mais les groupes -OH et -CO₂H peuvent former des liaisons hydrogènes avec l'eau. Ces interactions sont environ vingt fois plus fortes que les interactions dipôle-dipôle de Van der Waals et expliquent la légère solubilité dans l'eau.

15.



acide 2-hydroxybenzoïque



acide 4-hydroxybenzoïque

Dans le cas de l'acide 2-hydroxybenzoïque, il y a moins de liaisons H intermoléculaires possibles avec l'eau à cause de l'existence de liaisons H intramoléculaires. L'acide 4-hydroxybenzoïque développe donc un plus grand nombre de liaisons H avec l'eau : sa solubilité dans l'eau est ainsi plus grande que celle de l'acide 2-hydroxybenzoïque.

16. (*)

On mesure l'absorbance d'un mélange de 10 mL de phase aqueuse contenant L et de 2 mL de solution F : on est donc dans les mêmes conditions que celles qui ont permis de tracer la courbe d'étalonnage : $A = 410C$. Donc la concentration en L dans la phase aqueuse est :

$$[L]_{aq} = \frac{A}{410} = \frac{0,193}{410} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Soit n_0 la quantité initiale de L : $n_0 = C_0 \times V_{aq} = 1,00 \cdot 10^{-3} \times 25,0 = 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

Pour l'équilibre de partage : $L_{org} = L_{aq}$

à l'équilibre : $n = n_{org}$

À l'équilibre, $n = [L]_{aq} \times V_{aq} = 4,7 \cdot 10^{-4} \times 25,0 = 11,75 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

Par conservation de L, on a : $n_{org} = n_0 - n = 13,25 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$

$$\text{d'où } P = \frac{[L]_{aq}}{[L]_{aq} + n_{org}} = \frac{n_{org}/V_{aq}}{[L]_{aq} + n_{org}/V_{aq}} = \frac{13,25 \cdot 10^{-3}/25,0}{4,7 \cdot 10^{-4}}$$

P = 0,94

17.

$$\rho = \frac{n_{org}}{n_0} = \frac{13,25}{25,0} = 0,53 \quad \boxed{\rho = 53 \%}$$

18.

$$\text{Extraction simple : } P = \frac{(n_0 - n)/V_{aq}}{n/V_{aq}} \text{ d'où } n = n_0 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}}$$

19.

$$\text{1}^{\text{ère}} \text{ extraction : } V_{aq} \text{ devient } V_{aq}/k, \text{ donc } n_1 = n_0 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}}$$

$$\text{2}^{\text{ème}} \text{ extraction : } n_0 \text{ devient } n_1, \text{ donc } n_2 = n_1 \times \frac{1}{1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}} = n_0 \times \frac{1}{\left(1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}\right)^2}$$

$$k^{\text{ème}} \text{ extraction : par récurrence on a donc : } n_k = n_0 \times \frac{1}{\left(1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}\right)^k}$$

20.

L'extraction est d'autant plus efficace qu'il reste moins de L en phase aqueuse : il faut donc comparer n et n_k . Or pour $x > 0$ et k entier positif, $(1+x)^k > 1+kx$, donc :

$$\left(1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}\right)^k > 1 + P \frac{V_{aq}}{kV_{aq}}, \text{ d'où } n_k < n.$$

L'extraction multiple est plus efficace que l'extraction simple.

B - Étude de complexes du fer avec les ions cyanure

21.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'ion hexacyanoferrate(II).

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

22.

OA d :



23.

C et N sont sur la même ligne de la classification périodique et N est à droite de C donc N est plus électromagnétique que C.

24.

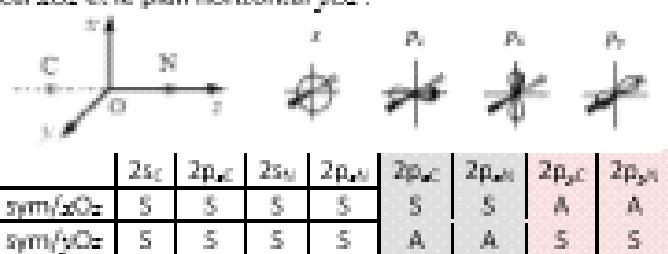
Il faut prendre en compte les OA de valence de C et N, donc les 4 OA $2s_C$, $2p_{xC}$, $2p_{zC}$, $2p_{xC}$ et les 4 OA $2s_N$, $2p_{xN}$, $2p_{yN}$, $2p_{zN}$, soit 8 OA au total.

25.

Seules des OA d'énergies proches et de recouvrement non nul peuvent interagir.

26.

Etudions les propriétés de symétrie des huit OA par rapport à deux plans de symétrie de l'ion CN^- : le plan vertical $x\text{O}z$ et le plan horizontal $y\text{O}z$:



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 :

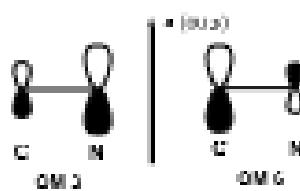
- 1 interaction à 4 orbitales : $2s_C$, $2p_{xC}$, $2s_N$, $2p_{xN}$ qui donne naissance à 4 OM σ (recouvrement axial)
- 1 première interaction à 2 orbitales : $2p_{zC}$ et $2p_{xN}$ qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral)
- 1 seconde interaction à 2 orbitales : $2p_{yC}$ et $2p_{yN}$ qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral).

27.

Les 4 OM σ sont les OM 1, 2, 5, 8. Les OM π sont les OM 3, 4, 6, 7.

L'OM 3 (ou 4) est la π_x (ou π_y) nante. 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 π_x (ou π_y) antibondante. Comme elle est plus proche en énergie de l'OA $2p_{zC}$, elle est plus développée sur le carbone (plus grosse contribution de la $2p_{zC}$).



28.

L'ion CN^- possède $4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence qui occupent les 5 OM de plus basses énergies, donc la HO est l'OM 5 et les BV les OM 6 et 7.

29.

Un ligand G 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 CN^- (OM 5) peut se recouvrir axialement avec l'OA d_z de Fe^{2+} . Afin que le recouvrement soit maximal, Fe^{2+} doit se placer sur l'axe internucléaire de CN^- (axe z) et du côté du carbone (plus gros lobe).



30.

Un ligand est π -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 π_{z^*} avec la d_{xy} et la π_{z^*} avec la d_{xz}.



31.

Dans la rétrodonation, le doublet d'électrons provenant du métal est donné à une OM antibondante de CN^- , ce qui affaiblit la liaison CN, donc augmente la longueur de cette liaison dans le complexe par rapport à l'ion libre.

B.2. Potentiométrie

32.

L'oxydant et le réducteur sont deux solutés, donc il faut un métal inert : le platine.

33.

L'état standard de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 25 °C est un état hypothétique d'une solution aqueuse dans laquelle le soluté $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ serait à la concentration standard $C^* = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans laquelle les interactions entre espèces seraient les mêmes qu'en solution infiniment diluée, à 25 °C, sous la pression standard $P^* = 1 \text{ bar}$ (état infiniment dilué extrapolé à la concentration de 1 mol.L^{-1}).

34.



$$(2) = (1) + (c2) - (c3), \text{ donc } \Delta_F G_2^{\circ} = \Delta_F G_1^{\circ} + \Delta_F G_{2,1}^{\circ} - \Delta_F G_{2,2}^{\circ}$$

$$\text{soit: } -1FE_2^{\circ} = -1FE_1^{\circ} - RT \ln \beta_1 + RT \ln \beta_2$$

$$\text{d'où: } E_2^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} (\ln \beta_2 - \ln \beta_1) = E_1^{\circ} + 0,06 (\log \beta_2 - \log \beta_1)$$

$$\text{AN : } E_2^{\circ} = 0,77 + 0,06(24 - 11) \quad \boxed{E_2^{\circ} = 0,35 \text{ V}} : E_2^{\circ} < E_1^{\circ} : \text{ la complexation des ions Fe}^{3+} \text{ et}$$

Fe²⁺ par les ions cyanure diminue le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II).

35.

Pour tracer l'allure de la courbe $\delta-E$, il faut d'abord calculer les potentiels d'équilibre des différents couples susceptibles d'intervenir :

Couple Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ :

$$E_{eq,1} = E_1^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} \right) = 0,35 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} \right) = 0,37 \text{ V}$$

$$\text{Couple K}^+(\text{aq})/\text{K}(\text{s}) : \text{K}^+(\text{aq}) + e^- = \text{K}(\text{s}) \quad E_{eq,2} = E^{\circ}(\text{K}^+ / \text{K}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{K}^+]}{C} \right)$$

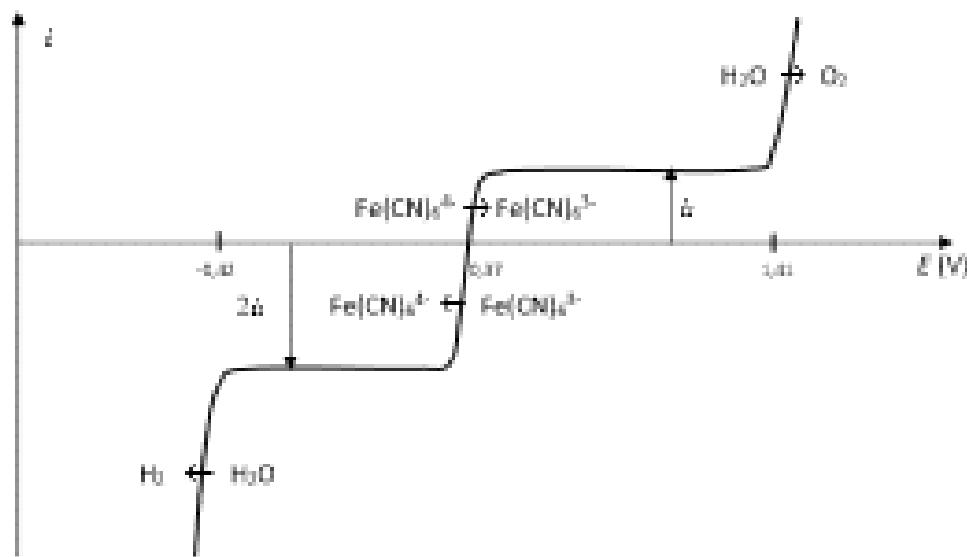
avec $[\text{K}^+] = 4 \times 5 \cdot 10^{-2} + 3 \times 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, soit $E_{eq,2} = -2,92 + 0,06 \log(5 \cdot 10^{-2}) = -0,30 \text{ V}$.

Couple H₂O/H₂ : 2H⁺(aq) + 2e⁻ = H₂(g). On assimile le potentiel d'équilibre de ce couple à son potentiel standard apparent à pH = 7 : $E_{eq,3} = 0 - 0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V}$.

Couple O₂(g)/H₂O : O₂(g) + 4H⁺(aq) + 4e⁻ = 2H₂O(l) : $E_{eq,4} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,81 \text{ V}$.

Ce système étant lent (tension seuil 0,6 V), son potentiel de décharge anodique vaut 0,81 + 0,6 = 1,41 V.

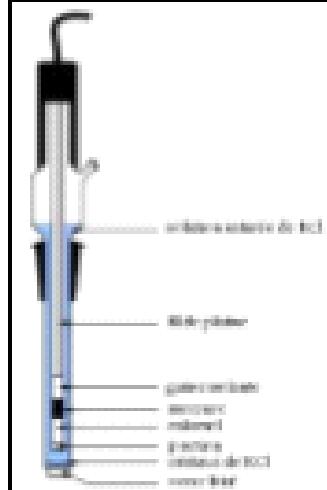
Les courants limites de diffusion pour l'oxydation de Fe(CN)₆⁴⁻ et pour la réduction de Fe(CN)₆³⁻ sont respectivement proportionnels aux concentrations respectivement de Fe(CN)₆⁴⁻ et de Fe(CN)₆³⁻. Les constantes de diffusion de ces deux ions étant identiques et la concentration de Fe(CN)₆³⁻ étant deux fois plus grande que celle de Fe(CN)₆⁴⁻, le courant limite cathodique est le double du courant limite anodique (en valeur absolue).



Etude d'un sel mixte

36.

Électrode au calomel saturée (calomel = $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$)



$$E_{\text{cal}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)/\text{Hg}(l)) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ}\right)^2}$$

La solution étant saturée en $\text{KCl}(s)$, la concentration en ions Cl^- dans l'électrode est maintenue constante, donc le potentiel de cette électrode est constant, d'où son utilisation en tant qu'électrode de référence.

37.

$$\text{On mesure } U = E_h - E_{\text{cal}} = E^\circ + 0,06 \log \left[\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} \right] - E_{\text{cal}}$$

Un seul des deux complexes est consommé par réaction avec les ions Zn^{2+} ; comme U augmente au cours du titrage, on en déduit que c'est l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui est consommé au cours de la réaction de titrage.

38.

La réaction support du titrage a une équation du type :



$$\text{A l'équivalence, on a } \frac{n_{\text{Zn}^{2+}}/z}{x} = \frac{n_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}/y}{z}, \text{ d'où } \frac{z}{x} = \frac{CV_A}{C_B V_i} = \frac{0,100 \times 9,4}{2,50 \cdot 10^{-3} \times 25,0} \approx 1,5 = \frac{3}{2}.$$

39.

Les plus petits entiers vérifiant cette relation sont $y = 3$ et $z = 2$. La charge électrique totale de l'édifice formé de 3 ions Zn^{2+} et de 2 ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ serait égale à $3 \cdot 2 - 2 \cdot 4 = -2$. Or un solide doit être électriquement neutre, d'où la nécessité d'un autre cation qui apporte 2 charges positives. Le seul autre cation présent est K^+ : il faut 2 K^+ .

La formule du solide est donc $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: $x = 2$, $y = 3$, $z = 2$.

40.

Dans une maille cubique faces centrées, il y a en propre $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (8 sommets communs à 8 mailles et 6 centres de faces communs à 2 mailles).

Les sites octaédriques sont au centre du cube (ce site appartient en propre à la maille) et au milieu des arêtes (communs à 4 mailles) : il y a donc $1 + 12 \times 1/4 = 4$ sites octaédriques par maille, donc autant que d'ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Les sites tétraédriques sont au centre de chacun des 8 cubes d'arête $a/2$ inscrit dans la maille cubique d'arête a : il y en a 8 par maille.

La formule stochiométrique du solide $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ montre qu'il y a plus d'ions Zn^{2+} que d'ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: les ions Zn^{2+} ne peuvent pas occuper les sites octaédriques.

41.

Dans une maille, il y a 4 ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 4 ions K^+ occupant les 4 sites octaédriques et 6 ions Zn^{2+} occupant les 8 sites tétraédriques. Le taux d'occupation des sites octaédriques est donc de 100% et celui des sites tétraédriques de 75%.

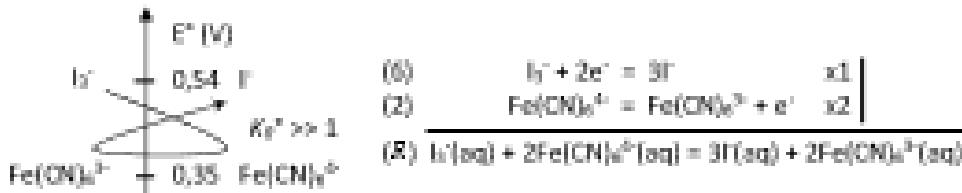
42.

Dans une maille, il y a 2 entités $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. La masse volumique du solide s'exprime donc :

$$\rho = \frac{\text{masse maille}}{\text{volume maille}} = \frac{2M_{\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2}}{N_A a^3}$$

Influence de la précipitation sur les propriétés rédox du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

43.



$(R) = 1s(6) + 2s(2)$ donc $\Delta_q G_1^{\circ} = \Delta_q G_2^{\circ} + 2\Delta_q G_3^{\circ}$, soit $-RT \ln K_2^{\circ} = -2FE_1^{\circ} + 2FE_3^{\circ}$, donc

$$\log K_2^{\circ} = \frac{2F}{RT \ln 10} (E_1^{\circ} - E_3^{\circ}) = \frac{2}{0,06} (E_1^{\circ} - E_3^{\circ}) = \frac{2}{0,06} (0,54 - 0,35) = 6,3$$

$K_2^{\circ} = 10^{6,3} \gg 10^4$ (critère arbitraire) : la réaction est quantitative.



44.

En ajoutant Zn^{2+} , il se forme un solide : c'est le sel mixte précédent $K_3Zn_2[Fe(CN)_6]_3$. L'ion I^- se reforme donc il y a oxydation de l'anion I^- . Celle-ci s'accompagne d'une réduction : ce ne peut qu'être que la fer(III) présent sous forme de complexe $Fe(CN)_6^{4-}$ qui est réduit en fer(II) sous forme du sel mixte.



45.



$$(R') = - (R) \cdot (S) \text{ donc } K_{R'}^2 = \frac{1}{K_S^2 K_R} = \frac{1}{10^{30.1} \cdot 10^{-30.4}} = 10^{20.1} \gg 10^4$$

La réaction est quantitative.

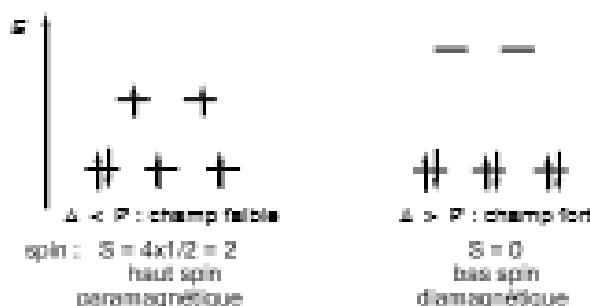
46.

La réaction étant quantitative, on a $E^\circ(Fe(CN)_6^{4-}/Fe_2Zn_3(Fe(CN)_6)_3(s)) > E^\circ(I_3^-/I^-)$. Or $E^\circ(I_3^-/I^-) > E^\circ(Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{4-})$, donc la précipitation de $Fe(CN)_6^{4-}$ augmente le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II).

C - Transition de spin

47.

Fe^{2+} : [Ar] $3d^6$. Il y a 6 électrons à placer dans le bloc d.



48.

À la température T , sous 1 bar, $\mu^{(tot)} = \mu_e^\circ + RT \ln x$ (μ_e° ne dépend que de T)

49.



$$\Pi : \quad n \qquad \qquad n_1 = n$$

$$EF : \quad n(1-x) \qquad xz \qquad n_1 = n \quad (x \text{ est la fraction molaire de HS})$$

À l'équilibre, on a $\mu_{HS} = \mu_{xz}$, soit $\mu_{HS}^\circ(T) + RT \ln(1-x) = \mu_{xz}^\circ(T) + RT \ln x$, donc

$$RT \ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \mu_{xz}^\circ(T) - \mu_{HS}^\circ(T) = \Delta_e G^\circ(T) = \Delta_e H^\circ - T \Delta_e S^\circ$$

$$\text{d'où } \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad \text{ou} \quad T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ + R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)}$$

50.

$$\text{A } T_{1/2}, x = 50\% \text{ donc } T_{1/2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{24.10^3}{80} = 300 \text{ K.}$$

51.

Formule de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$, donc K° diminue quand T diminue.

Or à l'équilibre, $K^\circ(T) = \frac{a_M}{a_N} = \frac{x}{1-x}$: fonction croissante de x .

Donc quand T diminue, x diminue : BS est majoritaire à basse température.

52.

À l'équilibre, $\mu_{2x}^e = \mu_{2x}^o$, soit :

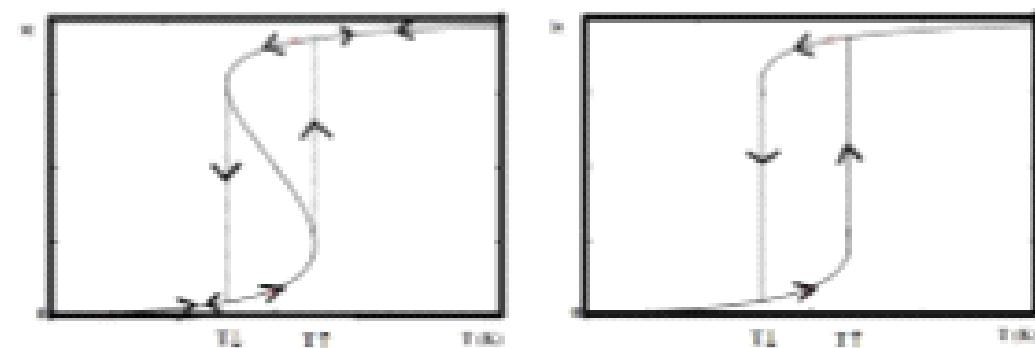
$$\mu_{2x}^e(T) + RT \ln(1-x) + yx^2 = \mu_{2x}^o(T) + RT \ln x + y(1-x)^2$$

$$RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) + y(2x-1) = \mu_{2x}^o(T) - \mu_{2x}^e(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \text{ d'où } T = \frac{\Delta_r H^\circ + y(1-2x)}{\Delta_r S^\circ + R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)}$$

53.

Pour $C > 1$, il existe pour certaines valeurs de T , au voisinage de 300 K, plusieurs valeurs de x vérifiant la condition d'équilibre précédente.

54.



On a un hystéresis.

55.

Il y a effet mémoire car pour $T \in [T_1^\downarrow, T_1^\uparrow]$, l'état du système dépend de l'état qui le précède lors de la variation de température.

Application possible : stockage de données.

56.

Relation d'Euler : $G = x\mu_{2x}^e + (1-x)\mu_{2x}^o$, donc $G_e = \frac{G}{x} = x\mu_{2x}^e + (1-x)\mu_{2x}^o$

$$G_a = x(\mu_{xx}^e(T) + RT \ln x + \gamma(1-x)^2) + (1-x)(\mu_{xx}^e(T) + RT \ln(1-x) + \gamma x^2)$$

$$G_a = x\mu_{xx}^e + (1-x)\mu_{xx}^e + RT \ln[x'(1-x)^{1-x}] + \gamma x(1-x)$$

À l'équilibre, à T et P fixes, G_a est minimale : $\left(\frac{\partial G_a}{\partial x}\right)_{T,P} = 0$.

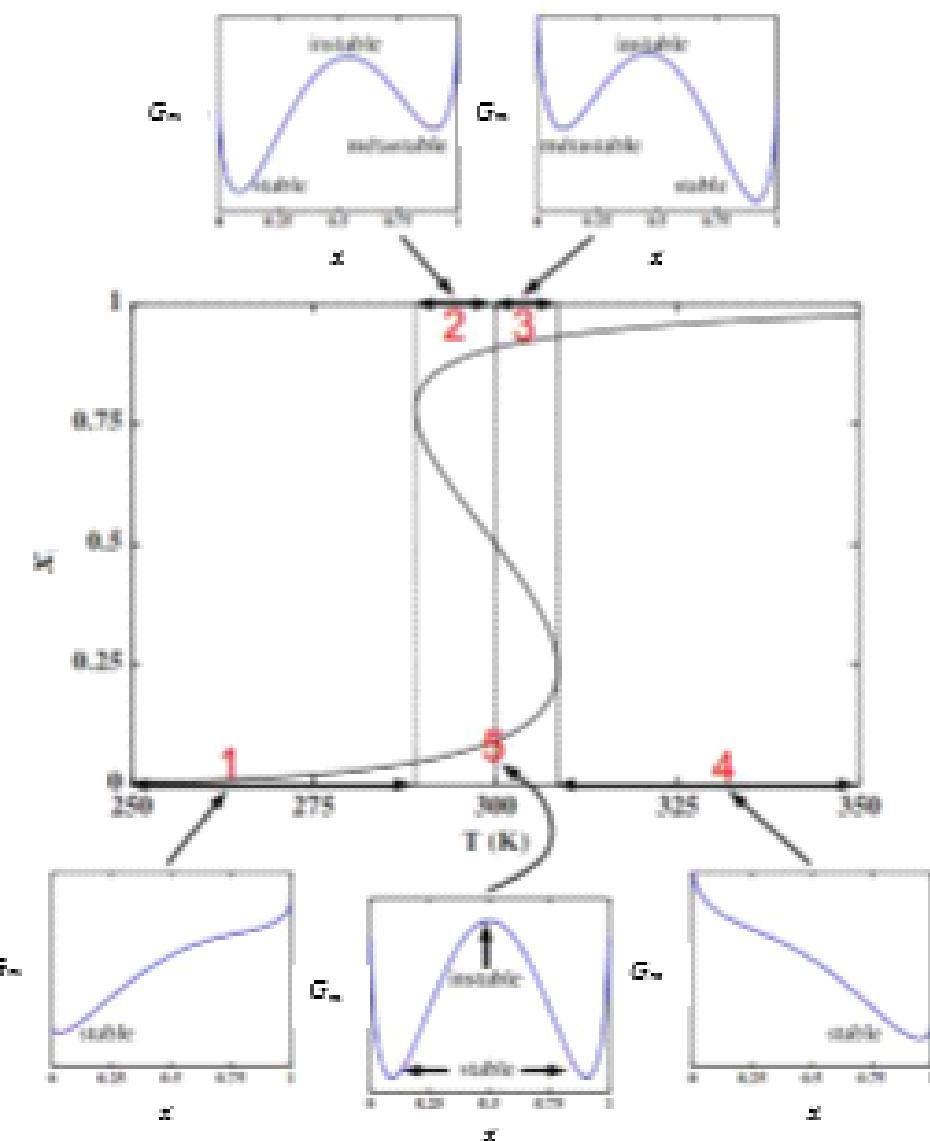
57. (*)

Les points de la courbe $x(T)$ correspondent au minimum de G_a .

À une température donnée :

- s'il n'y a qu'une valeur de x , elle correspond à un minimum de G_a : l'équilibre est stable.
- s'il y a plusieurs valeurs de x , certaines correspondent soit à un maximum de G_a (état instable), soit à un minimum absolu (état stable) ou à un minimum relatif (état métastable).

On en déduit l'allure des courbes $G_a(x)$ dans les 5 domaines de température :



D - Les complexes du fer en chimie organique

D.1. Synthèse d'un sidérophore : la danoxamine

58.

Comparons le complexe Fe(III)-danoxamine noté FeD dans lequel le fer est lié à 6 atomes d'oxygène et un complexe entre Fe^{3+} et 6 ligands oxygénés noté L : FeL_6 . Pour alléger l'écriture les charges sont omises.



Les enthalpies standard de ces deux réactions sont voisines car dans les deux cas il se forme 6 liaisons fer-oxygène et que les cycles formés dans le chélat FeD sont non tendus (cycles à 5 atomes) : $\Delta_H^\circ_a \approx \Delta_H^\circ_b$.

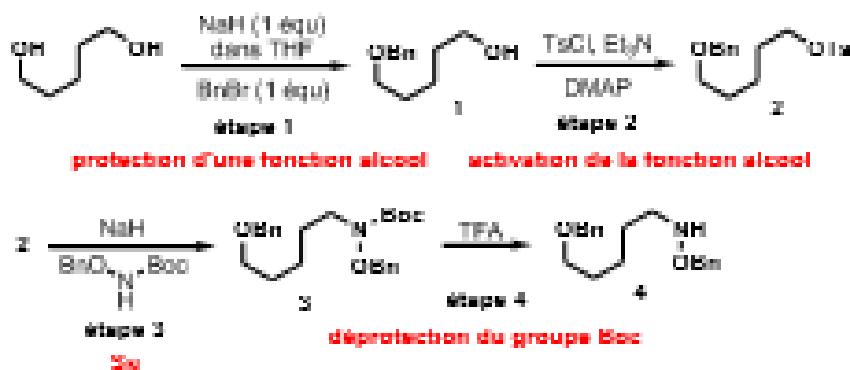
Dans (a) on passe de deux espèces à une alors que dans (b) on passe de sept espèces à une : il y a une plus grande diminution du désordre pour (b), donc $\Delta_S^\circ_b < \Delta_S^\circ_a$.

Or $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, donc $\Delta G^\circ_s(T) < \Delta G^\circ_b(T)$

et comme $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}}$, on a $K_s^\circ(T) > K_b^\circ(T)$.

La plus grande stabilité du chélate s'explique donc par un effet entropique.

59.



60.

C'est une synthèse de Williamson d'un éther-oxyde. Il y a d'abord activation nucléophile de l'alcool primaire par réaction acide-base :



puis substitution nucléophile sur Ph-CH₂-Br :

- le mécanisme S_N2 est possible puisque le site électrophile du dérivé bromé (l'atome de carbone lié au brome) est primaire donc peu encombré,
 - le mécanisme S_N1 est possible car le carbocation formé lors de la première étape de ce mécanisme (qui est l'étape cinétiquement déterminante) est stabilisé par délocalisation électronique grâce à l'effet mésomère donneur du groupe phényle,
- Or le solvant THF est polaire, aprotique et peu dissociant, donc il favorise le mécanisme S_N2 :



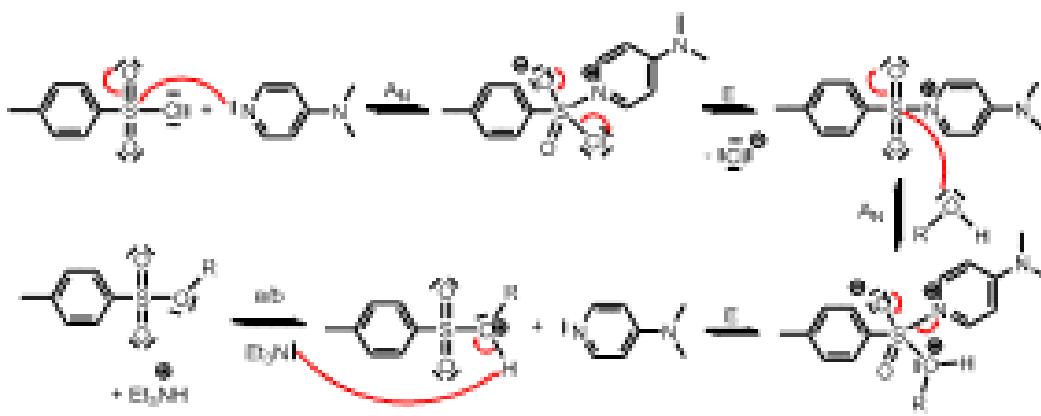
61.

L'atome d'azote le plus nucléophile du DMAP est celui qui possède un doublet libre non délocalisé, c'est-à-dire l'atome d'azote intracyclique :



La triéthylamine NEt₃ joue le rôle de base : elle empêche qu'il y ait un dégagement gazeux toxique de chlorure d'hydrogène HCl.

Mécanisme en notant l'alcool ROH :



62.

Après l'activation nucléophile du réactif par réaction acide-base :



il y a ensuite substitution nucléophile sur le tosylate 2. Cette S_N est facile car TsO^- est un très bon nucléofuge : en effet, c'est une base très faible puisque l'acide paratoluènesulfonique TsOH est un acide fort (l'ion TsO^- est stabilisé par délocalisation électronique).

63.

Comparons les deux bases conjuguées anioniques :



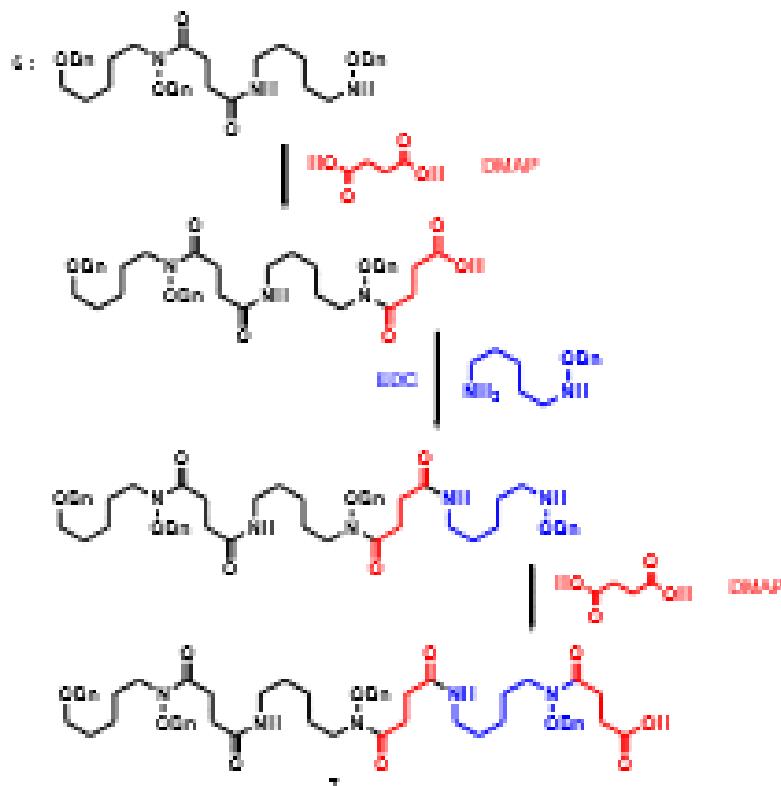
L'effet inductif attracteur (-I) du groupe CF_3 diminue la charge négative de l'oxygène donc stabilise l'anion. Or plus la base conjuguée est stabilisée, plus l'acide correspondant est fort. L'acide trifluoroacétique est donc plus fort que l'acide acétique.

64.

Il y a « amidification » par réaction entre l'acide carboxylique activé et « l'amine » :

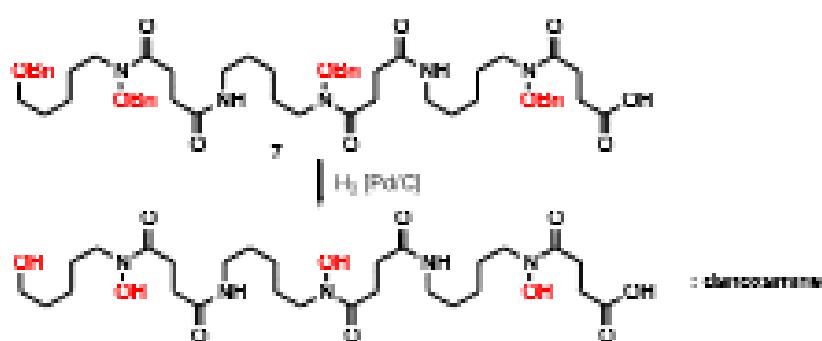


65.



66.

Il reste à déprotéger tous les groupes OBn par hydrogénolyse :



D.2. Catalyse de réactions organiques par les complexes du fer

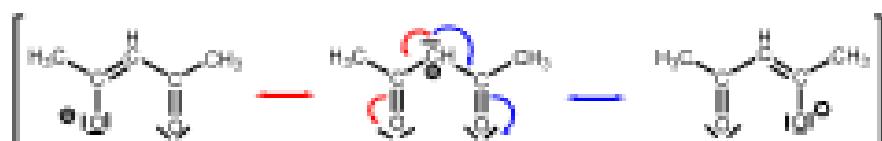
67.



La propanone possède un H acide en alpha d'une double liaison C=O. En effet, sa base conjuguée (ion énolate) est stabilisée par délocalisation électronique grâce à l'effet mésomère attracteur du groupe carbonyle (4 électrons délocalisés) :



La pentane-2,4-dione possède un H en alpha de 2 doubles liaisons C=O, qui est donc plus acide. En effet, la base conjuguée est encore plus stabilisée par l'effet $-M$ des deux groupes carbonyle (6 électrons délocalisés au lieu de 4) :



68.



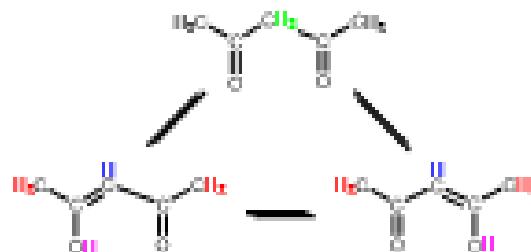
Les 6 H des 2 groupes méthyle sont équivalents et donnent un signal singulet (pas de H sur le C voisin donc pas de couplage) intégrant pour 6H.

Les 2 H du groupe CH₃ sont équivalents et donnent un signal singulet (pas de H sur le C voisin) intégrant pour 2H, ce signal est le plus déblindé car ces 2 H subissent l'effet inductif attracteur des 2 groupes carbonyles.

Le spectre RMN ¹H est donc constitué de 2 singulets d'intégration relative 3 et 1.

69. (*)

Il y a équilibre de tautomérie cétone-énolique :



À cause de l'équilibre entre les deux formes énol, les 6 H des deux groupes méthyle de l'énol sont équivalents : ils donnent un seul signal.

Rq : il n'y a aucun couplage ¹J ; tous les signaux sont des singulets.

L'énol donne 3 signaux :

H-O-C=C à 15,4 ppm, H-C=C à 5,5 ppm et 2,15 ou 1,95 ppm pour les 6H des 2 groupes CH₃.

La dicétone donne deux signaux : CH₃ en alpha des 2 C=O à 3,55 ppm et 1,95 ou 2,15 ppm pour les 6 H des 2 groupes CH₃.

L'intégration du signal associé aux 6 H des 2 groupes CH₃ de l'énol doit être 6 fois plus grande que celle du signal associé au H éthyénique de l'énol, donc c'est le signal à 1,95 ppm.

De même, le signal des 6 H des 2 groupes CH₃ de la dicétone doit avoir une surface 3 fois plus grande que celle du signal associé aux 2H du groupe CH₂, ce qui est bien cohérent avec l'intégration du signal à 2,15 ppm.

70.

Soit n_1 la quantité de dicétone (1) dans l'échantillon et n_2 la quantité d'énol (2).

La surface S_1 du signal à 3,75 ppm est proportionnelle à la quantité de protons $2n_1$.

La surface S_2 du signal à 5,5 ppm est proportionnelle à la quantité de protons $1n_2$.

$$\text{Donc } \frac{S_1}{S_2} = \frac{2n_1}{n_2}, \text{ soit } \frac{n_1}{n_2} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{2 \times 9,5}{4} = 4,75.$$

$$\%_{\text{mol}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \times 100 = \frac{n_1/n_2}{1 + n_1/n_2} \times 100, \text{ soit } \%_{\text{mol}} = 82,6\% \text{ et } \%_{\text{enol}} = 17,4\%.$$

71.

Notons Hacac la pentane-2,4-dione.



Calculons les quantités initiales :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Hacac}, \text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{m_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Hacac}, \text{CH}_3\text{COO}^-)}}{M_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Hacac}, \text{CH}_3\text{COO}^-)}} = \frac{0,500}{270,3} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, n_{\text{Hacac}} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,98 \cdot 1,0}{100,0} = 9,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Hacac}, \text{Fe}^{3+})} = \frac{m_{(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Hacac}, \text{Fe}^{3+})}}{M_{(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Hacac}, \text{Fe}^{3+})}} = \frac{1,000}{136,0} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Déterminons le réactif limitant :

$$\frac{n_{\text{Hacac}}}{3} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \frac{n_{\text{Hacac}}}{3} = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{3} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Fe^{3+} est le réactif limitant.

Si la réaction était totale, il se formerait $1,85 \cdot 10^{-3}$ mol de complexe Fe(acac)_3 de masse molaire 352,8 g.mol⁻¹, soit une masse théorique de 0,65 g.

On obtient expérimentalement 0,56 g de complexe, donc le rendement vaut : $R = \frac{0,56}{0,65} = 0,86$,

soit 86 %.

72.

Le but d'une recristallisation est de purifier un solide.

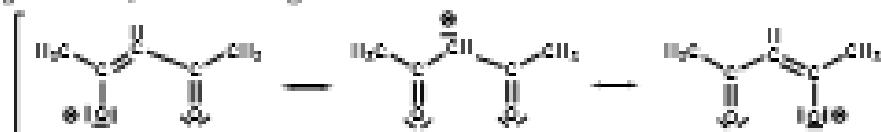
Son principe est fondé sur la différence de solubilité à chaud et à froid du solide d'intérêt et de ses impuretés dans un solvant bien choisi.

Le solvant (ici le propan-2-ol) doit vérifier les conditions suivantes :

- $\text{Fe(acac)}_3(s)$ doit y être très soluble à chaud (à ébullition du solvant) et très peu soluble à froid,
- les impuretés doivent y être très solubles à chaud et à froid.

73.

Fe(acac)_3 est octaédrique donc il y a 6 liaisons entre le fer et les atomes des ligands. Comme il y a 3 ligands acac, ce sont des ligands bidentés :



Les deux atomes qui se lient au fer sont les deux oxygènes :



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 électromagnétique que Mg , donc le complexe $[\text{Mg}-\text{Fe}-\text{MgX}]$ est formé de 2 MgX^+ et de Fe^{2+} : le degré d'oxydation (DO) du fer dans ce complexe est -II (très inhabituel !).

Le complexe $\text{Ar}-\text{Fe}-\text{MgX}$ est formé de Ar^+ , MgX^+ donc de Fe^0 : DO(Fe) = 0



77.

(b) est une addition oxydante et (c) est une délimination réductrice.



Composition de Chim...

Proposition de corrigé de la composition de chimie 2020

Introduction : la molécule d'hydrazine

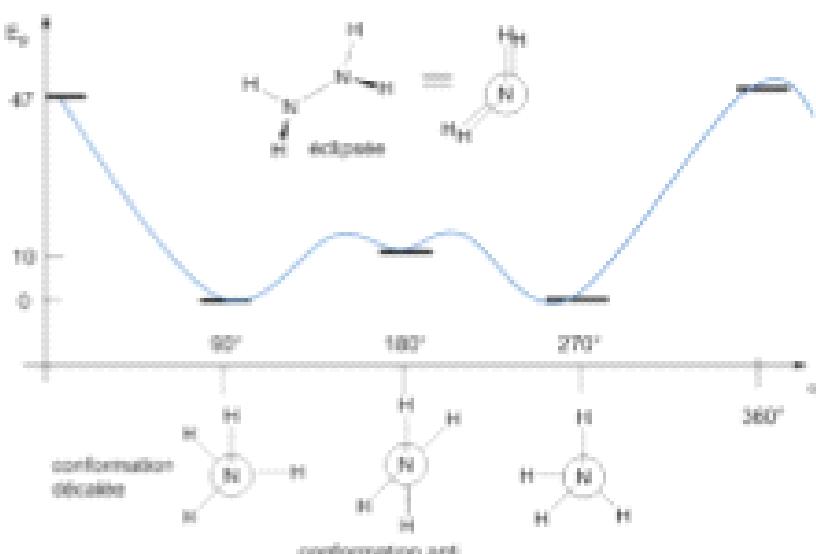
1. L'azote possédant 5 électrons de valence et l'hydrogène 1 seul, 7 paires de valence sont à représenter dans la structure de Lewis :



L'azote étant l'élément suivant le carbone dans la classification périodique, on peut anticiper une longueur de liaison N-N voisine de celle de la simple liaison C-C à savoir proche de 1,5 Å ou 1,5 10^{-10} m.

2. Dans le modèle de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, l'environnement autour de l'atome d'azote est de type AX_3E_1 . Le polyèdre de coordination dans lequel s'inscrivent les atomes liés à l'atome d'azote est le tétraèdre. L'angle mesuré de 108° est inférieur à 109,5° (valeur attendue pour un tétraèdre régulier) en raison de la présence d'une paire non liante, plus répulsive qu'une paire liante.

3.



).

A/ Synthèse et purification de l'hydrazine

4.



5. En établissant un tableau d'avancement prenant en compte le rapport moléaire des quantités de réactifs utilisés, on écrit :



1 30

1-4 30-28 4

Le rendement est de 60% ($\text{rdt} = \frac{\text{q}}{\text{p}} \times 100$) et le réactif limitant est l'ion hypochlorite donc $\text{q} = 0,60 \text{ mol}$

$$\text{EMR} = (0,6 \times \text{M}_{\text{N}_2\text{H}_4}) / (1 \times \text{M}_{\text{ClO}} + 30 \times \text{M}_{\text{NH}_3})$$

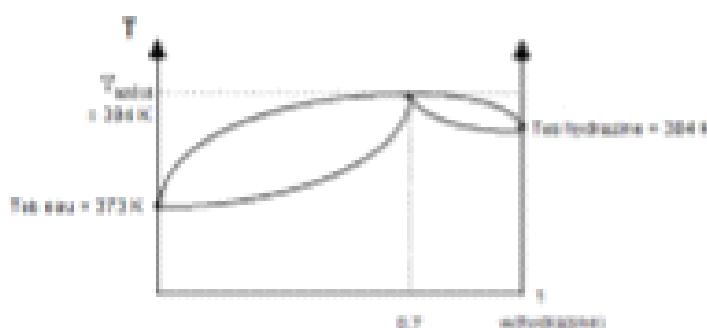
$$\text{EMR} = (0,6 \times 32,0) / (74,5 + 30 \times 17,0) = 0,033$$

Valeur très faible d'où l'intérêt de recycler l'ammoniac lors de cette synthèse.

- 6.

L'hydrazine et l'eau sont deux molécules polaires et pratiques. Elles possèdent des caractéristiques proches. La molécule d'hydrazine comme l'eau peut gêner des liaisons hydrogènes (les éléments oxygène et azote sont suffisamment électro-négatifs pour que les liaisons N-H et O-H soient polarisées). L'établissement de liaisons H intermoléculaires entre ces deux espèces est à l'origine de leur miscibilité en toutes proportions.

- 7.



- 8.

La température d'ébullition de l'azototrope est supérieure à celle de l'eau et de l'hydrazine. Ainsi le produit obtenu en tête de colonne sera un corps pur dont la nature dépend de la fraction molaire en hydrazine du mélange à distiller et le résidu de la distillation sera le mélange azototrope. Ici la composition molaire en hydrazine du mélange issue de la synthèse est largement inférieure à celle de l'azototrope donc la distillation permettra de séparer l'eau du mélange azototrope mais ne permettra pas d'obtenir d'hydrazine anhydre.

- 9.

Il s'agit d'un composé défini de formule $(\text{N}_2\text{H}_4)_p(\text{H}_2\text{O})_q$.

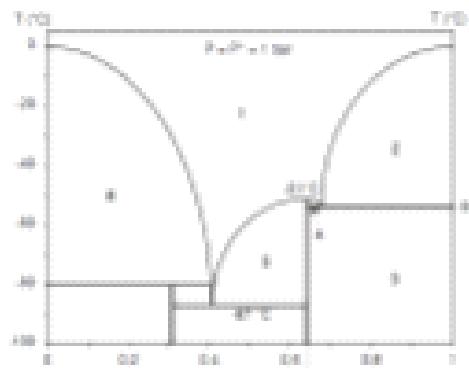
On détermine les valeurs de p et q à l'aide de la valeur de la fraction molaire :

$$32p / (32p + 18q) = 0,64$$

$$q/p = (32/18) \times (1/0,64 - 1) = 1$$

La formule du composé défini est $(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{H}_2\text{O})$

10.



Domaine 1 : une seule phase liquide constituée de $\text{N}_2\text{H}_{4(1)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(1)}$

Domaine 2 : deux phases : une phase liquide constituée de $\text{N}_2\text{H}_{4(1)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(1)}$ et une phase solide constituée de $\text{N}_2\text{H}_{4(s)}$

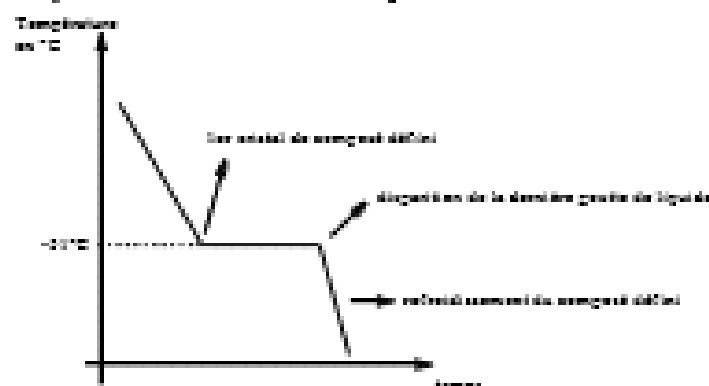
Domaine 3 : deux phases solides, l'une constituée $\text{N}_2\text{H}_{4(s)}$ et l'autre contenant le composé défini de fraction molaire en hydrazine égale à 0,64 ($(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})$)

Domaine 4 et domaine 5 : deux phases, l'une liquide constituée de $\text{N}_2\text{H}_{4(1)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(1)}$ et l'autre solide constituée du composé défini.

Domaine 6 : deux phases, l'une liquide constituée de $\text{N}_2\text{H}_{4(1)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(1)}$ et l'autre solide constituée de $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

11.

Le mélange équimolaire d'hydrazine et d'eau a la composition du composé défini. La température de solidification est égale à -51°C .



Le seul domaine où coexistent deux phases correspond au galbe horizontal de la courbe pour lequel on a coexistence de la phase liquide (eau + hydrazine) et d'une phase solide constituée du composé défini (CD)

Les paramètres intensifs sont : p , T , $x_{\text{N}_2\text{H}_4}$, $x_{\text{H}_2\text{O}}$

Relation entre les paramètres :

À l'intérieur de la phase liquide : $x_{\text{N}_2\text{H}_4} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

Conditions d'équilibre correspondant au changement d'état du composé défini :



Relation particulière entre les compositions des phases:



$$\text{EI :} \quad n \quad 0 \quad 0$$

$$\text{équ :} \quad n - k \quad k \quad k$$

$$\text{donc } x_{N_2H_4} = x_{H_2O}$$

Variance $v = 4 - 3 - 1$; la pression est fixée (1 bar) donc le nombre de degrés de liberté est égal à 0 \Rightarrow La température ne peut varier dans le domaine correspondant à la cristallisation du composé défilé.

B/ Décomposition de l'hydrazine

B.1 L'hydrazine comme monogel dans l'aérospatial

11.

La réaction de formation d'un constituant physique-chimique est la réaction qui à partir des éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à T ($P^* = 1$ bar) conduit à l'espèce chimique avec un nombre stochiométrique égal à +1.

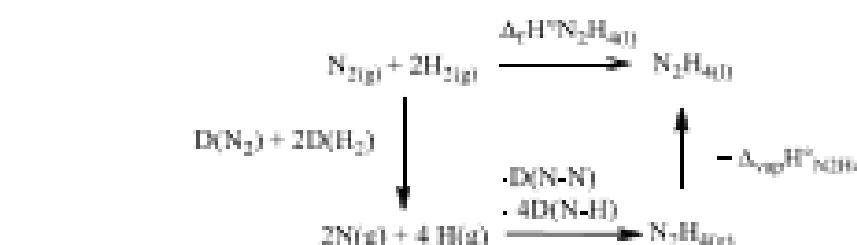
13.

L'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ_{N_2H_4} + 2\Delta_f H^\circ_{H_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{N_2H_4(l)} \text{ avec } \Delta_f H^\circ_{N_2H_4(l)} = \Delta_f H^\circ_{N_2H_4(g)} = 0$$

$$\text{donc } \Delta_f H^\circ = -\Delta_f H^\circ_{N_2H_4(g)}$$

Les données fournies nous permettent de calculer $\Delta_f H^\circ_{N_2H_4(g)}$ en utilisant le fait que l'enthalpie est une fonction d'état.



$$\Delta_f H^\circ_{N_2H_4(g)} = D(N_2) + 2 D(H_2) - D(N-N) - 4D(N-H) - \Delta_{vap} H^\circ_{N_2H_4}$$

$$A.N \Delta_f H^\circ_{N_2H_4(g)} = 947 + 2 \times 436 - 164 - 4 \times 390 - 44,7 = 50,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Et } \Delta_f H^\circ = -50,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le signe est cohérent, la réaction est exothermique comme attendu pour une réaction utilisée pour le fonctionnement d'un moteur.

14.

$$\Delta_f S^\circ = S^\circ_{N_2H_4(g)} + 2S^\circ_{H_2(g)} - S^\circ_{N_2H_4(l)}$$

$$\Delta_f S^\circ = 191,6 + 2 \times 130,7 - 121,5 = +331,5 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$$

Au cours de la réaction, la transformation d'une mole à l'état liquide génère 3 moles à l'état gazeux. Le signe est donc cohérent avec une forte augmentation du désordre microscopique lié à la transformation chimique générant des espèces à l'état gazeux.

15.

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$$

$$A.N. \Delta_f G^\circ = -50,6 - 293 \times 0,331,5 = -149,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

16.

En toute rigueur, c'est la valeur de $\Delta_f G$ ($= \Delta_f G^\circ + RT\ln Q_\infty$) qui nous renseigne sur la stabilité de l'hydrazine dans des conditions données. Cependant, la valeur de $\Delta_f G^\circ$ étant fortement négative à 293 K, et négative quelle que soit la valeur de T, on peut affirmer que le composé est thermodynamiquement instable dans les conditions usuelles (il faudrait que l'hydrazine soit stockée sous une pression de diazote ou et de dihydrogène extrêmement élevé pour que le signe de $\Delta_f G$ soit positif). Cependant le fait qu'elle puisse être stockée sur une période assez longue montre qu'elle est cinétiquement stable. L'hydrazine est donc métastable.

17.

La constante d'équilibre est calculée par la relation : $\Delta_f G^\circ = -RT\ln K^\circ$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_f G^\circ / RT)$$

$$A.N K^\circ = 1,6 \cdot 10^{22}$$

18.

Etant donné la valeur de K° , la réaction de décomposition catalytique est quantitative.

La quantité d'énergie libérée par la réaction est : $Q = n_{N_2H_4} \times |\Delta_f H^\circ|$

$$n_{N_2H_4} = \frac{Q}{|\Delta_f H^\circ|} \quad \text{avec } n_{N_2H_4} = \rho_{N_2H_4} V_{N_2H_4} / M_{N_2H_4}$$

$$V_{N_2H_4} = \frac{Q}{|\Delta_f H^\circ|} \frac{\mu(N_2H_4)}{\mu(H_2O)} \quad A.N \quad V_{N_2H_4} = 64 \text{ L} \quad (\rho_{N_2H_4} = 1000 \text{ g.L}^{-1} \text{ et, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, } \Delta_f H^\circ = -50,3 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

B.1 Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

19.

La connaissance de la vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique permet de prédire la durée nécessaire à cette transformation dans des conditions données (aspect macroscopique). Les études cinétiques donnent également des informations sur les mécanismes de la transformation au niveau microscopique.

20.

La vitesse de la réaction est définie par $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[MH]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[O_2]}{dt}$

21. $\alpha MH + \beta O_2 \rightarrow \text{produits}$

$$t_0 [MH]_0 = [O_2]_0$$

$$t [MH]_0 \cdot \alpha \frac{1}{\alpha} = [O_2]_0 \cdot \beta \frac{1}{\beta}$$

$$\text{Ainsi } [MH] = [MH]_0 \cdot \alpha \frac{1}{\alpha} \text{ et } [O_2] = [O_2]_0 \cdot \beta \frac{1}{\beta}$$

$$[O_2] - [O_2]_0 = \beta / \alpha \approx ([MH]_0 - [MH])$$

Temps(min)	0	40	130	445	1540
[MH] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	7,04	6,96	6,78	6,36	5,74
[O ₂] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	3,25	3,08	2,71	1,95	0,31
[MH] ₀ - [MH] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	0,00	0,08	0,26	0,68	1,30
[O ₂] ₀ - [O ₂] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	0,00	0,17	0,54	1,32	2,64

L'évolution constative des variations de concentration $\Delta[\text{O}_2] = f(\Delta[\text{MH}])$ est modélisée par une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999. La pente de cette droite égale à 2,01 donne la valeur du rapport β/α . On peut donc conclure que $\alpha = 1$ et $\beta = 2$.

12.

$$v = k[\text{MH}]^{\alpha}[\text{O}_2]^{\beta}$$

13.

La concentration d'une espèce active est maintenue pratiquement constante au cours de la réaction en travaillant par exemple avec un grand excès de ce réactif. Dans ce cas, bien que la concentration de cette espèce intervienne dans la loi de vitesse, elle peut être regroupée avec la constante de vitesse k . La loi de vitesse se simplifie ainsi en utilisant une constante de vitesse apparente k' . On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

14.

MH étant en grand excès par rapport à O₂, on peut considérer sa concentration quasiment constante et la loi de vitesse s'écrit :

$$v_0 = k'[\text{O}_2]^q \quad \text{avec } k' = k[\text{MH}]^{\alpha}$$

$$\ln v_0 = \ln k' + q \ln [\text{O}_2]$$

La pente de la droite modélisant la variation de $\ln v_0 = f(\ln [\text{O}_2])$ donne la valeur de q .

Avec les valeurs expérimentales, on obtient une droite (coefficient R² = 0,993) de pente égale à 1,00.

15.

Pour une réaction d'ordre 1,

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k'[\text{O}_2]^q \Leftrightarrow -\frac{d[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] dt} = 2k' dt$$

Le temps de demi-réaction correspond à $[\text{O}_2]_{1/2} = \frac{1}{2} [\text{O}_2]_0$

$$\text{Par intégration, on obtient } t_{1/2} = \ln 2 / 2k'$$

Le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale en dioxygène dans le cas d'une réaction d'ordre 1 contrairement aux cas des réactions d'ordre 0 ($t_{1/2} = [\text{O}_2]/4k$) ou 2 ($t_{1/2} = 1/([\text{O}_2] \cdot 2k')$).

Les données expérimentales, en tenant compte des incertitudes expérimentales, montrent en évidence un temps de demi-réaction indépendant de [O₂]. On en déduit que l'ordre constant par rapport à O₂ est également égal à 1.

16.

La constante de vitesse k peut se calculer, à l'aide la relation établie précédemment avec $k' = k[\text{MH}]^{\alpha}$ (l'ordre partiel par rapport à MH étant 1)

$$k = k' \alpha / (2 \times t_{1/2} \times [\text{MH}]^{\alpha})$$

A.N. en prenant pour $t_{1/2}$ la moyenne des 4 valeurs égale à 62,5 min.

$$k = 1,11 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Rq : attention le tableau donne la valeur de la concentration en MH multipliée par 1000. On a donc $[MH]_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

27.

La relation d'Arrhenius donne $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ où A est le facteur préexponentiel et E_a l'énergie molaire d'activation.

$$\ln k_{112}/k_{200} = - (1/313 - 1/298)(E_a/R) \Rightarrow E_a = (R \ln k_{112}/k_{200})/(1/298 - 1/313).$$

$$A.N : E_a = 44,4 \text{ kJ/mol}^{\circ}$$

28.

L'ordre partial par rapport au dioxygène est différent du nombre stoichiométrique relatif à ce composé. La molécularité de cet acte est différente de son ordre global, il ne constitue donc pas un acte élémentaire.

29.

$$d[O_2]/dt = - k_1[MH][O_2] - k_2[Y][O_2]$$

En appliquant l'AES aux espèces X et Y, on peut écrire :

$$d[X]/dt = k_1[MH][O_2] - k_2[X] = 0$$

$$d[Y]/dt = k_2[X] - k_3[Y][O_2] = 0$$

On en déduit que $k_3[Y][O_2] = k_1[MH][O_2]$

$$\text{Donc } d[O_2]/dt = - 2k_1[MH][O_2] \text{ ou } -d[O_2]/dt = + 2k_1[MH][O_2]$$

C/ Propriétés réductrices de l'hydrazine

30.

A partir de l'écriture du schéma de Lewis, on attribue les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronegatif. L'azote étant plus électronegatif que l'hydrogène, on attribue les deux électrons à l'atome d'azote et pour la liaison N-N, on considère une répartition égale des deux électrons entre les deux atomes d'azote. L'atome d'azote se voit donc attribuer 4 électrons pour les deux liaisons N-H, 1 électron pour la liaison N-N et deux électrons pour la paire électronique non liante qu'il porte ce qui donne un total de 7 électrons. Ainsi l'atome d'azote a une charge formelle de -1 (azote : 5 électrons de valence) qui est égale à son nombre d'oxydation - II (traditionnellement écrit en chiffres romains).

31.

L'azote possède 5 électrons de valence (structure électronique $1s^2 2s^2 2p^3$). Au maximum son nombre d'oxydation est égal à +V (comme dans l'ion nitrate NO_3^-). Pour atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche, l'azote doit acquérir 3 électrons, d'où un nombre d'oxydation minimal de -III (comme dans l'ammoniac NH_3).

32.

La zone A correspond à l'espèce incorporant l'élément azote sous sa forme la plus oxydée ici N₂. La zone B correspond au domaine de prédominance de la forme acide de l'espèce réduite $N_2H_4^+$ et la zone C correspond au domaine de prédominance de N₂H₅⁻.

33.

Le segment vertical séparant la zone B de la zone C correspond au pH pour lequel l'égalité $[N_2H_4] = [N_2H_5^+]$ est vérifiée. Dans cette situation, on a : $pH = pK_a(N_2H_5^+/N_2H_4)$. Soit $pK_a(N_2H_5^+/N_2H_4) \approx 7,9$.

34.

Pour la frontière A/B, on s'intéresse au couple $N_2/N_2H_5^+$



$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^*(N_2/N_2H_5^+) + (0,06/4)\log(P_{co}/[H^+]^2e^*/P^*[N_2H_5^+](e^*)^2)$$

avec $P_{co} = P^* = 1\text{ bar}$ et $e^* = 1\text{ mol/L}$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^*(N_2/N_2H_5^+) - (0,06/4)\log([N_2H_5^+]) - (0,06 \times 5/4)\text{pH}$$

La pente de la frontière est donc égale à $-0,075\text{ V}$

35.

Le potentiel à pH = 0 du couple $N_2/N_2H_5^+$ est égal à $-0,20\text{ V}$

$$\text{A pH} = 0, \text{ on a : } E(N_2/N_2H_5^+) = E^*(N_2/N_2H_5^+) - (0,06/4)\log([N_2H_5^+])$$

$$A.N : -0,20 = -0,23 - (0,06/4)\log([N_2H_5^+])$$

$$\log([N_2H_5^+]) = -1 \text{ donc } [N_2H_5^+] = 10^{-1}\text{ mol/L}$$

La concentration peise pour les espèces dissoutes est donc prise égale à 10^{-2} mol/L .

36.

La solubilité d'un gaz dans l'eau est la quantité de matière maximale de ce gaz que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau.



avec $P_{co} = 0,2\text{ bar}$ (étant devant la composition de l'atmosphère) et $[O_2] = 8,25 \cdot 10^{-3} / 32\text{ mol/L}$

$$A.N K^* = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

37.



$$E(O_{2(aq)}/H_2O) = E^*(O_{2(aq)}/H_2O) + (0,06/4)\log(P_{co}/[H^+]^4/e^*(e^*)^4)$$



$$E(O_{2(g)}/H_2O) = E^*(O_{2(g)}/H_2O) + (0,06/4)\log([O_2]/[H^+]^4/e^*(e^*)^4)$$

Lorsque l'équilibre $O_{2(aq)} \rightleftharpoons O_{2(g)}$ est établi, on peut écrire

$$E^*(O_{2(aq)}/H_2O) + (0,06/4)\log(P_{co}/[H^+]^4/e^*(e^*)) = E^*(O_{2(g)}/H_2O) + (0,06/4)\log([O_2]/[H^+]^4/e^*(e^*))$$

avec $P^* = 1\text{ bar}$ et $e^* = 1\text{ mol/L}$

$$E^*(O_{2(aq)}/H_2O) - E^*(O_{2(g)}/H_2O) = (0,06/4)\log([O_2]/[H^+]^4/P_{co}/[H^+]^4)$$

$$E^*(O_{2(aq)}/H_2O) - E^*(O_{2(g)}/H_2O) = (0,06/4)\log K$$

$$E^*(O_{2(aq)}/H_2O) - E^*(O_{2(g)}/H_2O) = (0,06/4)\log K$$

$$A.N : K^* = 1,3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow E^*(O_{2(aq)}/H_2O) = 1,27\text{ V}$$

38.

Quelque soit le pH, on a $E(O_{2(g)}/H_2O) > E(N_2/N_2H_5^+)$ (ou $E(N_2/N_2H_4)$) (voir figure 2). Les domaines correspondent aux espèces $O_{2(g)}$ et N_2H_4 (ou $N_2H_5^+$) sont disjoints. L'hydrazine est donc, d'un point de vue thermodynamique, un agent de désoxygénéation pertinent.

39.

Adhésent, imperméable, compact, non poreux, recouvrant.

40.

Pour le couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$, la demi-équation s'écrit : $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
et le potentiel d'équilibre par rapport à l'ESR vaut :

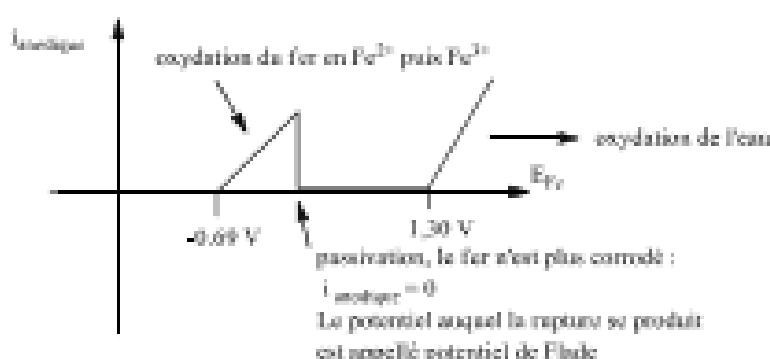
$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0,064) \log(P_{\text{O}_2}/P^\circ)(c^\circ)^4$$

On prend $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, la correction en prenant $P_{\text{O}_2} \approx 0,1 \text{ bar}$ est négligeable ($0,01 \text{ V}$).

$$E_{\text{eq}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,03 \text{ V}$$

Ce système est lent sur électrode de fer. Il faut donc tenir compte de la surtension anodique seuil, valeur supplémentaire que l'on doit donner au potentiel pour observer courant et de la nature de l'électrode de référence (ECS)

$$E_{\text{ra}} = E_{\text{eq}} + \eta_s = 1,03 + 0,25 + 0,5 = 1,80 \text{ V}$$



41.

Les sites octaédriques sont positionnés au centre et au milieu des arêtes de la maille. Le rayon maximum d'un cation instable dans ces cavités est $r_{\text{max}} = a/2 - r_{\text{Fe}^{2+}}$.

Les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille et les 3 atomes placés au centre des faces passant par ce sommet.

Le rayon maximum d'un cation instable dans ces cavités est $r_{\text{max}} = a\sqrt{3}/4 - r_{\text{Fe}^{2+}}$.

42.

Pour une maille cfc, la population est égale à 4 (3 atomes sur les sommets appartenant à 3 mailles et 6 atomes au centre des faces partagées entre deux mailles).

Une maille cfc présente 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques.

Dans la magnétite, pour 4 anions oxydes, il y a 1 cation Fe^{3+} et 2 cations Fe^{2+} . Les 8 sites tétraédriques ne sont donc occupés que par un seul ion Fe^{3+} (proportion occupée égale à 0,125) et les 4 sites octaédriques sont occupés par un 1 cation Fe^{3+} et 1 cation Fe^{2+} (proportion occupée égale à 0,5).

43.

La masse volumique (ρ) est définie comme le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille sur le volume de la maille :

$$\rho = (4M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{O}})/(N_A \times a^3) = 5,19 \cdot 10^3 \text{ g.cm}^{-3} \text{ ou } 5,19 \text{ kg.L}^{-1}$$

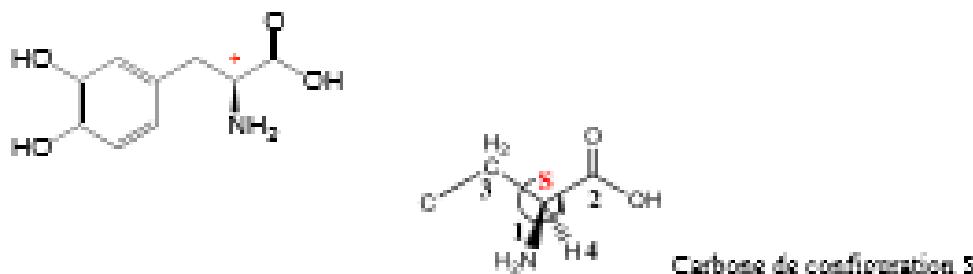
D/ Utilisation de l'hydrazine en synthèse organique

Synthèse de la carbidopa

44.

La L-DOPA possède une fonction amine et une fonction acide carboxylique portées par le même atome de carbone, le carbone en alphas (Co_α) du groupe carboxyle. C'est donc un acide α -aminé.

45.



46.

La notation (+) ou (-) se réfère à l'activité optique d'une molécule chirale levogyre ou dextrogyre respectivement. La notation (±) signifie que l'on a un mélange racémique. Ce mélange n'a donc pas d'activité optique.

47.



Calcul des masses molaires:

$$\begin{array}{ll} \text{Produit A (C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{)} M_a = 180,0 \text{ g.mol}^{-1} & \text{KCN: } M_{\text{mex}} = 65,1 \text{ g.mol}^{-1} \\ \text{N}_2\text{H}_4: M_{\text{mex}} = 32,0 \text{ g.mol}^{-1} & \text{Produit B (C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{)} M_a = 221,0 \text{ g.mol}^{-1} \end{array}$$

$$E_a = 221/(65,1+32,0+180) = 0,79 \text{ soit } 79 \%$$

Même si le rendement de cette réaction atteint 100%, on générera 21% de déchets en masse.

48.

Réaction d'hydrogénéation d'un alcène ou la synthèse de l'ammoniac. De façon générale les réactions d'addition présentent une valeur de E_a égale à 1.

49.

D'après la formule brute théorique on attend :

$$\% \text{C} = 100 \times 12 \times 11/221 = 59,7\% ; \text{ pour Si: } 6,3\% \text{ et pour N: } 19,0\% ;$$

L'analyse élémentaire est en accord avec celle attendue pour le produit B.

50.

$$n_A = 1,66 \text{ mol} ; n_{\text{mex}} = 1,63 \text{ mol} ; n_{\text{excess}} = (0,61 \times 1,029 \times 291)/32 = 5,73 \text{ mol}$$

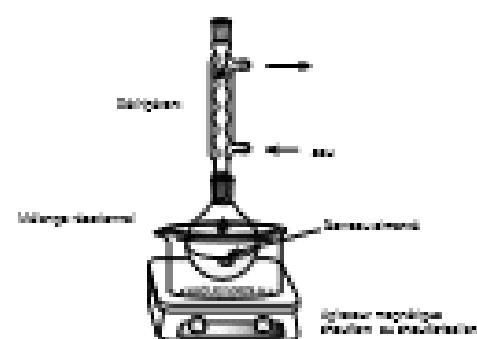
Le réactif limitant est le composé A (la comparaison des quantités de matière introduites le justifie puisque les nombres stoechiométriques sont égaux à 1).

$$n_B = 1,63 \text{ mol soit un rendement } (100 \times n_B/n_A) \eta = 62\%$$

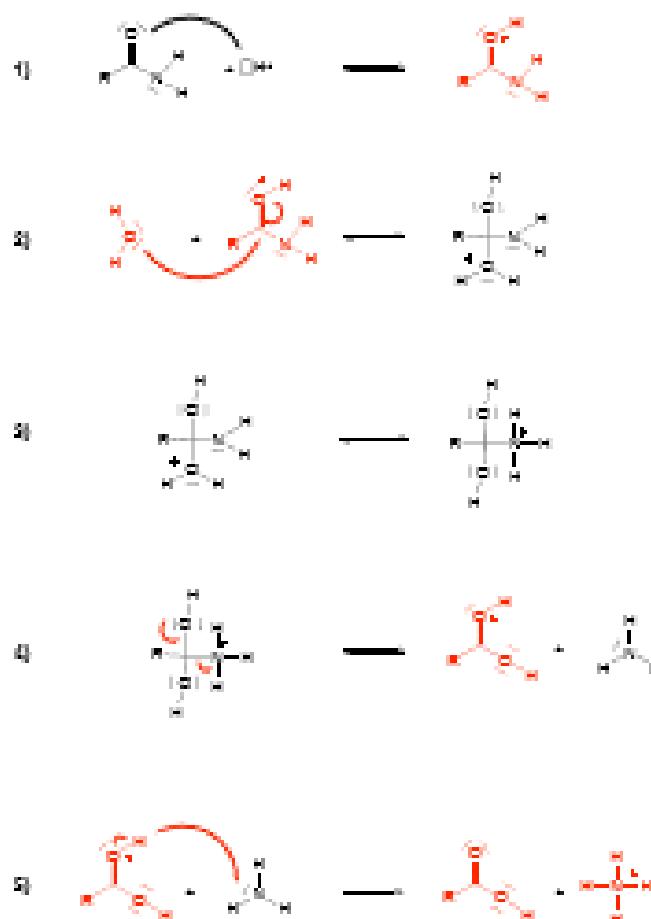
51.

La transformation engendre la disparition de la liaison C=O de la fonction aldéhyde qui génère une forte absorption en IR vers 1700 cm^{-1} . De plus, le produit obtenu incorpore une liaison C≡N (identifiable en IR vers 2200 cm^{-1}).

52.



53.



54.

La dernière étape est une réaction acide-base entre une amine pK_a voisin de 9-10 et un acide de pK_a inférieur à celui d'un acide carboxylique. La constante d'équilibre sera grande ($>> 1$) et la réaction sera quantitative.

55.

Le site électrophile dans l'arnide est le carbone du carbonyle (voir forme mésotérique ci-dessous avec l'aggrégation d'une liaison électronique sur le carbone). H^+ gomme l'oxygène du carbonyle ce qui entraîne une diminution de la densité électronique sur le carbonyle et donc sur le carbone, et ainsi une exaltation du caractère électrophile par rapport à la forme non protonée.



56.



57.

C'est une substitution nucléophile.



Le carbone électrophile du dérivé de l'arylléther est nulaire, donc peu encombré, ce qui favorise un mécanisme SN2.

58.

Le numéro atomique du brome est 39. La configuration électronique d'un atome de brome dans son état fondamental se construit en appliquant les règles suivantes :

Règle de Klechkowski : les sous-couches sont remplies de sorte que $(n+1)$ soit croissant.

A $(n+1)$ identique, la sous-couche de plus petit n est remplie en premier.

Principe de Pauli : dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un leurs quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s .

Configuration électronique Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^10 4s^2 4p^2$

Pour l'anion bromure, il faut ajouter 1 électron.

Configuration électronique de Br⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^10 4p^3$

59.

La polarisabilité est la capacité d'une espèce à se polariser (dipôle induit) en présence d'un champ électrique. Ainsi la polarisabilité mesure l'effet de la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur.

La polarisabilité dépend du rayon atomique (plus l'atome est volumineux plus le nuage électronique est polarisable) et le rayon atomique augmente au sein d'une famille lorsque le numéro atomique croît.

Donc polarisabilité croissante lorsque l'on descend dans une colonne de la classification périodique: F < Cl < Br < I.

60.

L'ion chlorure moins polarisable que l'ion bromure est moins nucleophile et les conditions opératoires (à froid versus à reflux) ne favorisent pas cinétiquement la réaction de déméthylation.

Hydrogénéation des alcènes

61.

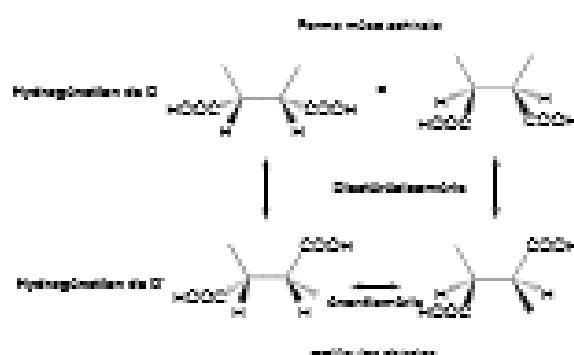


62. Voir ci-dessus

63.



64.



65.

La réaction d'hydrogénéation de D' n'est pas énantiométrique. Il y a équiprobabilité d'approche du diastéréo des deux côtés du plan formé par l'alcène. L'hydrogénéation de D' conduit à un mélange stochiométrique

Préparation de complexes hydrure

66.

Déplacement chimique : $\delta = (\nu_{\text{référence}} - \nu_{\text{échantillon}}) \times 10^3 \text{ ppm}$

L'utilisation de cette grandeur au lieu de la fréquence permet de s'affranchir de la dépendance des spectres en fonction de la fréquence de travail de l'appareil.

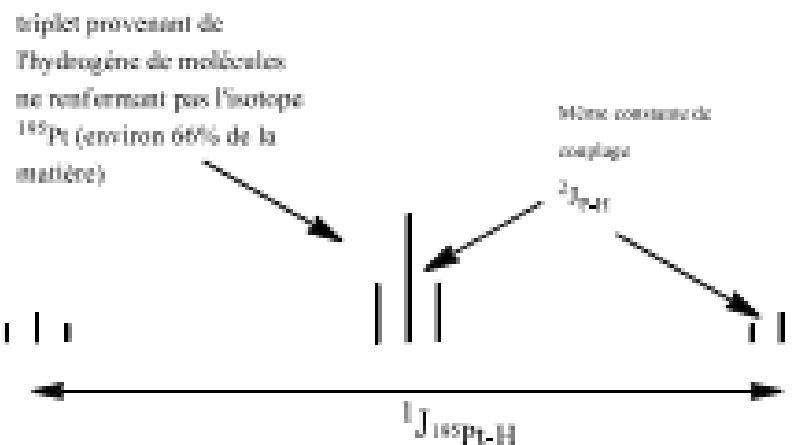
67.

- Les atomes dont l'électronégativité est élevée produisent une augmentation du déplacement chimique d'un atome d'hydrogène situé à leur proximité et inversement.
- Existence de cônes d'anisotropie dus à la présence d'électrons π dans les alcènes par exemple qui augmente le déplacement chimique.
- Courants de cycle dans le cas des systèmes cycliques conjugués.

68.

Le spectre est constitué de deux triplets de même intégration situé de part et d'autre d'un triplet d'intégration environ 4 fois supérieur. L'hydrogène étudié est lié à un atome de platine qui est lié à deux atomes de phosphore. Le document 3 indique que 66% du platine naturel est constitué d'isotopes non actifs en RMN (spin nucléaire 1 = 0). Dans les molécules constituées de ces isotopes, l'hydrogène est seulement couplé avec les deux atomes de phosphore équivalents de spin nucléaire égal à $\frac{1}{2}$ (information doc 1) ce qui donne naissance à 1 triplet (centré à -16,2 ppm).

Pour les molécules renfermant l'isotope 195 du platine (spin nucléaire 1 = $\frac{1}{2}$), s'ajoute le couplage $^{3}\text{P}-\text{H}$ qui dédouble le triplet résultant du couplage $^{3}\text{P}-\text{H}$. L'intégration relative du triplet central par rapport aux deux triplets externes est voisine de 2 (1,95), en accord avec le rapport des % d'abondances des noyaux inactifs sur le % d'abondance de l'isotope ^{195}Pt (66,16/33,84 = 1,95).



69.

Le complexe nature est formé de deux ligands anioniques H^- et Cl^- et de deux ligands neutres PPh_3 (analogues à une amine). Le nombre d'oxydation du métal est donc de + II.

Le nombre d'électrons apporté par les ligands est donc de 4×2 et le nombre d'électrons apporté par le métal est de $10 - 2$ (le platine se situe dans la 10^{ème} colonne). Le nombre d'électrons de valence autour du platine est donc de 16.

78.

- (a) complexation de l'oléfine
- (b) migration de l'hydrogène sur la double liaison ou insertion de la double liaison dans la liaison Pt-H.
- (c) addition oxydante de H₂ sur le Pt(II)
- (d) élimination réductrice avec création d'une liaison C-H