MODÈLE ONDULATOIRE ET ORBITALES ATOMIQUES

Cours dans le polycopié.

I. DEFINITIONS

Paramagnétique : dans le sens du champ

Diamagnétique : dans le sens oppose du champ

Définition du modèle : un modèle n'est pas forcément juste, c'est un outil pour développer la connaissance.

II. DIFFERENTS MODELES

Modèle de Bohr 1913

Noyau chargé positivement avec des électrons chargés négativement qui gravitent autour du noyau. Les électrons se répartissent selon des orbitales circulaires, il se décrit donc par un seul paramètre, la distance qui sépare les électrons du noyau : C'est le niveau d'énergie.

Modèle de Sommerfeld 1917

Les orbitales ne sont pas circulaires mais elliptiques donc deux nouveaux paramètres pour les décrire.

Pas de questions sur les dates

III. PRECISIONS DE COURS

L'électron est une particule et **AUSSI** une onde électromagnétique.

L'onde électromagnétique est stationnaire = onde dont les points passent en même temps par leur position d'équilibre et leur position extrême. Tous les points vibrent en phase et tous les points n'ont pas la même amplitude, elle varie varie entre **Anul et Amax**.

Principe d'incertitude d'Heisenberg :

~~h~~ = h/2pi

Masse de l'électron = 9,11x 10^{-31} kg

ObjectifPass MARSEILLE

Équation de Shrödinger :

Associe une fonction d'onde à une notion d'énergie. Dans l'équation retenir Z et r (distance entre noyau et électron)

$r = 5{,}29 \times 10^{-11} m$

Cette équation n'a aujourd'hui de solution que pour l'hydrogène, pour les autres on se contente d'une solutions approchée.

IV. NOTION D'ORBITALES

Une orbitale est représentée par une case quantique ou se trouvent deux électrons **maximum** (c'est un modèle).

Principe de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques

Il y a deux types de géométries : sphérique (s) et elliptique (p, d).

Elliptique = anisotropie = un seul point ou la réaction va se passer.

Sphérique = isotrope = tous les points sont équivalents en termes de réactivité

Les électrons ne se repoussent pas dans une orbitale, ils sont **indiscernables**.

La valeur de l définit s, p, d, f : l=0 orbitale s ; l= 1 orbitale p ; l=2 orbitale ; l=3 orbitale f

Spin = orientation dans de l'électron dans un champ magnétique +1/2 vers le haut -1/2 vers le bas.

Dans une même case quantique, les deux électrons ont leur trois premiers nombres quantiques identiques mais ils se différencient par le nombre quantique de spin (une flèche en haut, une flèche en bas) suivant le principe de Pauli.

ObjectifPass MARSEILLE

A. Orbitale s :

1 seule car l=0 m=1

B. Orbitales p :

3 car l=1 m à trois valeurs (2l + 1) de -l a +l pas de 1

Symétrie de révolution

C. Orbitales d :

5 car l=2 m=5

Sur un plan énergétique, contrairement aux orbitales de type p, elles peuvent ne pas être de même énergie et se séparer en deux niveaux. C'est une **levée de dégénérescence** exclusivement induite par un champ magnétique ou un champ électrique.

D. Orbitales moléculaires

Dans la nature deux orbitales atomiques vont s'associer pour former une **molécule**. Cela ne se fait que s'il y a un gain d'énergie.

Si A et B se lient **spontanément** c'est que d'énergie de AB est plus faible que l'énergie de A et B donc il y a un gain d'énergie.

H_2 : Deux atomes Ha et Hb, les deux niveaux 1s sont de même énergie. Gain d'énergie : $1s_a + 1s_b$ supérieure à l'orbitale liante.

Hund : Lorsque plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles, les électrons en occupent le plus grand nombre

$$\textbf{Ordre de liaison} = \frac{(nombre\ électrons\ liants) - (nombre\ électrons\ antiliantes)}{2}$$

Si il est égal à 0 la molécule n'existe pas.

ObjectifPass MARSEILLE

V. MOLECULES DIATOMIQUES

Deux types de symétrie peuvent être conservées : axiale ou par rapport au plan.

Le proton H+ est plus ou moins labile donc plus ou moins capable de passer en forme de proton.

Plus la différence d'énergie entre deux atomes est grande, plus l'hydrogène sera labile et plus l'acide est fort. *Exemple : HF plus fort que HCl.*

Hybridation :

Les angles vont être différents selon les molécules, ils ne font pas tous 90 ou 180 degrés. On parle d'hybridation.

Hybridation sp : 180 degrés, linéaire

Hybridation sp^2 : 120 degrés, plane

Hybridation sp^3 : 109,28 degrés, tétraédrique

Exemple de l'eau :

La présence du doublet non liant explique que l'angle soit de 107°.

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons simples

• Eau: H_2O

Les 2 liaisons O-H sont identiques, l'angle entre les liaisons vaut 104°5

O (Z=8), configuration: $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$ — 2 électrons célibataires pour former 2 liaisons: mais angles entre liaisons: 90° pose problème

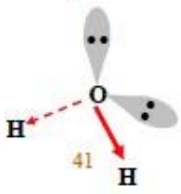
Configuration envisageable: aucune autre possible

Solution:

hybrider orbitale 2s avec les 3 orbitales 2p pour former 4 orbitales sp^3.

configuration: $1s^2$ $2sp^3$

- **2 électrons célibataires (sp^3) pour former les 2 liaisons identiques.**
- **structure tétraédrique avec angles de 104°5 au lieu de 109° en raison de la présence des doublets libres. Ces électrons repoussent les liaisons**



ObjectifPass MARSEILLE

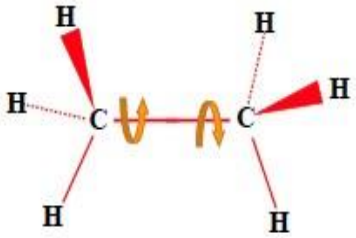
Exemple de l'éthane :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons simples

• Ethane: C_2H_6

Chaque atome de C forme 4 liaisons:
3 liaisons C – H de type σ
1 liaison C – C de type σ
⇓
Chaque atome de C est donc hybridé sp^3

La liaison entre les 2 atomes de carbone permet une libre rotation de ces 2 atomes autour de l' axe de liaison



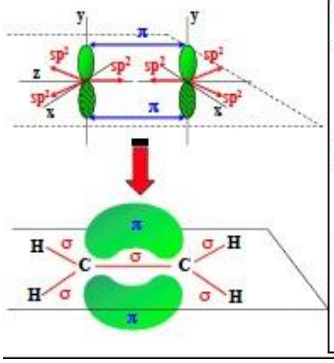
L'ensemble des liaisons C-H sont équivalentes.

Ici on a une rotation de la molécule au niveau de la liaison C-C

Exemple de l'éthylène :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples

• Ethylène: C_2H_4 ($H_2C=CH_2$)



Recouvrement:
- 2 orbitales sp^2 axiales ⇒ C-C de type σ
- 4 orbitales sp^2 avec les 4 orbitales 1s des atomes d'hydrogène

⇓
4 liaisons C-H de type σ
- 2 orbitales inchangées 2p ⇒ liaison π

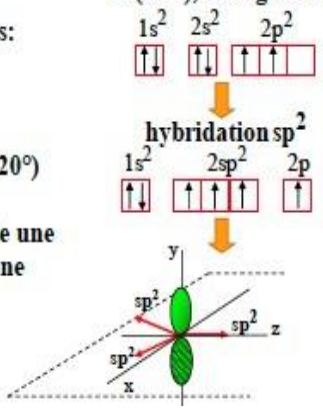
Liaison π entraîne:
liaisons C-C et C-H dans le même plan
⇓
la molécule est plane
pas de libre rotation des atomes de carbones l'un par rapport à l'autre
⇓
stéréoisomères pour ce type de molécule comportant une double liaison

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples

• Ethylène: C_2H_4 ($H_2C=CH_2$)

Chaque atome de C forme 4 liaisons:
2 liaisons C – H de type σ
1 liaison C – C de type σ
1 liaison C – C de type π
Les liaisons sont coplanaires (angles 120°)
⇓
La construction de la molécule nécessite une hybridation sp^2 des atomes de carbone

C (Z=6), configuration:



La molécule est plane donc les carbones ne peuvent qu'être hybridés sp2.

A comprendre de ces 3 exemples : il y a une complémentarité entre expérience et partie physique au niveau des équations.

ObjectifPass MARSEILLE

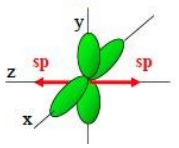
Exemple de l'acétylène :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples
• Acétylène: C_2H_2 (HC≡CH)

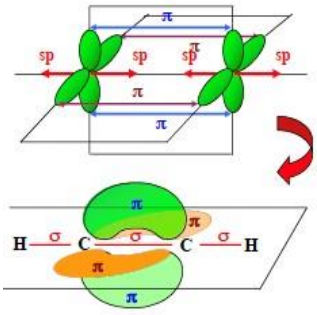
Chaque atome de C forme 4 liaisons:
1 liaison C – H de type σ
1 liaison C – C de type σ
2 liaisons C – C de type π

La molécule est linéaire
⇓
La construction de la molécule nécessite une hybridation sp des atomes de carbone

C (Z=6), configuration:
$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$
hybridation sp
$1s^2$ $2sp$ $2p$



Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples
• Acétylène: C_2H_2 (HC≡CH)



Recouvrement:
2 orbitales coaxiales sp
⇓
1 liaison C-C de type σ

2 orbitales sp avec les 2 orbitales 1s des atomes d'hydrogène
⇓
2liaisons C-H de type σ

2 orbitales 2p inchangées
⇓
2 liaisons C-C de type π dont les plans nodaux sont orthogonaux

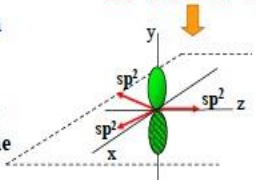
Exemple du benzène :

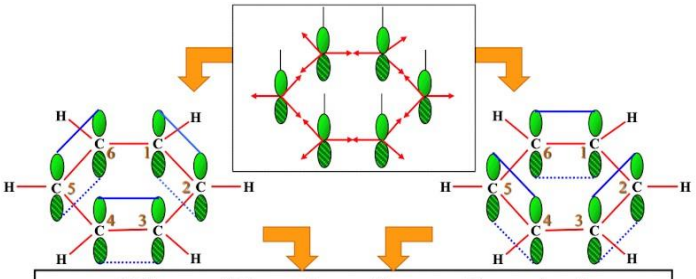
Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples
• Benzène C_6H_6

Chaque atome de C forme 4 liaisons:
1 liaison C – H de type σ
2 liaisons C – C de type σ
1 liaison C – C de type π

La molécule est plane
chaque carbone occupe les sommets d'un hexagone régulier
⇓
La construction de la molécule nécessite une hybridation sp^2 des atomes de carbone

C (Z=6), configuration:
$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$
hybridation sp^2
$1s^2$ $2sp^2$ $2p$





L'alternance liaison σ et π constitue un système conjugué
Les 3 doublets π sont délocalisés sur l'ensemble des liaisons C-C (du cycle)

La molécule est plane et de forme hexagonale ce qui fait que tous les angles font 120°.

Les liaisons sigma sont dans le plan, tandis que les liaison pi sont au-dessus : la liaison pi fige la molécule.

Aucune de ces deux formes n'est favorisée par rapport à l'autre.

ObjectifPass MARSEILLE

VI. COMPLEXES METALLIQUES.

A. Introduction

- **Association d'un métal ou d'un ion métallique avec des espèces moléculaires ou ioniques appelées ligands**

  Ligand est toujours donneur

- **Le métal ou l'ion métallique en position centrale est uni aux ligands par des liaisons de coordinations**

- **Les ligands pour un même complexe peuvent être différents. Ce sont des molécules neutres (H_20, NH_3, etc…) ou des anions atomiques ou moléculaires (Cl^-, Br^-, CN^-, etc…)**
- **La plupart des métaux ou ions métalliques peuvent former des complexes. C'est en particulier le cas avec les éléments de transition (éléments ayant des orbitales d ou f qui sont incomplètes en termes de remplissage électronique à l'état fondamental ou qui le deviennent par oxydation).**

Un complexe métallique, c'est TOUJOURS la combinaison d'un métal avec un ou plusieurs ligands. La majorité des métaux ou ions peuvent former des complexes, à conditions qu'il y ait des orbitales d ou f incomplètes à l'état électronique.

Liaison de coordination:

- **une liaison de coordination se forme entre 2 atomes: l'un nommé donneur, l'autre accepteur.**

le donneur: possède sur sa couche de valence un doublet électronique libre qu'il fournit à l'accepteur pour former la liaison.

l'accepteur: reçoit le doublet dans une orbitale (ou case quantique) libre située sur sa couche de valence.

Contrairement aux liaisons covalentes, il y a toujours **un donneur et un accepteur** pour une paire d'électrons.

- Métal : toujours l'accepteur.
- Ligand : apporte les 2 électrons nécessaire à la liaison, il est toujours le donneur. Le ligand va s'associer avec le métal, le métal a obligatoirement une orbitale vide sur sa couche de valence. Il n'y a pas d'échange et ce n'est pas une liaison covalente.

ObjectifPass MARSEILLE

Dans le cas de l'eau, un des doublets non liants de l'oxygène est capable de faire la liaison de coordinations et va apporter les électrons dans l'orbitale vide du métal. La mise en commun se fait par paire, il n'y a **jamais d'électron seul**. Ce sont les électrons du doublet non liant qui vont participer à la liaison de coordination.

B. Définitions :

Charge électrique

- la charge électrique globale d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'espèce métallique et de celles des ligands (si ceux-ci sont ioniques).
  Cette charge est indiquée par un exposant à l'extérieur de crochets encadrant la formule du complexe : $[MI_x]^y$ avec M : métal, l : ligand et y : charge

- La charge électrique globale permet de calculer le degré ou nombre d'oxydation (NO) de l'espèce métallique du complexe.
  Ce NO correspond à la charge électrique initiale de l'espèce métallique

Nombre d'Oxydation

connaissant les NO des ligands, le NO de l'espèce métallique se calcule par simple différence en considérant que dans le cas:

- d'un complexe neutre: la somme de tous les NO est nulle

- d'un complexe ionique: la somme de tous les NO est égale à la charge de cet ion

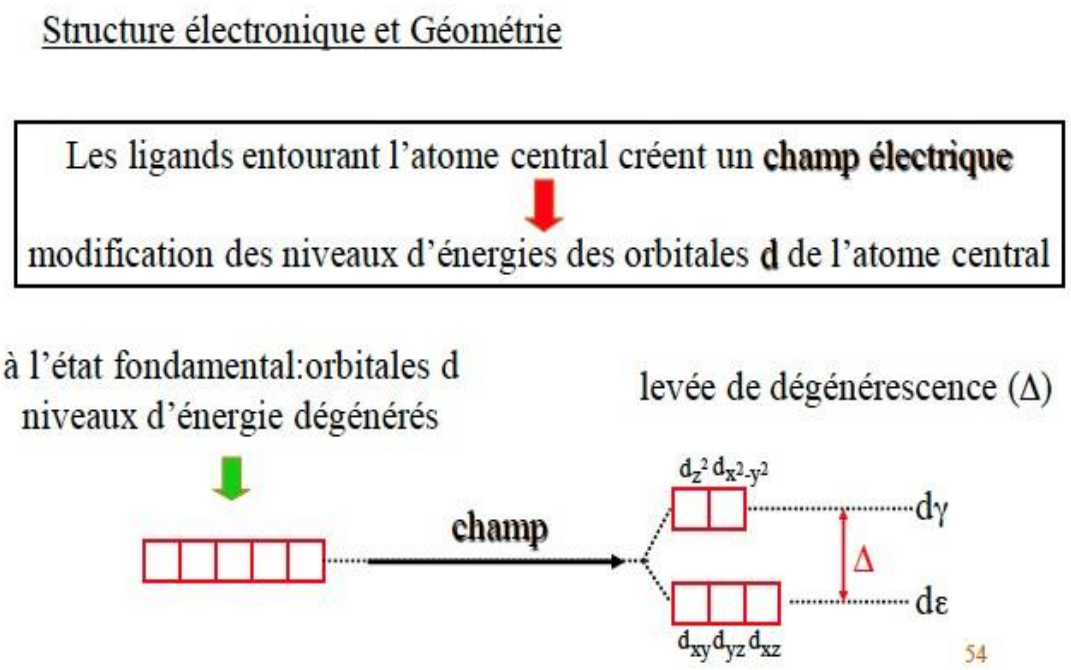
Indice de Coordination

- nombre de liaisons formées entre l'atome central avec les ligands
- valeurs les plus fréquentes: 2, 4 et 6

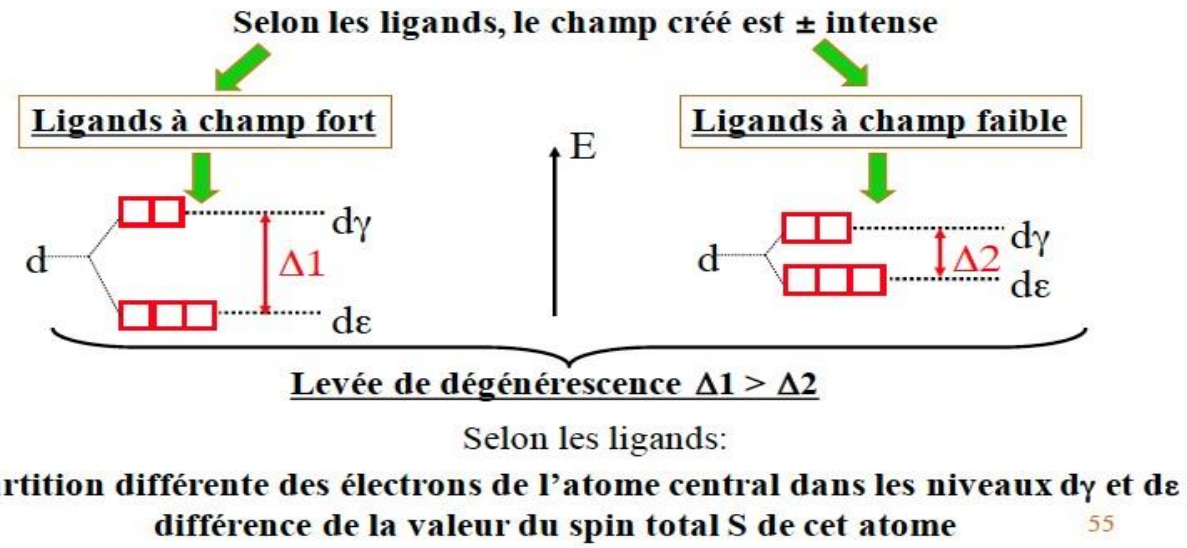
52

ObjectifPass MARSEILLE

C. Structure électronique et géométrie



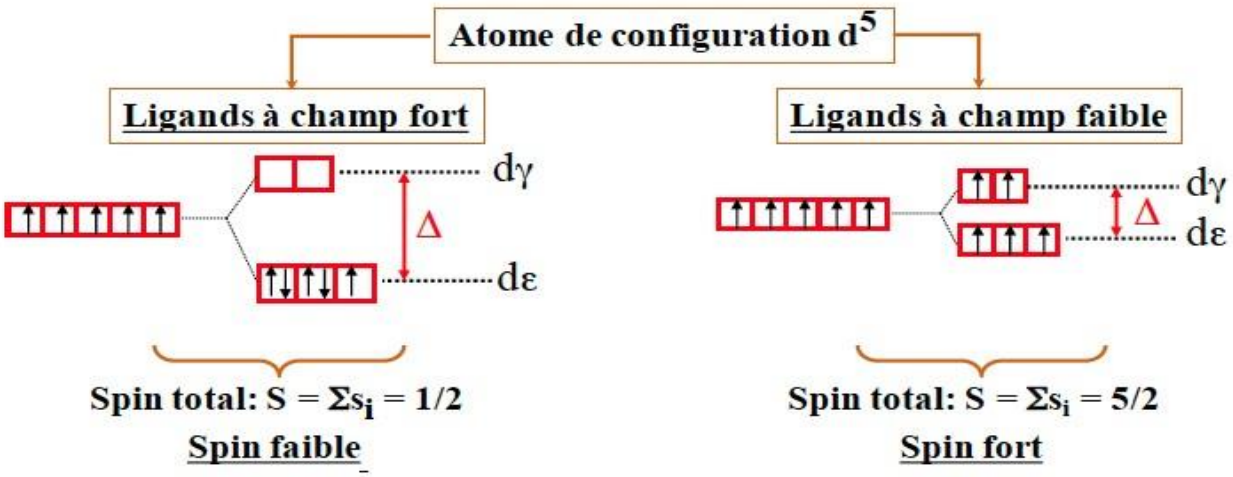
Il existe deux cas de figure : champ fort ou champ faible.



Champ fort/champ faible : c'est relatif on ne parle pas de valeurs numériques. « on est faible face à un fort, et inversement », ce n'est pas de l'absolu.

→ Cela aura une influence sur le **spin total résultant**. Plus Δ est faible, plus les électrons vont passer d'un niveau d'énergie à l'autre.

ObjectifPass MARSEILLE



Configuration électronique et géométrique.

A retenir :

- **Ligand champ fort = spin faible**
- **Ligan champ faible = spin fort**

Des analyses spectroscopiques ont permis de classer les ligands les + fréquemment rencontrés en fonction de leur force

Série spectrochimique des ligands

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- \ll CN^- < CO$$

(Amphotère)

Champ faible → Champ fort

Note: les ligands, quelle que soit leur force n'influent pas sur le spin total S si la configuration externe de l'atome central est comprise entre d^1 et d^3 incluse.

57

Nb : l'eau peut faire un ligand à champ fort ou faible.

D. Exemples : poly

Bien connaitre les exemples.

ObjectifPass MARSEILLE