

MODÈLE ONDULATOIRE ET ORBITALES ATOMIQUES

Cours dans le polycopié.

Rappel sur l'atome :

Atome = un noyau positif avec autour des e-

$e^- = 1,6 \times 10^{-17} \text{ C}$ (Coulomb)

Coulomb = intensité multipliée par le temps => équivalent à des A.s (ampères x secondes)

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. Il peut être faux mais fermer d'aborder la réalité et est donc très intéressant.

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 placés sur les différentes orbitales / cercles concentriques centrés sur le noyau : C'est le niveau d'énergie : n.

IMPORTANT = L'atome dans son état fondamental, « au repos » est à son plus bas niveau d'énergie

On se rend compte que le modèle de Bohr ne permet pas de répondre à un certain nombre de questions / explications comme le PARAMAGNETISME par exemple

Modèle de Sommerfeld 1917

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

Pas de questions sur les dates

III. PRECISIONS DE COURS

L'**électron** est une particule et **AUSSI** une onde électromagnétique. On dépasse la mécanique Newtonienne (ex un train part à telle h et va a telle vitesse il arrivera donc à telle heure). On est dans l'infiniment petit !

Ce modèle ondulatoire est fondé sur le fait que toute particule en mouvement doit être associée à une onde électromagnétique avec une longueur d'onde.

Le père de la mécanique quantique est Planck qui a donné son nom à une constante.

Constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J.s (là encore on est dans l'infiniment petit)

Ici notion de taille = très importante car on peut associer ces particules qui ont une masse, faible certes mais elles en ont une, à une onde corpusculaire. On est bien dans une onde électromagnétique.

De Broglie : 1924

Accélération sur la connaissance, corrélé aux grands conflits mondiaux de l'époque.

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 entre **Anul (0) et Amax**.

Les amplitudes nulles se situent au niveau des nœuds que l'on va avoir au niveau des montages des structures atomiques.

IL Y A DES CHOSES QU'ON NE SE SAURA JAMAIS CAR PAS ASSEZ D'OUTILS NI DE RÉFLEXION

Dans le modèle ondulatoire on retrouve une notion de fonction d'onde Ψ (phi) = une fonction dans l'espace qui va donner « uniquement » la probabilité de présence dans l'espace / dans un volume de l'électron autour d'un point. On a donc $dP = |\Psi|^2 \times dV$

dP = densité électronique = densité de probabilité de trouver l'électron en un point donné

A SAVOIR :

- Dans l'espace entier la probabilité de trouver l'e- est 1
- La probabilité de présence de l'e- décroît toujours au-delà d'une certaine distance de l'ordre de grandeur du rayon atomique

Principe d'incertitude d'Heisenberg : $\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$

= erreur moyenne sur la position x erreur moyenne sur la quantité de mvt (x = position, p = quantité de mvt)

La masse de l'e- étant faible, l'incertitude ne peut être négligée = en accord avec la conception PROBABILISTE → on peut donner une probabilité de présence mais on ne peut pas dire où est l'e-

$\hbar = h/2\pi$

Masse de l'électron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg => encore une fois, on est dans l'infiniment petit ! on ne peut pas le poser sur une balance

Équation de Shrödinger (1926) :

$H\Psi = E\Psi$ Attention on ne peut pas simplifier en $H = E$!!!!

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

H: operateur hamiltonien, operateur d'energie totale

Associe une fonction d'onde à une notion d'énergie (Z^2). Dans l'équation retenir Z et r (distance entre noyau et électron)

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

Cette équation n'a aujourd'hui de solution que pour l'hydrogène, pour les autres on se contente d'une solution approchée. L'important à se rappeler c'est que ça fournit des valeurs propres de l'énergie, la quantifie. => complète le modèle de Bohr

NB : Quand on dit « infiniment petit » on parle par rapport à l'observateur ! exemple : un homme pour une fourmi est infiniment grand

IV. NOTION D'ORBITALES

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

Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et une géométrie.

Principe de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques

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

Elliptique = anisotropie = un seul point où 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**. => Dans ce modèle les interactions entre les e- sont négligées, les e- sont considérés indépendants les uns des autres. + le mvt d'un e- ne modifie pas le comportement d'un autre.

Les 4 nombres quantiques :

n = nombre quantique principal, entier strictement positif → niveau énergétique

l = nombre quantique azimutal, entier supérieur ou = à 0 → forme et symétrie des orbitales

NB : haltère = ellipse

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

m = nombre quantique magnétique, entier compris entre $-l$ et $+l$ ($2l + 1$ possibilités) → orientation spatiale des orbitales

s = nombre quantique de spin, = $-0,5$ ou $+0,5$

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 leurs 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.

A. Orbitale s :

1 seule car $l=0$ $m=1$

Géométrie sphérique centrée sur le noyau = important car permet d'introduire la notion d'isotropie réactionnelle = tout point de la sphère est égal en terme de réactivité

B. Orbitales p :

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

On a p_x , p_y et p_z

Symétrie de révolution = si on fait tourner autour d'un axe c'est symétrique

La probabilité de présence de l'e- est nulle au point nodal, sur le plan perpendiculaire (paraît évident car au point nodal c'est le noyau donc pas de raison qu'on trouve l'e-)

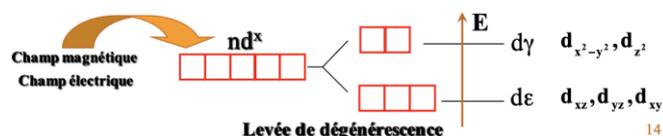
Toutes des orbitales de type p, pour un nombre d'énergie m donné, sont identiques en énergie = elles ont un même volume et la même longueur → elles sont identiques en géométrie et en énergie

Antisymétrique par rapport au noyau

Elles coexistent, càd que quel que soit l'atome, tous les niveaux d'énergie existent même si il n'y a pas d'e- → permet d'expliquer le changement de réactivité de l'atome quand on l'excite

C. Orbitales d :

5 car $l=2$ $m=5$



2 groupes même si elles sont toutes équivalentes en énergie MAIS 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** (= les orbitales de sont plus dégénérées, plus de même énergie) exclusivement induite par un champ magnétique ou un champ électrique.

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ → symétrie autour d'un axe

d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} → symétrie par rapport à un plan

D. Orbitales moléculaires

Rappel = liaison covalente = mise en commun d'e- entre 2 atomes

→ il y a alors une combinaison linéaires des orbitales des 2 atomes : les 2 orbitales atomique se recouvrent pour formes 2 orbitales moléculaires liante et anti liante (cf poly pour cette partie c'est bien expliqué et illustré)

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. (Attention gain d'énergie = diminution du niveau d'énergie, on se rapproche de la stabilité énergétique)

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.

H₂ : Deux atomes H_a et H_b, 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

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

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

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

Pour toute cette partie, se référer au poly, c'est très bien expliqué à l'intérieur (RAPPEL : pour ce cours des orbitales le poly est très complet, ceci n'est qu'un support avec des explications supplémentaires, ce n'est pas toujours le cas mais là oui)

NB : le prof dit de connaître les formules et les noms des molécules : important pour la culture (ex : ammoniac = NH_3 et ammonium = NH_4^+)

- Exemple du borane : hybridation sp^2 , molécule plane avec des angles de 120° entre les liaisons
- Exemple du méthane : hybridation sp^3 , géométrie tétraédrique avec angles de 109° entre les liaisons
- Exemple de l'ammoniac : CAS PARTICULIER d'hybridation sp^3 , on a bien une géométrie tétraédrique mais les angles entre les liaisons sont de 107° et non 109° , cela est dû à la présence du doublet non liant

Exemple de l'eau :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons simples

• Eau: H_2O

Les 2 liaisons O-H sont identiques, l'angle entre les liaisons vaut $104^\circ 5'$

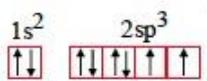
O (Z=8), configuration: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^4$ } 2 électrons célibataires pour former 2 liaisons: mais angles entre liaisons: 90° pose problème

Configuration envisageable: aucune autre possible

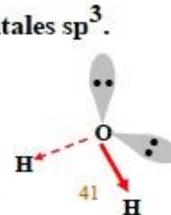
Solution:

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

configuration:



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



- Exemple de l'eau : CAS PARTICULIER d'hybridation sp^3 , on a bien une géométrie tétraédrique mais les angles entre les liaisons sont de $104^\circ 5'$ et non 109° , cela est dû à la présence non pas d'un mais de 2 doublets non-liants

Exemple de l'éthane :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons simples

• Ethane: C_2H_6

Chaque atome de C forme 4 liaisons:

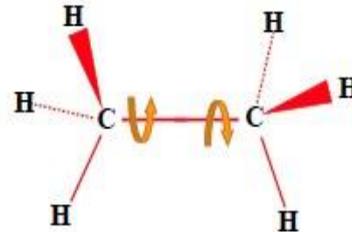
3 liaisons C – H de type σ

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



- Exemple de l'éthane : les 2 C sont hybridés sp^3

L'ensemble des liaisons C-H sont équivalentes.

Ici on a une rotation de la molécule au niveau de la liaison C-C possible car c'est une liaison simple (sigma)

Exemple de l'éthylène :

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples

• Ethylène: C_2H_4 ($H_2C=CH_2$)

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

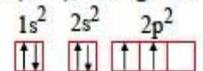
1 liaison C – C de type σ

1 liaison C – C de type π

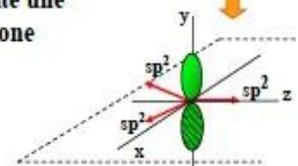
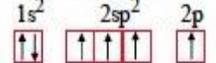
Les liaisons sont coplanaires (angles 120°)

La construction de la molécule nécessite une hybridation sp^2 des atomes de carbone

C (Z=6), configuration:



hybridation sp^2



Recouvrement:

- 2 orbitales sp^2 axiales \Rightarrow 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 \Rightarrow 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

La molécule est plane donc les carbones ne peuvent qu'être hybridés sp^2 .

A partir du moment où il y a une liaison double (sigma pi) il reste au moins une orbitale atomique p qui n'a pas été hybridée \Rightarrow hybridation sp^2 , angles de liaison de 120° , la molécule est plane

Chacun des 2 C est engagé dans 3 liaisons sigma (C-H ; C-H ; et C-C) et une pi (C-C)

La présence de la liaison pi fait qu'il n'y a plus de libre rotation entre les 2C

Grâce à la liaison pi on peut introduire la notion de stéréo-isomères avec des formes CIS et des formes TRANS => 2 stéréoisomères ne sont pas identiques en terme de réactivité

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

Exemple de l'acétylène :

Chacun des deux C est engagé dans 2 liaisons sigma (C-H ; et C-C) et 2 pi (C-C ; C-C)

2 orbitales atomiques non hybridées et 2 hybridées

Là aussi pas de libre rotation entre les 2C MAIS pas de stéréoisomères car que 1 H par C → entre règle générale pour les alcynes, comme 1 seul substituant par C pas de stéréoisomères (pas de formes CIS ou TRANS car les molécules sont linéaires)

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples

• Acétylène: C₂H₂ (HC≡CH)

Exemples de molécules polyatomiques à liaisons multiples

• Acétylène: C₂H₂ (HC≡CH)

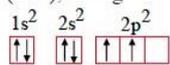
Chaque atome de C forme 4 liaisons:

- 1 liaison C – H de type σ
- 1 liaison C – C de type σ
- 2 liaisons C – C de type π

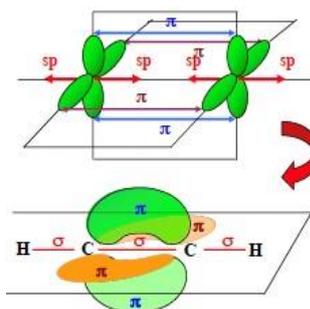
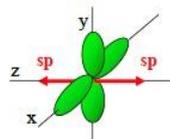
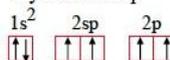
La molécule est linéaire

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

C (Z=6), configuration:



hybridation sp



Recouvrement:

- 2 orbitales coaxiales sp
- ↓
- 1 liaison C-C de type σ
- 2 orbitales sp avec les 2 orbitales 1s des atomes d'hydrogène
- ↓
- 2 liaisons 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 C₆H₆

Chaque atome de C forme 4 liaisons:

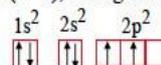
- 1 liaison C – H de type σ
- 2 liaisons C – C de type σ
- 1 liaison C – C de type π

La molécule est plane

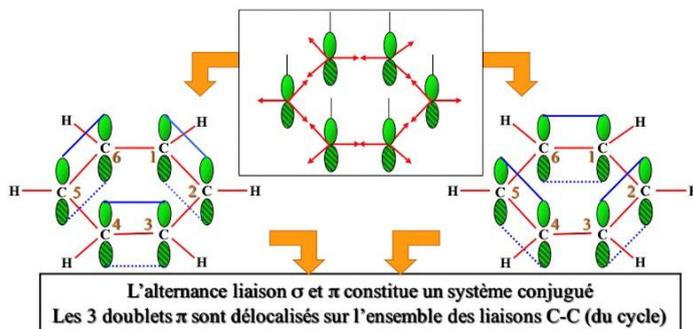
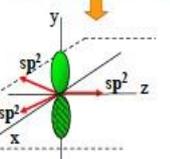
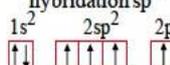
chaque carbone occupe les sommets d'un hexagone régulier

La construction de la molécule nécessite une hybridation sp² des atomes de carbone

C (Z=6), configuration:



hybridation sp²



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.

Chaque C a une liaison sigma avec un H, deux liaisons sigma avec les 2C voisins et 1 liaison pi avec un des 2 C voisins => 3 liaisons sigma → hybridation sp² et une orbitale atomique non hybridée

Parenthèse sur les solvants :

La molécule de benzène est apolaire, donc hydrophobe

Cela change si on substitue un des H par un radical quelconque (ex : si on rajoute un radical alcool -OH, on obtient un phénol) → le phénol contrairement au benzène est polaire donc hydrophile

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  **OBLIGATOIREMENT**

☞ Les ligands pour un même complexe peuvent être différents. Ce sont des molécules neutres (H₂O, NH₃, 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.

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 : $[Ml_x]^y$ 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

Exemple : complexe $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ cf poly

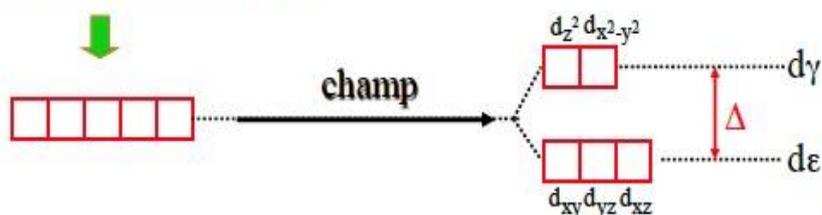
C. Structure électronique et géométrie

Structure électronique et Géométrie

Les ligands entourant l'atome central créent un **champ électrique**
 ↓
 modification des niveaux d'énergies des orbitales **d** de l'atome central

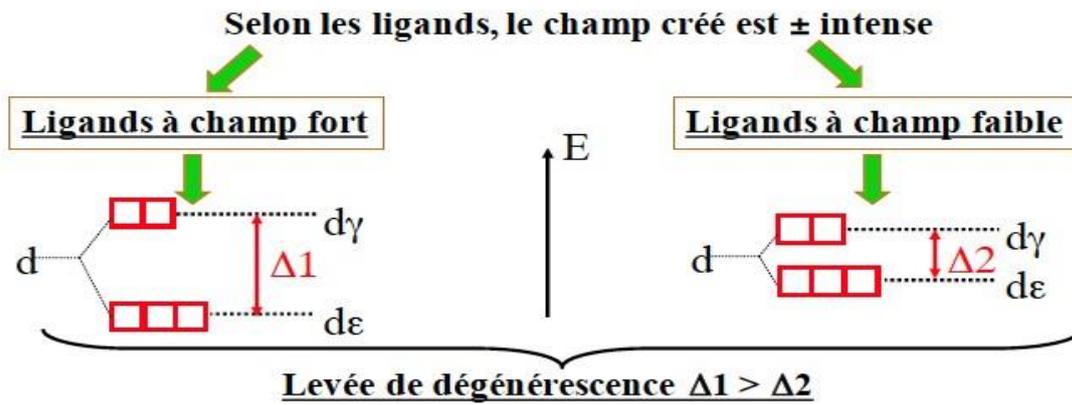
à l'état fondamental: orbitales d
niveaux d'énergie dégénérés

levée de dégénérescence (Δ)



54

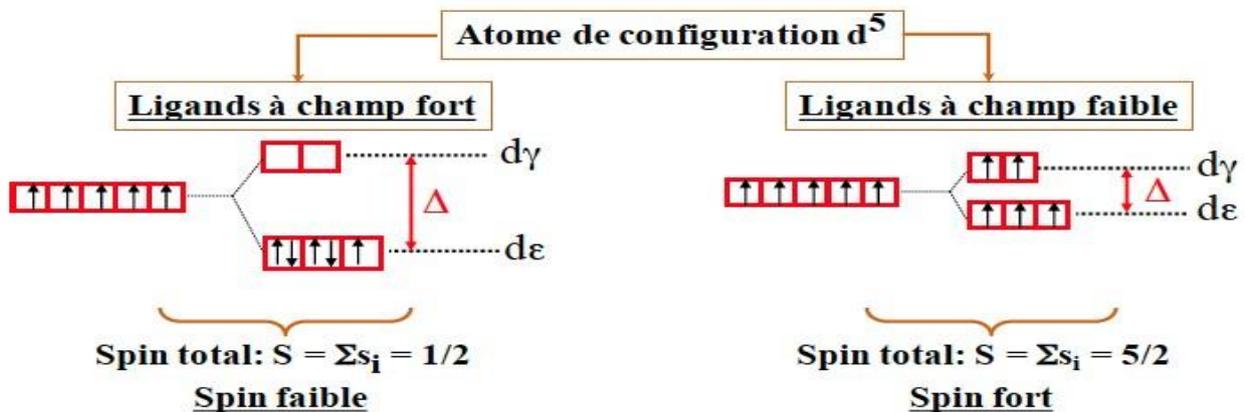
Il existe deux cas de figure : champ fort ou champ faible.



Selon les ligands:
répartition différente des électrons de l'atome central dans les niveaux $d\gamma$ et $d\epsilon$
différence de la valeur du spin total S de cet atome 55

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.



Configuration électronique et géométrique.

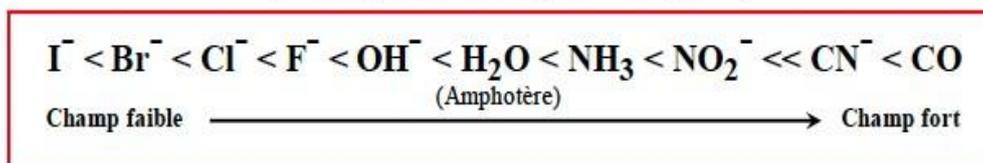
A retenir :

- 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



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 (= amphotère) ET on n'a pas forcément le choix !

D. Exemples : poly

Bien connaître les exemples => cf poly.

=> pour chaque exemple il faut connaître spin total, géométrie, angles entre les liaisons, para ou dia magnétique, etc...

RAPPEL inversion de Klechkowski : lors du remplissage les ss couches la n_s sera remplie avant la $n-1_d$ => on remplit la 4s avant la 3d

Note sur l'inversion de Klechkowski : CEPENDANT lors d'une oxydation les e^- de la 4s partiront avant ceux de la 3d même si cette dernière est remplie après