



Cours

Orbitales atomiques et moléculaires

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Table des matières

1	Orbitales atomiques	4
I	Électron et quantification de l'énergie	4
I.1	Une faille théorique	4
I.2	Observation expérimentale de la quantification de l'énergie	4
I.3	États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes	6
II	Description quantique de l'atome	6
II.1	Les fondements	6
II.2	Fonction d'onde et équation de Schrödinger	7
II.3	Conditions et vocabulaire	7
III	L'atome d'hydrogène : étude quantique	8
III.1	Expression de la fonction d'onde électronique	8
III.2	Nombres quantiques	8
III.3	Probabilité de présence radiale et rayon d'une orbitale	9
III.4	Densité de probabilité angulaire : représentation conventionnelle des orbitales atomiques	11
IV	Atomes polyélectroniques	13
IV.1	Le drame du deuxième électron	13
IV.2	Orbitales de Slater	14
IV.3	Le spin de l'électron	15
IV.4	Configuration électronique des atomes et des ions	15
V	Organisation de la classification périodique des éléments	17
VI	Évolution de quelques propriétés physiques	18
VI.1	Charge effective ou numéro atomique apparent	18
VI.2	Rayon d'une orbitale	18
VI.3	Electronégativité	18
VI.4	Énergie des orbitales de valence	19
VI.5	Énergie de première ionisation	19
VI.6	Polarisabilité	19
2	Orbitales moléculaires	20
I	Présentation de la théorie des orbitales moléculaires	20
I.1	Approximation de Born-Oppenheimer	20
I.2	Approximation orbitale	20
I.3	Combinaison linéaire des orbitales atomiques	20
I.4	Critère énergétique	21

I.5	Recouvrement entre orbitales atomiques	21
II	Interaction de deux orbitales atomiques identiques ns : exemple de H_2	22
II.1	Expression des orbitales	22
II.2	Diagramme énergétique : la molécule de H_2	22
III	Divers exemples	23
III.1	Molécule diatomique hétéronucléaire : exemple de LiH	23
III.2	Molécule diatomique homonucléaire sans corrélation : exemple de O_2	23
III.3	Molécule diatomique homonucléaire avec corrélation : exemple de N_2	26
III.4	Application : exemple de HF	27
IV	Les molécules complexes : utilisation de fragments	27
IV.1	Principe	27
IV.2	Molécule BeH_2	27
IV.3	Molécule H_2O	28
IV.4	Prévision de géométrie : règle de la HO et diagramme de Walsh	29
V	Exploitation des diagrammes d'orbitales moléculaires	29
V.1	Approximation des orbitales frontalières	30
V.2	Electrophile et nucléophile	31
V.3	Régiosélectivité et géométrie d'approche	31

I Électron et quantification de l'énergie

I.1 Une faille théorique

Comme vous allez le voir pendant l'année, à la fin du XIX^e siècle, la physique semble fournir une description satisfaisante d'un grand nombre de phénomènes dans des domaines aussi variés que la mécanique, l'optique, la thermodynamique, l'électromagnétisme, l'électrocinétique, ... Cependant, il persiste quelques problèmes, qualifiés autrefois de mineurs, qui échappent à cette description : le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique et de petites variations dans l'orbite de Mercure.

Il s'est avéré, que ces problèmes mineurs, menèrent à deux grands pans de la physique : la relativité et la physique quantique. L'interprétation de certains résultats expérimentaux nécessitaient une remise en cause assez profonde des habitudes issues de la physique classique. En physique quantique, un certain nombre de grandeurs, comme l'énergie, sont quantifiées : elle ne varient plus de manière continue.

I.2 Observation expérimentale de la quantification de l'énergie

I.2.a Rappels théoriques sur la dualité onde-corpuscule

Il existe deux modèles complémentaires pour décrire les phénomènes lumineux. La **théorie ondulatoire** décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'un champ électromagnétique à la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette onde est caractérisée par :

La **théorie corpusculaire** décrit la propagation de la lumière comme la propagation d'une population de photons, particules sans masse se déplaçant à la vitesse de la lumière c .

I.2.b Observation expérimentale

Expérimentalement, le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ressemble à :

De façon symétrique, il est possible d'observer le spectre d'absorption d'un atome.

Interprétation :

Vu que les énergies sont quantifiées (notées E_n), une désexcitation peut être vue de cette manière :

On donne les noms en fonction de la valeur du niveau n d'arrivée :

- $n = 1$: série de Lyman (1906) : dans l'ultraviolet
- $n = 2$: série de Balmer (1885) : dans le visible
- $n = 3$: série de Paschen (1909) : dans l'infrarouge
- $n = 4$: série de Brackett (1922)
- $n = 5$: série de Pfund (1924)
- $n = 6$: série de Humphreys

Les expérimentateurs sont arrivés à la relation de Ritz-Rydberg :

$$\sigma = R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (1.1)$$

où p et n sont des entiers non nuls tels que $p > n$, et R_H est la constante de Rydberg ($R_H = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$, valeur de l'époque).

Application :

Une nébuleuse brillante est colorée et souvent rouge. En effet, elle contient énormément d'hydrogène gazeux. Les radiations émises par les étoiles voisines excitent les atomes d'hydrogène de la nébuleuse. Ces atomes excités

émettent un photon pour redescendre vers un état plus stable. Parmi les radiations émises, celle de longueur d'onde 656,2 nm (nommée $H\alpha$) est située dans le rouge.

Trouver la transition $p \rightarrow n$ associée à cette transition.

I.3 États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

L'énergie de l'électron lié à l'atome d'hydrogène ne peut prendre que les valeurs :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \quad (\text{en eV}) \text{ avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (1.2)$$

On a $13.6 \text{ eV} = R_y$. *Rappel* : $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

On peut alors retrouver la formule de Ritz-Rydberg (adapté en eV) :

Définition : L'**état fondamental** est l'état électronique d'énergie minimale. Ici cela correspond à $n = 1$, donc à -13.6 eV. Les états correspondants à un n supérieur sont qualifiés d'**états excités** (et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie).

Application : Processus d'ionisation.

Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène (initialement dans son état fondamental) pour provoquer une ionisation (on parle alors d'**énergie d'ionisation**).

Définition : Un **ion hydrogénoïde** est un ion comportant qu'un seul électron et Z protons.

Exemples :

De façon similaire à l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans un ion hydrogénoïde est donné par :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} Z^2 \quad (1.3)$$

II Description quantique de l'atome

II.1 Les fondements

Relation de De Broglie (1923) : On associe à une particule de masse m , d'énergie E et de quantité de mouvement p une onde de fréquence ν et de longueur d'onde λ telle que :

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4)$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg : Les incertitudes relatives à E, t, p et x sont liées selon :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{et} \quad \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.5)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Bien sûr, cela n'est non-négligeable uniquement pour des échelles de l'ordre de l'atome.

II.2 Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Sur la base de la dualité onde/corpuscule, à toute particule (ici à l'électron) est associée une fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi, t)$. Cette fonction peut être réelle ou complexe, il s'agit d'un objet mathématique contenant toutes les informations relatives à la particule. Dans le cadre de ce cours, les fonctions d'onde seront dites stationnaires, c'est-à-dire indépendantes du temps.

Ψ est solution de l'équation fondamentale de la chimie quantique : l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}(\Psi) = E\Psi \quad (1.6)$$

$\hat{H}$ est un opérateur mathématique (opérateur hamiltonien) qui est appliqué à la fonction d'onde Ψ . E est l'énergie du système, c'est un scalaire.

Un opérateur, c'est un peu comme une fonction qui s'applique sur une fonction. Dans le cas d'une seule particule, soumise à un potentiel $V(x, y, z)$, on a :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1.7)$$

L'élève matheux aura remarqué que l'on se trouve dans le cas du chapitre de maths sur la diagonalisation (on a un analogue à $f(u) = \lambda u$) : en effet, Ψ est un vecteur propre, et E est une valeur propre de l'équation de Schrödinger.

II.3 Conditions et vocabulaire

Interprétation physique :

La fonction d'onde en elle-même n'a aucune réalité physique : seule la probabilité $dP = |\Psi|^2 d\tau$ en a. Elle représente la probabilité de trouver la particule dans le volume infinitésimal $d\tau$. $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$ est alors une densité de probabilité.

L'interprétation probabiliste de la fonction d'onde, impose une condition, appelée **condition de normalisation** :

Application :

Considérons la fonction d'onde suivante, susceptible de décrire le comportement de l'électron de l'atome d'hydrogène (a_0 est une distance) :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = N \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Déterminer la valeur de la constante N .

Spoiler : On trouve $N = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$

L'opérateur hamiltonien est un opérateur linéaire (*oui comme en maths*), ce qui implique que si deux fonctions d'onde solution de l'équation de Schrödinger sont associées à la même énergie, alors n'importe quelle combinaison linéaire de ces deux fonctions d'onde est aussi solution de l'équation de Schrödinger.

Définition : Deux fonctions propres Ψ_i et Ψ_j sont dites **dégénérées** si elles sont différentes, non opposées et sont associées à la même énergie. La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie est le nombre de fonctions propres dégénérées pour une énergie donnée.

III L'atome d'hydrogène : étude quantique

III.1 Expression de la fonction d'onde électronique

On se place en coordonnées sphériques. La résolution de l'équation de Schrödinger montre qu'il existe une infinité de solutions et que chacune des solutions est le produit d'une fonction ne dépendant que de r et d'une fonction dépendant de θ et de φ :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (1.8)$$

Lors de la résolution apparaissent trois nombres entiers, notés n, l et m_l , qui caractérisent la solution envisagée. Il s'agit de nombres quantiques. Finalement on a :

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (1.9)$$

La fonction d'onde Ψ_{n,l,m_l} est qualifiée d'**orbitale atomique** (OA). Les fonctions $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ sont assez souvent vues en physique et sont appelées harmoniques sphériques.

III.2 Nombres quantiques

III.2.a Nombre quantique n

n constitue le **nombre quantique principal**, c'est un entier non nul ($n \geq 1$). Il détermine la couche quantique à laquelle appartient l'électron. C'est le même que le n évoqué précédemment qui quantifie l'énergie (cf équation (1.3)).

III.2.b Nombre quantique l

Le nombre l constitue le **nombre quantique secondaire**, ou **azimutal**. Il prend des valeurs entières comprises entre 0 et $n - 1$ (inclus) et détermine la **sous-couche** à laquelle appartient l'électron.

En général, la valeur de l est indiquée par une lettre :

- $l = 0 \rightarrow$ sous-couche s ;
- $l = 1 \rightarrow$ sous-couche p ;
- $l = 2 \rightarrow$ sous-couche d ;
- $l = 3 \rightarrow$ sous-couche f ;
- au-delà, on suit l'ordre alphabétique (à partir de f).

Remarque : L'origine de ces lettres est historique (antérieure à la mécanique quantique) et provient de la nomenclature spectroscopique : s pour sharp (aigu), p pour principal, d pour diffuse et f pour fundamental.

III.2.c Nombre quantique m_l

Le nombre m_l (noté aussi m) est le **nombre quantique magnétique**. Le nombre m_l prend des valeurs entières entre $-l$ et l (inclus).

III.2.d Exemples

Application :

Donner la valeur du triplet (n, l, m_l) pour chaque orbitale nommée. Ou l'inverse.

- | | | | |
|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| — $1s$: | — $2p_0$: | — $4d_{-1}$: | — $3s_1$: |
| — $(5, 3, 2)$: | — $(2, 2, 0)$: | — $(3, 1, -1)$: | — $(7, 4, 3)$: |

Application :

Donner le diagramme d'énergie des deux premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

III.3 Probabilité de présence radiale et rayon d'une orbitale

On s'intéresse dans cette partie seulement à la partie radiale de l'orbitale atomique. Pour un électron décrit par une OA (n, l, m_l) , la probabilité de présence à une distance comprise entre r et $r + dr$ du centre de l'atome est donné par :

$$dP_r = r^2 R_{n,l}^2 dr \Leftrightarrow D_{n,l} = \frac{dP_r}{dr} = r^2 R_{n,l}^2 \quad (1.10)$$

avec $D_{n,l}$ la densité de probabilité de présence radiale. Les fonctions $D_{n,l}(r)$ présentent un maximum absolu : il correspond à la distance du noyau à laquelle on a le plus de chance de trouver l'électron : cette distance correspond au rayon ρ de l'orbitale.

Application :

Donner le rayon de l'OA $1s$ pour un hydrogénoïde, sachant que $R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right)$.

a_0 est le rayon de l'OA $1s$ de l'atome d'hydrogène, on le nomme rayon de Bohr.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 52.9 \text{ pm}.$$

Voici quelques graphes permettant de visualiser les densités de probabilité radiales :

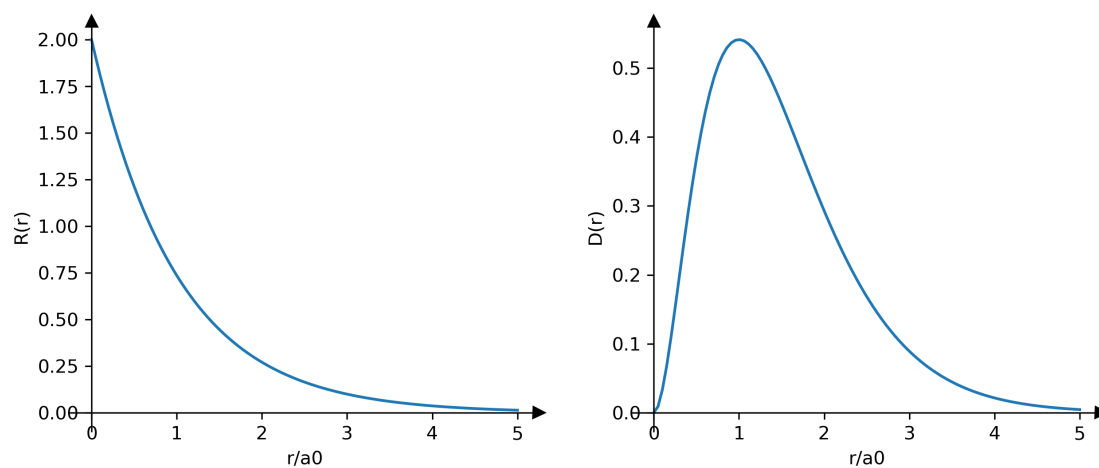


FIGURE 1.1 – Densité de probabilité de présence radiale de l'OA 1s

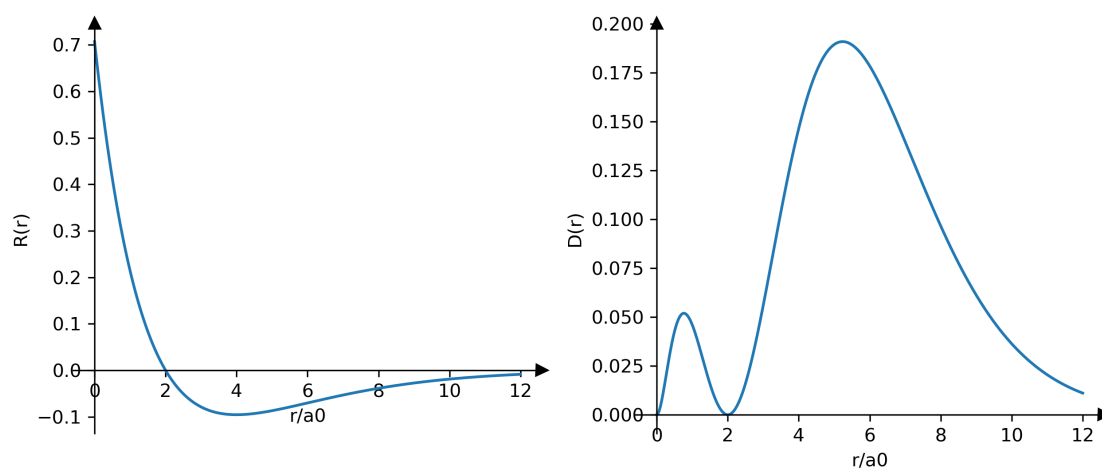
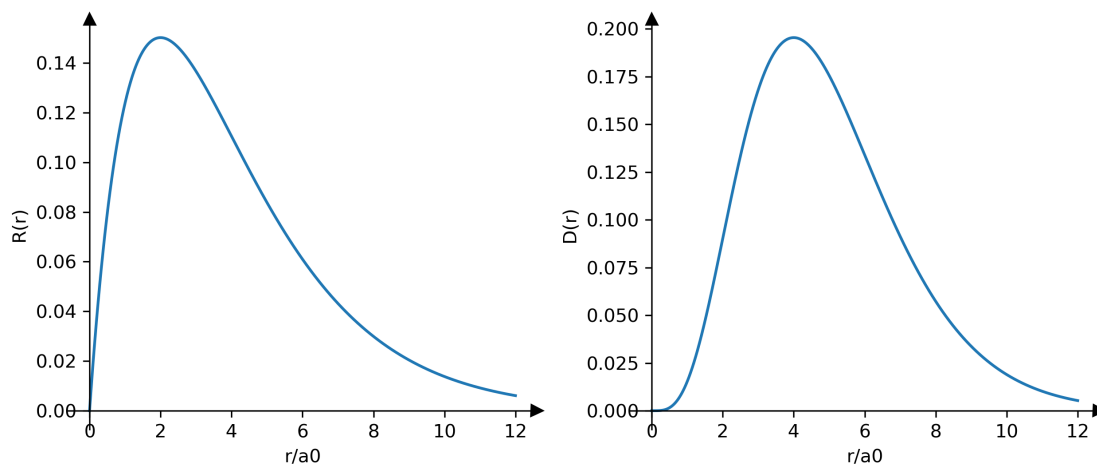


FIGURE 1.2 – Densité de probabilité de présence radiale de l'OA 2s

FIGURE 1.3 – Densité de probabilité de présence radiale de l'OA $2p$

Quelques valeurs du rayon des OA de l'hydrogène :

OA	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$
ρ	a_0	$5.2a_0$	$4.0a_0$	$13.1a_0$	$12.0a_0$	$9.0a_0$

Conclusions :

- Le rayon dépend peu de l ;
- Le rayon augmente avec n : plus n est grand, plus l'orbitale est grande ;
- Les valeurs de r non nulles pour lesquelles $D_{n,l}$ s'annule correspondent à une surface nodale. Dans le cas des parties radiales, cet aspect sera toujours négligé.

III.4 Densité de probabilité angulaire : représentation conventionnelle des orbitales atomiques

Définition : Les surfaces d'isodensité sont des surfaces en tout point desquelles la densité de probabilité de présence de l'électron est la même ($|\Psi|^2 = \text{constante}$).

Ces surfaces, dont la forme dépendent de l'harmonique sphérique $Y_{l,m}$ choisie, permettent de déduire une représentation conventionnelle des OA qui reprend les caractéristiques géométriques principales des surfaces d'isodensité et sur lesquelles on indique le signe de la fonction d'onde. Généralement la surface d'isodensité choisie délimite en volume dans lequel il y a 95% de chance de trouver l'électron.

III.4.a Orbitales atomiques ns

$l = 0$, et pour tout n : $Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, une constante, on la représente alors conventionnellement comme ceci :

III.4.b Orbitales atomiques np

On a :

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp(\pm i\varphi)$$

$Y_{1,0}$, $Y_{1,1}$ et $Y_{1,-1}$ sont des fonctions dépendantes de θ et φ , mais $Y_{1,1}$ et $Y_{1,-1}$ sont des fonctions complexes. Comme les OA np sont dégénérées, on peut construire de nouvelles OA en combinant $Y_{1,1}$ et $Y_{1,-1}$ pour avoir des fonction réelles plus faciles à manipuler. Mais on ne pourra plus associer une valeur m_l à une OA particulière.

Les OA construites sont nommées np_x , np_y et np_z .

$$p_z = Y_{1,0}$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$$

$$p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$$

Représentation de l'orbitale np_z :

Remarques :

- On hachure l'un des lobes et pas l'autre pour montrer le changement de signe de la fonction d'onde. Ce qui importe n'est pas le signe, mais le changement de signe puisque seule $|\Psi|^2$ a un sens physique. La phase aura de l'importance lorsque l'on fera interagir des fonctions d'onde (cf chapitre 2).
- Les OA np_x et np_y sont identiques à la np_z en remplaçant respectivement l'axe z par les axes x et y .

III.4.c Orbitales atomiques nd

Celles-ci ne sont pas à apprendre, elles vous seront toujours données.

Dans ce cas-ci, il faut aussi combiner les harmoniques sphériques pour obtenir des fonctions réelles.

IV Atomes polyélectroniques

IV.1 Le drame du deuxième électron

Exemple sur le noyau d'hélium :

A cause de ce terme de répulsion électronique, l'équation de Schrödinger n'est plus résoluble de façon exacte. L'idée de base est de se ramener à une situation proche de l'hydrogène, à savoir le traitement séparé des différents électrons.

Approximation monoélectronique (ou orbitale) :

L'approximation orbitale consiste à supposer que la fonction d'onde Ψ décrivant l'ensemble des N électrons peut s'écrire comme le produit de N fonctions ne dépendant que des variables de position d'un seul électron :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, \dots, r_N, \theta_N, \varphi_N) \simeq \chi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \times \dots \times \chi_N(r_N, \theta_N, \varphi_N) \quad (1.11)$$

Remarques :

- Pour l'atome polyélectronique, les fonctions χ_i qui décrivent le comportement d'un seul électron sont appelées les orbitales atomiques.
- Dans cette approximation, la répulsion interélectronique n'est pas négligée. Chacune des fonctions χ_i prendra en compte la présence des autres électrons, mais de façon moyennée.

Modélisation de l'atome polyélectronique par un système monoélectronique :

La charge, dite **effective**, ressentie par l'électron i de l'atome polyélectronique est notée Z^* , et on a :

$$\boxed{Z^* = Z - \sigma} \quad (1.12)$$

La charge effective est la charge du noyau 'entier' Z diminué d'une grandeur σ , appelée constante d'écran, facteur d'écran ou écrantage, qui est une contribution des électrons situés entre le noyau et l'électron i .

Approximation de Slater :

L'approximation proposée par Slater remplace les termes de répulsion interélectroniques par un champ moyen central. L'énergie potentielle d'un électron i se met alors sous la forme :

$$-\frac{e^2(Z-\sigma)}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1.13)$$

L'avantage considérable de cette approche est de conserver pour chaque électron la symétrie sphérique de champ. Les harmoniques sphériques restent ainsi solution pour la partie angulaire : ce qui veut dire que les OA construites précédemment vont encore nous servir.

IV.2 Orbitales de Slater

On a toujours :

$$\chi_i = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (1.14)$$

avec Y_{l,m_l} inchangé, mais Slater propose une expression analytique de $R_{n,l}$:

$$R_{n,l}(r) = N r^{n^*-1} e^{-\xi r} \quad (1.15)$$

avec $\xi = Z^*/n^*$.

Le nombre n^* est appelé **nombre quantique effectif** et sa valeur est donnée dans le tableau 1.1 :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

TABLEAU 1.1 – Correspondances entre les valeurs de n et de n^*

Ainsi :

$$E_{n,l} = -R_y \frac{Z_{n,l}^2}{n^{*2}} \quad / \text{eV} \quad (1.16)$$

Remarque importante :

Contrairement à l'atome d'hydrogène, l'énergie d'un électron dépend à la fois du nombre quantique n mais aussi du nombre quantique l , ce qui entraîne une levée partielle de dégénérescence (= un splittage en énergie) de certains niveaux d'énergie.

Exemple : Dans l'atome d'hydrogène, les orbitales $2s$ et $2p$ sont à la même énergie ; ce n'est pas le cas dans tous les autres atomes.

Ainsi :

- Pour une valeur de l donnée, l'énergie est d'autant plus grande que n est grand ;
- Pour un n donné, l'énergie est une fonction croissante de l .

Application :

Classer par ordre croissant les énergies des orbitales : $1s$, $2s$, $2p$, $3p_x$, $3p_z$.

Finalement le rayon s'écrit sous la forme :

$$\rho = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (1.17)$$

Remarque : Dans certains sujets, n et n^* sont confondus, vu qu'ils sont égaux pour $n = 1, 2, 3$.
On retrouve les mêmes conclusions que décrit dans la partie III.3.

IV.3 Le spin de l'électron

L'expérience de Stern et Gerlach en 1922 a montré l'existence pour l'électron d'un moment magnétique intrinsèque : c'est le moment cinétique de spin $\vec{S}$.

C'est une grandeur quantifiée et sa projection sur un axe quelconque (ici z) ne peut prendre que deux valeurs : $S_z = \hbar/2$ ou $S_z = -\hbar/2$, que l'on résume en $S_z = m_s \hbar$, avec $m_s = \pm 1/2$. m_s est la **nombre quantique magnétique de spin**.

Ainsi, un électron est alors caractérisé par quatre nombres quantiques : n, l, m_l et m_s .

Représentation conventionnelle :

IV.4 Configuration électronique des atomes et des ions

IV.4.a Les règles

Afin de déterminer la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, il existe quelques règles :

Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.

Règle de Klechkovski : On remplit les orbitales par ordre croissant d'énergie, c'est-à-dire par ordre de $n + l$ croissant. Pour deux orbitales ayant des valeurs de $n+l$ identiques, on remplit d'abord l'orbitale avec le n le plus petit.

Illustration de la règle de Klechkovski :

Application :

Donner la configuration électronique du béryllium Be ($Z = 4$), de l'azote ($Z = 7$), et du potassium K ($Z = 19$).

IV.4.b Exceptions

Remarque : Cette approche simple par les nombres quantiques souffre néanmoins d'un certain nombre d'exceptions, en particulier parmi les métaux de transition et les lanthanides ; les règles de remplissage ne sont qu'une approximation de la mécanique quantique qui décrit les atomes.

Règle de Hund : Pour une configuration électronique donnée, la configuration la plus stable est celle qui maximise le spin.

Illustration du caractère général de la règle de Hund :

Application à la détermination d'une configuration électronique : Le cas du chrome ($Z = 24$)

Remarque : Cette règle ne sert pour établir une configuration électronique que dans la colonne du chrome. Cependant, elle cette règle sera importante pour les orbitales moléculaires.

Cas particulier de la colonne du cuivre ($Z = 29$) :

Méthode : Lorsque l'on vous demande une configuration électronique, donner d'abord celle qui suit la règle de Klechkovski. Si la question d'après vous donne la configuration réelle, on s'arrête là ; sinon vous pouvez écrire en plus petit que la configuration réelle est celle vue dans ce cours.

IV.4.c Valence/Cœur/Excité

- Les **électrons de valence** sont ceux de la dernière couche (plus grande valeur de n) et ceux de la dernière sous-couche en cours de remplissage. Ils occupent les orbitales atomiques de valence.
- Les **électrons de cœur** sont tous les autres électrons et ils occupent les orbitales atomiques de cœur.

Application :

Donner la configuration électronique, ainsi que les électrons de valence et de cœur des atomes suivants : oxygène ; chlore ($Z = 17$) ; cobalt ($Z = 27$).

Les états d'énergie supérieure à celle de l'état fondamental sont des états excités : il en existe une infinité.

Exemple : Un état excité du carbone peut être $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$.

IV.4.d Configuration des ions

Pour rajouter des électrons (anions), on suit le même principe que précédemment. Pour former des cations, c'est le même principe mais il y a une exception pour les éléments de configuration $ns^x(n-1)d^y$, on enlève d'abord les électrons de la couche ns .

Autrement dit, pour les cations, on enlève les électrons en commençant par la valeur de n la plus grande, et pour une même valeur de n , on commence par les électrons de nombre quantique l le plus grand.

Application :

Donner la configuration des ions suivants : Na^+ , Ni^{2+} et Br^- .

V Organisation de la classification périodique des éléments

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 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	71 Lu
**	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	103 Lr

FIGURE 1.4 – Tableau périodique des éléments

Vocabulaire :

— Une ligne est aussi appelé une période.

- Un élément de transition (ou métal de transition) correspond au remplissage partiel d'une orbitale d ou f pour l'atome ou l'ion usuel de l'élément.

Autour des colonnes :

- Dans une même colonne, les éléments ont des propriétés chimiques similaires.
- Certaines colonnes ont des noms spécifiques :
 - la 1ère : métaux alcalins ;
 - la 2ème : métaux alcalino-terreux ;
 - la 17ème : les halogènes ;
 - la 18ème : les gaz nobles (ou gaz rares).

Structure en blocs :

Le tableau périodique peut se diviser en 4 blocs : le bloc s , le bloc p , le bloc d et le bloc f .

Incroyabilité de ce tableau : La possibilité de lire la configuration électronique

Application :

Retrouver la configuration électronique du zinc Zn, du mercure Hg et de l'uranium U.

VI Évolution de quelques propriétés physiques

VI.1 Charge effective ou numéro atomique apparent

Évolution : Augmente vers la droite et le bas du tableau périodique.

Preuve : Cf equation (1.12). Si Z augmente de 1, l'écrantage n'augmente que d'une valeur inférieure à 1.

VI.2 Rayon d'une orbitale

Évolution : Le rayon d'une orbitale diminue le long d'une ligne, mais augmente fortement dans une colonne.

Preuve : Cf equation (1.17). Dans une colonne, c'est n qui va beaucoup augmenter. Dans une ligne, seul Z^* change, et augmente.

VI.3 Electronégativité

Définition :

L'électronégativité, notée χ , est une grandeur définie arbitrairement qui cherche à traduire quantitativement la capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule.

Il existe de nombreuses échelles, en voici la présentation de trois d'entre-elles :

- La plus utilisée : l'échelle de Pauling (1932) : elle se base sur la différence d'énergie de liaison AB par rapport aux énergies de liaisons AA et BB ;

- l'échelle de Mulliken : basée sur l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique (notions explicitées plus tard) ;
- l'échelle d'Allred-Rochow : l'électronégativité est une fonction affine de la force d'attraction du noyau.

Évolution : L'électronégativité augmente vers la droite et le haut du tableau périodique.

Échelle : $F > O > Cl > N > Br > I > S > C > H > P$.

VI.4 Énergie des orbitales de valence

Évolution : L'énergie d'une orbitale donnée diminue le long d'une ligne et diminue fortement dans une colonne.

Preuve : Plus un atome est électronégatif, plus ses électrons sont proches du noyau.

Lien important : Plus un atome est électronégatif, plus ses orbitales de valence sont basses en énergie.

VI.5 Énergie de première ionisation

Définition : L'énergie de première ionisation de X est l'énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de l'atome X . Elle est associée à la réaction :



avec X^+ et e^- infiniment séparés et sans énergie cinétique.

Remarque : On peut aussi définir de manière analogue l'énergie de deuxième, troisième, ... ionisation. De plus, ce sera forcément une grandeur positive, car il faut fournir de l'énergie pour ioniser un atome.

Évolution : L'énergie d'une orbitale donnée augmente le long d'une ligne et diminue dans une colonne.

Preuve : *Théorème de Koopmans* : L'énergie de première ionisation est égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute.

Définition : L'énergie d'attachement électronique E_{att} de l'atome X est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour fixer un électron et réaliser :



VI.6 Polarisabilité

Lorsqu'un atome est soumis à un champ électrique extérieur $\vec{E}$, son nuage électronique se déforme. Le barycentre des charges négatives se déplace : il apparaît un moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ tel que $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$.

Définition : La polarisabilité α est l'aptitude d'un atome à déformer son nuage électronique sous l'action d'un champ électrique.

Évolution : La polarisabilité augmente en allant vers le bas du tableau, et diminue en allant vers la droite du tableau.

Preuve : Plus le rayon de l'atome est grand, plus il est polarisable.

I Présentation de la théorie des orbitales moléculaires

L'étude d'un système moléculaire repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

avec, pour N noyaux et n électrons :

$$\hat{H} = E_{c, \text{noyau}} + E_{\text{pot}, \text{noyau-noyau}} + E_{c, e^-} + E_{\text{pot}, \text{noyau-}e^-} + E_{\text{pot}, e^-e^-}$$

qui est impossible à résoudre.

I.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La répulsion entre noyaux et la dynamique des noyaux n'était pas décrite dans le cas d'un atome, ce qui rend le cas de la molécule plus compliqué. Toutefois, sachant que un proton, ou un neutron, a une masse de l'ordre de 1.6×10^{-27} kg, un électron est environ 1000 fois plus léger en ayant une masse seulement de 9.1×10^{-31} kg. On peut alors supposer que la dynamique des noyaux est bien plus lente que celle des électrons.

Approximation de Born-Oppenheimer :

Les électrons se déplacent dans un champ engendré par des noyaux fixes. Autrement dit, on considère que du point de vue des électrons les noyaux gardent une position fixe.

Conséquence :

$E_{c, \text{noyau}} = 0$ et $E_{\text{pot}, \text{noyau-noyau}} = \text{cte}$. On se ramène à un hamiltonien qui ne dépend que des électrons.

I.2 Approximation orbitalaire

Comme pour les atomes, on va utiliser l'approximation orbitalaire (ou monoélectronique) pour traiter séparément chaque électron. Les fonctions d'onde monoélectronique sont appelées orbitales moléculaires (OM).

I.3 Combinaison linéaire des orbitales atomiques

Une autre idée à conserver est de dire qu'une molécule est un assemblage d'atomes. Selon cette idée, il est judicieux de décrire chaque orbitale moléculaire à partir des orbitales atomiques. Les orbitales moléculaires sont développées sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes.

$$\varphi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j \quad (2.2)$$

où φ_i est une OM, χ_j est une OA, et $c_{i,j}$ est le coefficient de l'OA dans l'OM.

Choix de la base d'orbitales atomiques

Le nombre d'orbitales atomiques étant infini, on choisit, pour simplifier les calculs de ne garder que les OA de valence. Les OA de coeur sont très contractées et d'énergie très basse. Des résultats mathématiques nous disent qu'il est nécessaire d'utiliser autant d'orbitales atomiques (OA) que d'orbitales moléculaires (OM).

Rappel : Chaque orbitale moléculaire φ_i doit satisfaire la condition de normalisation.

I.4 Critère énergétique

Deux orbitales sur deux atomes différents interagissent seulement si elles sont d'énergie proche ($\Delta E < 10 - 15$ eV).

I.5 Recouvrement entre orbitales atomiques

I.5.a Définition du recouvrement

Règle : Pour que deux orbitales atomiques se combinent, il faut que leur recouvrement soit non nul.

L'intégrale de recouvrement entre deux OA χ_i et χ_j est l'intégrale suivante :

$$S_{i,j} = \int \int \int_{\text{espace}} \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (2.3)$$

Cette intégrale peut être vue comme un produit scalaire : $S_{i,j} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$.

Évolution de la règle : Pour que deux orbitales atomiques se combinent, il faut que les deux orbitales aient les mêmes symétries.

I.5.b Exemples

α) Deux orbitales s

β) s et p_y

γ) Deux orbitales p_z

δ) p_z et p_y

II Interaction de deux orbitales atomiques identiques ns : exemple de H_2

II.1 Expression des orbitales

On note χ_1 l'orbitale ns de l'atome 1 et χ_2 pour l'atome 2.

Les deux orbitales ont la même énergie et les mêmes symétries, elles peuvent donc interagir. Dans ce cas, en notant S le recouvrement, on obtient deux OM :

- une OM liante : $\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1 + \chi_2)$
- une OM antiliante : $\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2)$

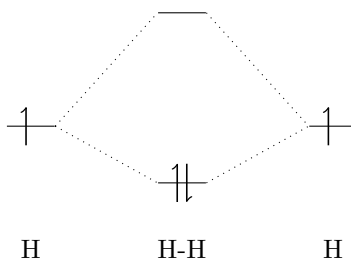
Remarque : Pour les représentations conventionnelles, on représente les OA avec une taille relative à leur contribution relative (proportionnelle à $c_{i,j}^2$) et on inverse les couleurs donnant le signe de l'OA (différence entre $c_{i,j}$ positif ou négatif).

Remarques :

- Dans φ_+ , il y a un recouvrement **en phase**, alors que dans φ_- , il y a un recouvrement en opposition de phase.
- φ_- possède un plan nodal : plan perpendiculaire à l'axe internucléaire, coupant ce dernier, exactement au milieu **I** du segment joignant les deux centres des deux atomes.
- L'OM φ_+ est symétrique par rapport à **I**, on la note aussi σ_g (g comme "gerade" : symétrique en allemand). On la note souvent σ .
- L'OM φ_- est antisymétrique par rapport à **I**, on la note aussi σ_u (u comme "ungerade" : antisymétrique en allemand). On la note souvent σ^* .

II.2 Diagramme énergétique : la molécule de H_2

Les OA retenues sont les deux OA $1s$ des deux atomes d'hydrogène.



On peut ainsi calculer l'**indice de liaison** ou **ordre de liaison** i :

$$i = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} \quad (2.4)$$

Par "nombre d'électrons liants", il faut comprendre nombre d'électrons dans des orbitales liantes.

Remarque : On a forcément $\Delta E^- = E(\varphi_-) - E(1s) > \Delta E^+ = E(1s) - E(\varphi_+)$

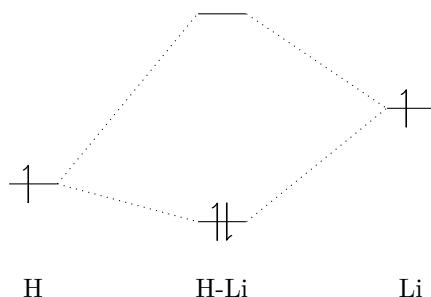
Application : Pourquoi la molécule He_2 n'existe pas ?

III Divers exemples

III.1 Molécule diatomique hétéronucléaire : exemple de LiH

Les orbitales atomiques de valence sont la $1s$ pour H, et la $2s$ pour Li. Comme H est plus électronégatif que Li, on a $E_{1s_H} < E_{2s_{Li}}$.

Diagramme énergétique :



Règle : L'énergie de stabilisation (et de déstabilisation) est proportionnelle à $S^2/\Delta E$, avec S le recouvrement entre deux orbitales, et ΔE la différence d'énergie entre les deux orbitales atomiques. De plus, l'énergie de déstabilisation est toujours plus grande que l'énergie de stabilisation.

Règle : Le coefficient d'une OA dans un OM est d'autant plus grand que l'énergie de cette OA est proche de l'énergie de l'OM.

En réalité, pour tenir compte des propriétés de LiH, il faut aussi tenir compte des orbitales $2p$ du lithium.

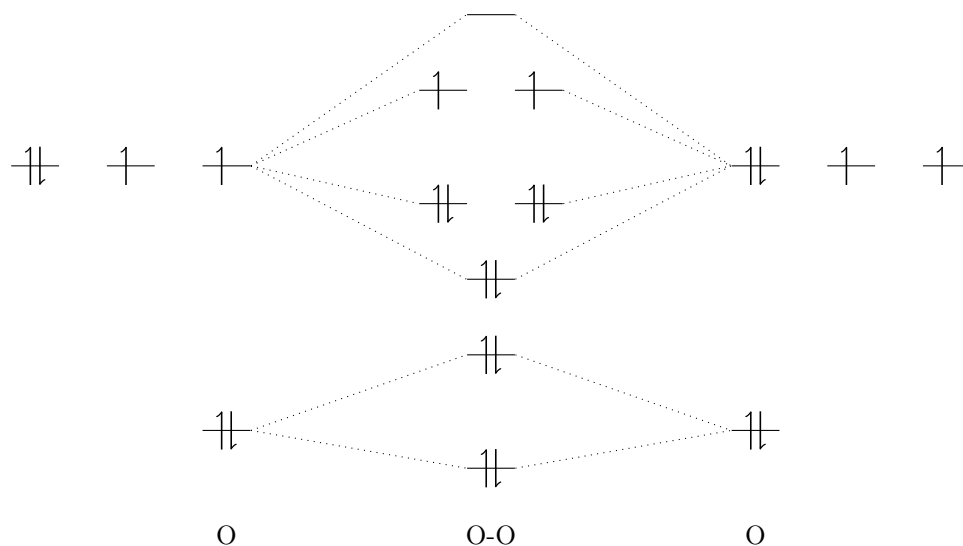
III.2 Molécule diatomique homonucléaire sans corrélation : exemple de O_2

III.2.a Construction

Qui et avec qui ?

Remarque : Malgré les symétries, les orbitales $2s$ et $2p_z$ n'interagissent pas à cause d'un trop grand écart d'énergie. Le diagramme est alors non-corrélé.

Diagramme énergétique



La configuration électronique de O_2 est :

L'indice de liaison est :

III.2.b Notations

- On note σ (sigma) un recouvrement axial (selon l'axe de la liaison) et π (pi) un recouvrement latéral (perpendiculaire à l'axe de la liaison).
- On note * une orbitale antiliante, l'orbitale liante étant notée sans rien. 1σ est une orbitale liante, alors que $1\sigma^*$ est une orbitale antiliante.

III.2.c Paramagnétique ou diamagnétique ?

Définition :

Un matériau qui présente la propriété de s'aimanter en présence d'un champ magnétique est dit **paramagnétique** (du grec *para*, "à côté", comme dans parallèle, puisque le matériau s'aimante selon la direction du champ). À l'inverse, si le matériau ne répond pratiquement pas à un champ magnétique externe, il est dit **diamagnétique** (du grec *dia*, "à travers", comme dans diaspora, puisque le champ magnétique passe à travers du matériau, de manière imagée).

Critère :

Lorsque deux électrons sont décrits par la même orbitale (atomique ou moléculaire), mais qu'ils possèdent des spins différents, nous dirons qu'ils sont **appariés**, c'est-à-dire qu'ils forment une paire (*Notez que ce n'est pas "appareillés" ...*)

Si tous les électrons sont appariés, le composé est diamagnétique, sinon il est paramagnétique.

Le dioxygène est un composé

ce qu'il n'est pas possible de prévoir avec la structure de Lewis.

III.2.d Spin

Le spin total est $S =$

La multiplicité de spin est alors $2S + 1 = 3$: O_2 est dans un état triplet.

III.2.e Réactivité

- Les plus orbitales les plus hautes occupées sont les orbitales
- L'orbitale la plus basse vacante est

III.3 Molécule diatomique homonucléaire avec corrélation : exemple de N_2

Dans ce cas, on ne peut plus négliger l'interaction entre les orbitales $2s$ et $2p_z$: le diagramme est alors corrélié. On combine alors ces quatre OA, obtenant ainsi quatre OM.

Remarque : Le diagramme suivant vous sera toujours donné, car vous ne pouvez pas prévoir l'ordre des orbitales.

Diagramme énergétique :

Particularités de la molécule de diazote :

- La configuration électronique :
- L'ordre de liaison est :
- La molécule est
- Le spin total est :
- L'orbitale la plus haute occupée est
- L'orbitale la plus basse vacante est

III.4 Application : exemple de HF

Les OA de valence de F sont la $2s$ ($E_{2s} = -42.8$ eV) et la $2p$ ($E_{2p} = -19.9$ eV).

Consigne : Donner le diagramme énergétique de la molécule de HF, ainsi que la représentation conventionnelle des orbitales. Le diagramme est-il en accord avec la formule de Lewis ?

IV Les molécules complexes : utilisation de fragments

IV.1 Principe

Pour construire les orbitales de molécules à plus de deux atomes, on peut réduire la complexité du problème en découpant formellement la grosse molécule en entités plus petites nommées fragments, dont on connaît les orbitales moléculaires nommées orbitales de fragment.

On combine les orbitales des différents fragments pour construire les orbitales moléculaires, avec les mêmes règles que précédemment.

IV.2 Molécule BeH_2

La molécule de BeH_2 est linéaire.

IV.2.a Choix des fragments

Règle : On peut les choisir comme on veut, mais le plus simple est de les choisir les plus symétriques possibles, afin de pouvoir effectuer des tableaux de symétrie afin de trouver les interactions possibles.

Comment choisir les opérations de symétrie pour mon tableau de symétrie ? On choisit les éléments de symétrie (plans, rotations) qui laissent la molécule inchangée.

IV.2.b Diagramme énergétique

Remarque : Les orbitales du fragment H_2 ont la même forme que les OM de la molécule H_2 , MAIS la distance est plus grande, ce qui réduit le recouvrement entre les orbitales, donc l'écart énergétique entre les deux OM est plus faible que dans le molécule de dihydrogène.

IV.3 Molécule H_2O

IV.3.a Éléments de symétrie

La molécule d'eau présente les caractéristiques de symétrie suivante :

- Demi-tour autour de l'axe Oz
- Le plan Oxz est un plan de symétrie
- Le plan Oyz est un plan de symétrie

On va utiliser le fragment H_2 et les orbitales atomiques de l'oxygène.

IV.3.b Tableau de symétrie

IV.3.c Combinaison des orbitales

$\alpha)$ **Groupe de 2** Le cas le plus simple

β) **Groupe de 3** Le cas le plus dur (HP)

IV.3.d Diagramme énergétique

Question du sujet Mines-Ponts PC 2023 (qui en a traumatisé certains...) :

Dire en quoi la représentation de Lewis de l'eau est en désaccord avec ces orbitales moléculaires.

IV.4 Prévision de géométrie : règle de la HO et diagramme de Walsh

Souvent, plusieurs géométries sont possibles pour une même molécule. Afin de savoir laquelle est adoptée par la molécule, on peut tracer un diagramme de Walsh (aussi appelé diagramme de corrélation). Il donne sur le même diagramme les niveaux d'énergies de deux géométries possibles pour une molécule.

La conformation adoptée est dictée par la règle de la HO :

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

Attention, on ne raisonne pas sur l'énergie totale de la molécule, mais uniquement de la HO !

V Exploitation des diagrammes d'orbitales moléculaires

Toute cette intro sera revue dans le chapitre 8.

Pour faire réagir deux molécules, il faut tout d'abord savoir dans quel type de contrôle on se place.

Trois effets peuvent intervenir dans le contrôle cinétique :

- les interactions entre orbitales ;
- les charges partielles des atomes ;
- l'encombrement autour des atomes.

Selon le phénomène prépondérant, la réaction est dite sous contrôle orbitalaire, de charge ou stérique.

Nous allons ici nous focaliser sur le contrôle orbitalaire.

V.1 Approximation des orbitales frontalières

Prenons l'exemple de deux molécules qui interagissent possédant chacune quatre orbitales moléculaires et quatre électrons.

Schéma :

Trois catégories d'interactions peuvent être observées :

- interaction entre deux orbitales vacantes, à zéro électrons ;
- interaction entre une orbitale peuplée et une orbitale vacante, interaction à deux électrons stabilisante ;
- interaction entre deux orbitales pleines, interaction à 4 électrons déstabilisante.

L'approximation proposée en 1952 par Henichi Fukui est la suivante :

La réactivité entre deux molécules ne dépend que des interactions entre orbitales frontalières, c'est-à-dire entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) et la plus basse orbitale vacante (BV).

C'est l'**approximation des orbitales frontalières**, ou théorème de Fukui.

Remarques :

- On abrègera orbitales frontalières en OF ;
- On parle de HO (Haute Occupée) en français et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) en anglais ;
- On parle de BV (Basse Vacante) en français et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en anglais ;
- Si la HO ne comporte qu'un seul électron, elle sera appelée SO (semi-occupée) ;
- Le contrôle orbitalaire est aussi alors appelé contrôle frontalier.

Limites de l'approximation (à oublier) :

- Les autres interactions doivent pouvoir être négligées : HO et HO-1 pas trop proche, de même pour BV et BV+1
- Lors d'une réaction la géométrie change donc les OM changent : il faut donc un complexe activé proche du réactif, donc un complexe activé précoce.

V.2 Electrophile et nucléophile

Règle : Dans le cas d'une réaction entre deux molécules, l'interaction HO-BV de plus faible énergie est celle qui mène au produit majoritaire sous contrôle frontalier / contrôle orbitalaire. La molécule interagissant avec sa HO est le nucléophile et celle interagissant avec sa BV est l'électrophile.

Dans le cas de réactions en compétition, c'est la réaction avec le plus faible écart HO-BV qui donnera le produit majoritaire.

Application (d'après Agrégation externe 2011) :

La HO de l'isoprène a pour énergie $\alpha + 0.57\beta$, la BV $\alpha - 0.64\beta$.

La HO de l'éthène a pour énergie $\alpha + \beta$, la BV $\alpha - \beta$.

α et β sont des paramètres négatifs.

1. Quelle molécule joue le rôle de nucléophile ? Celui d'électrophile ?
2. L'isoprène est-il plus ou moins réactif que l'éthène vis-à-vis d'un électrophile ? Vérifier à l'aide de vos connaissances de PCSI.

V.3 Régiosélectivité et géométrie d'approche

V.3.a Règle des gros lobes

Règle des gros lobes : L'atome de plus grand coefficient en valeur absolue dans la HO du nucléophile se lie à l'atome de plus grand coefficient en valeur absolue dans la BV de l'électrophile.

Sur un dessin des orbitales, l'atome avec le plus gros lobe de la HO du nucléophile se lie avec l'atome avec le plus gros lobe dans la BV de l'électrophile.

V.3.b Géométrie d'approche

Règle pour la stéréosélectivité : L'approche privilégiée des réactifs est celle qui maximise le recouvrement entre les orbitales frontières réactives.

V.3.c Exemple sur l'attaque d'un carbonyle

On cherche à trouver le meilleur angle d'approche d'un nucléophile sur le carbone d'un carbonyle.

Schémas :

Application :

Pourquoi la réaction se produit-elle sur le carbone le plus encombré (NaBH_4 est nucléophile et approche selon l'angle de Bürgi-Dunitz) ?

