

Autour des orbitales – jeu de reconnaissance, de combinaison et d'interaction

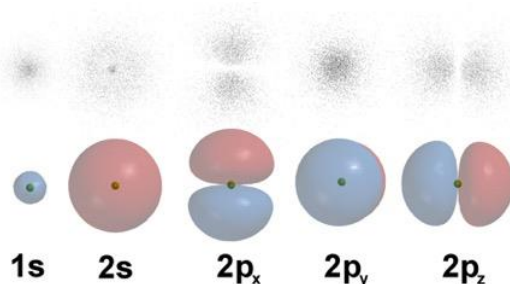
Introduction - définition

Les électrons de valence des molécules sont responsables de la réactivité chimique. Ils sont également impliqués dans un certain nombre de propriétés physiques (optiques, magnétiques, etc.).

Des modèles simples permettent de décrire la structure électronique de la couche de valence des molécules et cette description permet à son tour de rationaliser un certain nombre de propriétés chimiques ou physiques.

Le schéma Lewis abordé en classe de seconde est un des modèles les plus simples qui permette de décrire la structure électronique de valence des molécules. Il permet par exemple de *comprendre pourquoi telle molécule (NH_3) pourra agir comme ligand vis-à-vis d'un ion métallique, et telle autre non (NH_4^+)*. Par ailleurs, en complément d'autres notions simples (électronégativité, mésomérie, effet inductif, théorie HSAB, etc.) il permet d'expliquer certains aspects de la réactivité chimique. Néanmoins ce modèle présente de nombreuses limitations. Par exemple, *il ne permet pas d'expliquer pourquoi la molécule de O_2 est paramagnétique ; il ne permet pas non plus de distinguer les deux composantes (σ et π) d'une liaison double, etc.* Un modèle plus élaboré issu de la mécanique quantique est introduit à l'université dès le L1. Il s'agit de la théorie des orbitales moléculaires.

Les électrons de valence, décrit sous forme ondulatoire, sont représentés par une **fonction d'onde** qui définit notamment leur localisation spatiale (en fait plutôt une « probabilité de présence »). La fonction d'onde prend une forme mathématique complexe qui comprend deux caractéristiques principales : une amplitude et une phase. Les **orbitales atomiques** sont des fonctions mathématiques dérivées des fonctions d'onde qui permettent au chimiste de **visualiser par une représentation géométrique simple la localisation électronique**. La forme de la fonction d'onde et des orbitales atomiques qui décrivent la localisation des électrons dépend des nombres quantiques (n , l , m) que les étudiants connaissent en L1.



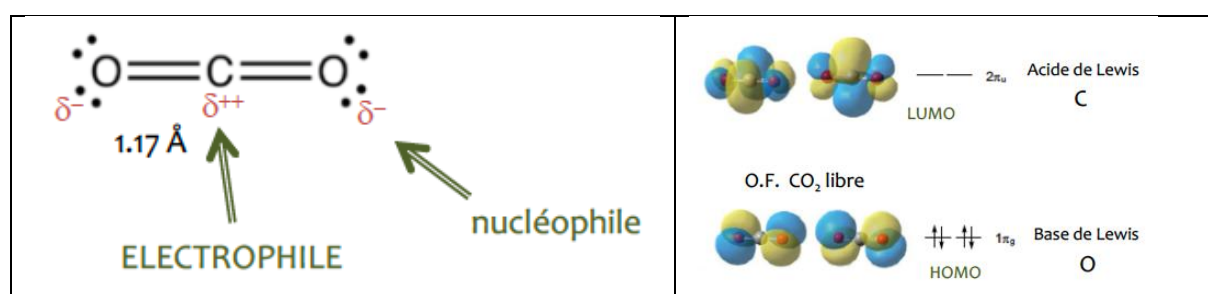
https://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale_atomique

Les orbitales dans l'enseignement

Une des premières tâches des étudiants est de se familiariser avec les orbitales atomiques et de **savoir les identifier, les associer à des couches (n) et des sous couche électroniques** ($l=0$, orbitale s ; $l=1$, orbitales p , $l=2$ orbitales d , etc.). Par ailleurs chaque orbitale possède une énergie quantifiée qui est associée à la force de liaison de l'électron dans l'atome (ou dans la molécule). *Par exemple le niveau d'énergie de l'orbitale contenant l'électron le plus faiblement lié à l'atome est directement connecté à l'énergie d'ionisation ; celui de la première orbitale vide est lié à l'affinité électronique ; la différence entre les deux*

est lié à la dureté au sens de Pearson (théorie HSAB), etc.¹ La théorie des orbitales donne donc une représentation beaucoup plus précise de la structure électronique atomique que le schéma de Lewis et elle est directement liée à des aspects quantitatifs de propriétés chimiques.

La puissance du modèle vient aussi du fait qu'il est possible de construire de manière relativement simple des **orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques**. Il est ainsi possible d'accéder à une description de la structure électronique des molécules polyatomiques ainsi qu'à beaucoup de leurs propriétés chimiques liées à leur réactivité. *Par exemple, la forme et la localisation de l'orbitale plus basse vacante (dite LUMO) permettra de localiser le site électrophile sur une molécule tandis que la forme et la localisation de l'orbitale la plus haute occupée (dite HOMO) permettra de localiser le site nucléophile.*



L'orbitale LUMO du CO₂ est principalement localisée sur le C, en accord avec le caractère électrophile attendu compte tenu de la polarisation de la liaison CO. Inversement, la HOMO est principalement localisée sur les O, en accord avec leur caractère électrophile.

Il est à noter que **les compétences attendues** se focalisent souvent sur **la simple exploitation de diagrammes d'orbitales moléculaires** (pour en déduire des informations sur la réactivité des molécules ou leurs propriétés) et non sur leur construction. Les étudiants ont d'ailleurs à leur disposition des outils performants et pédagogiques qui leur donnent accès à des diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules simples ou plus complexes. *Par exemple, le programme orbimol en libre accès sur internet est un de ces outils.*²

Néanmoins **les grands principes de base nécessaires à la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires par combinaison linéaires d'orbitales atomiques** (ou orbitales adaptées en symétrie dans les cas plus complexes) **doivent être connus des étudiants**. Ils sont introduits dès le L1 lors de l'étude des molécules biatomiques. Ces principes sont conceptuellement assez simples, *par exemple* : *n orbitales atomiques interagiront entre elles pour former n orbitales moléculaires si celles-ci- « ont la même symétrie » et « sont proche en énergie »*. Bien sûr cette formulation simplifiée peut être précisée de manière plus rigoureuse en fonction du niveau des étudiants, mais le propos n'est pas *a priori* de rentrer dans l'arrière-boutique de la construction des OM basé sur la théorie des groupes. Il s'agit de faire ressentir aux étudiants que des **illustrations**

¹ R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, PNAS (1986) 83, 8840.

² Orbimol 4.1 base de données d'orbitales moléculaires, Chaquin, Fuster, LCT-UPMC <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>


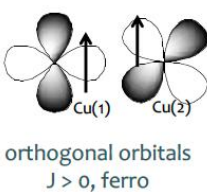
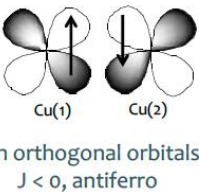
schématiques simples permettent d'illustrer les notions d'accord énergétique et d'accord en symétrie qui permettent de répondre à beaucoup de problèmes utilisant le modèle des OMs.

Les étudiants rencontrent après le L1 des exemples de diagrammes d'OM plus élaborés pour des molécules aromatiques ou pour des molécules contenant un atome central et des atomes/groupements périphériques (des petites molécules du type H₂O, NH₃, des orbitales moléculaire de complexes de coordination). Ici la construction se fait en deux étapes : (i) d'abord par la construction (toujours sur une base d'accord énergétique et de règle de symétrie) d'orbitales de symétrie adaptée pour les atomes périphériques ; puis par la combinaison de ces orbitales avec celle de l'atome central.

Au-delà de la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires, les concepts « d'accord énergétique » et « d'accord en symétrie » sont utilisés également dans des problèmes très divers où les diagrammes d'OM sont exploités pour rationaliser une réactivité chimique ou interpréter des propriétés physiques. L'avantage dans tous les cas, est que ces concepts peuvent s'illustrer de manière schématique assez simplement.

Par exemple, la théorie des orbitales frontière, rencontrée dans des domaines variés de la chimie utilisent l'accord en symétrie et énergie des orbitales frontière HOMO et LUMO pour prédire une réactivité et parfois une régiosélectivité chimique entre deux molécules (comme dans le cas de la réaction péricyclique de Diels-Alder).

Ces concepts s'étendent à la rationalisation de propriétés physique. Le modèle de Kahn, lui aussi basé sur la notion d'accord énergétique et géométrique entre deux orbitales voisine portant un électron célibataire permet de prédire la nature ferromagnétique (parallèle) ou antiferromagnétique (antiparallèle) d'une interaction d'échange magnétique.

<p>$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) \quad \Delta_r G^\circ = -101 \text{ kJ/mol}$ $(\Delta_r S^\circ < 0 \text{ et } \Delta_r H^\circ < 0) \text{ mais forte } E_A$</p>  <p>LUMO (H₂) vs HOMO (C₂H₄) HOMO (H₂) vs LUMO (C₂H₄)</p>	<p>$S_r = 0$ (intégrale de recouvrement)</p>  <p>orthogonal orbitals J > 0, ferro</p> <p>$S_r \neq 0$</p>  <p>non orthogonal orbitals J < 0, antiferro</p>
<p>Le « désaccord en symétrie entre les couples HOMO et LUMO de H₂ et C₂H₄ indique que - bien que la réaction est thermodynamiquement favorisée, l'énergie d'activation sera élevée (et la cinétique lente)</p>	<p>Le modèle de Kahn permet sur des considérations de géométrie et symétrie de prévoir la nature de l'interaction ferro- ou antiferro-magnétique entre deux ions magnétiques voisins. Ici des ions Cu(II) portant chacun un électron célibataire localisé.</p>

Liste arbitraire et non exhaustive de thème de jeux possibles

- Reconnaître les orbitales atomiques
- Savoir associer OA et nombres quantiques
- Reconnaître dans une assemblée d'OA, celles qui peuvent se combiner ensemble pour former des OM

- Retrouver la forme des OM (combinaison liante et antiliante) à partir de deux OA. Cela revient à établir les traits de corrélation dans un diagramme d'OM où ils auraient été effacés.
- Identifier des sites électrophiles et nucléophiles sur une molécule en connaissant la forme des HOMO et LUMO.
- Classer l'électronégativité ou la dureté (au sens de Pearson) de deux molécules sur la base de la comparaison de leur diagramme d'OM.
- Identifier parmi plusieurs molécules (neutres) pour lesquelles on connaît la forme et l'énergie de leurs orbitales frontières (HOMO, LUMO) ceux pour lesquels une réaction est possible (la barrière d'activation est modérée).
- Identifier parmi plusieurs isomères celui qui se forme lors d'une réaction péricyclique.³

³ Chimie organique : une approche orbitale, P. Chaquin, F. Volatron, Ed De Boeck, 2015