

Spé PC*: Chimie

Programme du 02-12 au 07-12 c.-à-d. semaine n°14 du colloscope

Cours et exercices :

PC Atomistique : **paragraphe 2.1 page 20**

Révisions du mois de septembre et complément sur les OA

description d'un atome - description du nuage électronique - fonction ψ

nombres quantiques n , l , m_l et m_s

notion de couche reliée à n , de sous-couche énergétique reliée à (n, l) , d'état quantique (ou orbitale) reliée à (n, l, m_l)

Principe de Pauli, règle de Klechkowski, de Hund

Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, cas des ions

Paramagnétisme, diamagnétisme

Représentation des OA de type s, p et d

Energie et rayon d'une OA (atome H, ion hydrogénoïde et atome polyélectronique) - notion de charge effective et d'effet d'écran

Lien entre le rayon d'une OA et le rayon d'un atome

Lien entre électronégativité et énergie des OA - évolution dans le tableau périodique

Lien entre polarisabilité et rayon d'une OA - évolution dans le tableau périodique

OM **paragraphe 2.2 page 21**

Interaction de 2 OA, méthode CLOA

* cas des molécules diatomiques homonucléaires diagrammes simples

* cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

Interaction à plus de 2 OA (exemple de N₂ et du couplage s-p)

OM liante, antiliante, non liante dans un diagramme simple

caractère "sigma" et "pi"

HO, BV

Orbitales de fragments

les O Frontières ne sont pas au programme

Questions de cours à préparer

1. OA : définition, schéma, évolution du rayon et de l'énergie d'une OA
2. Synthèse d'alpha énone
3. Dédoublé de racémique : exemple

2.1. Orbitales atomiques

La modélisation quantique de l'atome a été abordée en première année dans le cadre du cours de physique au travers des concepts de fonction d'onde et de quantification de l'énergie, ainsi que du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Ces premiers éléments sont ici réinvestis pour construire le modèle quantique de l'atome d'hydrogène et des atomes polyélectroniques. Aucune détermination d'expression analytique d'une fonction d'onde n'est attendue.

Cette partie est par ailleurs l'occasion de relier la construction du tableau périodique des éléments, utilisé depuis le lycée, à la modélisation quantique de l'atome et de compléter la description de l'organisation de cet outil essentiel pour les chimistes.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonctions d'onde électroniques ψ de l'atome d'hydrogène. Nombres quantiques n, l, m_l, m_s . Énergie et rayon associés à une fonction d'onde.	Interpréter $ \psi ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et la relier à la densité de charge. Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une fonction d'onde en fonction du nombre quantique principal.
Orbitales des atomes polyélectroniques, représentation schématique. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de coeur et de valence.	Dessiner l'allure des orbitales atomiques s et p. Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
Notion qualitative de charge effective. Électronégativité. Rayon d'une orbitale atomique, polarisabilité.	Relier qualitativement le rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective. Relier qualitativement l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité de l'atome. Relier qualitativement le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

2.2. Orbitales moléculaires et réactivité

La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires est limitée aux cas des molécules diatomiques A_2 ou AB , sans mélange d'orbitales s et p. En revanche, les diagrammes d'interaction impliquant trois orbitales ou plus ne sont pas à construire mais sont fournis à l'étudiant-e qui doit pouvoir les interpréter : remplissage des niveaux, identification des orbitales frontalières HO et BV, analyse du caractère liant, antiliant ou non liant d'une orbitale moléculaire.

De même, la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires de systèmes plus complexes est hors programme ; l'étudiant-e interprète ces diagrammes à partir des propriétés de deux fragments en interaction dont les orbitales sont fournies.

~~Dans le but de disposer de modèles simples applicables en chimie organique, l'approximation des orbitales frontalières permet de prévoir la réactivité électrophile ou nucléophile des entités mises en jeu ; ce modèle complète l'étude de l'addition nucléophile et de la substitution nucléophile abordées en première année. Ces orbitales peuvent être obtenues grâce à des logiciels ou à partir de bases de données.~~

Notions et contenus	Capacités exigibles
Construction des orbitales moléculaires Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres :	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique. Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du

<p>- recouvrement ;</p> <p>- orbitales liante, antiliante, non liante ;</p> <p>- énergie d'une orbitale moléculaire ;</p> <p>- orbitale σ, orbitale π ;</p> <p>- représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.</p> <p>Interaction d'orbitales de fragments.</p> <p>Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation des niveaux, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires.</p> <p>Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.</p>	<p>même type (s-s, p-p).</p> <p>Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.</p> <p>Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.</p> <p>Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.</p> <p>Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.</p> <p>Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.</p> <p>Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.</p> <p>Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.</p> <p>Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.</p> <p>Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournis.</p> <p>Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.</p>