

LA CHIMIE ATOMIQUE

1. Chimie organique systématique.

Un noyau est électriquement neutre.

Proton de masse $1,672 \times 10^{-27}$ Kg et de $1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs.

Neutron de même masse ($1,675 \times 10^{-27}$ Kg) et de même taille que le proton mais sans charge.

Électron de masse $9,11 \times 10^{-31}$ Kg et de $-1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs.

${}^A_Z X$ avec A (nb de masses ou de nucléons) = N+P et Z (num atomique) = nb d'électrons ou de protons.

N = A - Z.

Quand N > P, l'on parle d'isotopes.

La mécanique ondulatoire introduite par Louis de Broglie et Erwin Schrödinger stipule: le mouvement des électrons est caractérisé par la probabilité à se trouver dans un volume V à un instant t. Équation de Schrödinger:

Probabilité de trouver un électron dans un volume = $\varphi^2(x,y,z)dv$.

Avec φ fonction d'onde (= orbitale = nuage électronique).

Fonction d'onde:

φ est une fonction purement mathématique:

-elle n'a pas de signification physique.

-elle est fonction des coordonnées de l'électron.

-elle est définie par les 3 nombres quantiques: n, l et m: $\varphi_{n,l,m}$.

Ex: l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde: $\varphi_{2,0,0}$.

Équation de Schrödinger:

-équation fondamentale de la mécanique ondulatoire: $\hat{H}\varphi = E \cdot \varphi$.

-elle permet de calculer φ .

Probabilité de présence:

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M (x,y,z) s'écrit:

$$dP = |\varphi|^2 dV$$

$|\varphi|^2$: densité volumique de probabilité de présence ou densité électronique.

Rq: Dans une orbitale p, le signe de chaque lobe (+ ou -) désigne le signe de φ .

Orbitale 2s: 50% pour $r = 1a_0$, et 99% pour $r = 3a_0$ (avec $a =$ unité atomique).

Orbitale 2p en forme de poire avec un lobe positif et un lobe négatif: 50% pour $r < 1a_0$ et 99% pour $r = 2,5a_0$.

Orbitale 3p en forme de poire + sourcils.

Orbitale d en forme de trèfle.

Rq: sphère nodale ou plan nodal ou noeud = 0%.

Rq: $1a_0 = 1 \times 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \text{ \AA}$ (c'est le rayon de l'orbite $n=1$, une valeur que nous appelons aujourd'hui "rayon de Bohr"). $3a_0 = 3 \times 0,53 \text{ \AA} = 1,59 \text{ \AA}$.

Un quantum: relation de Planck: $E = h\nu$ (avec h la cst de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J/Hz} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) et ν la fréquence de la lumière = c/λ avec $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Ex: La lumière bleue est un flux de photons, dont chacun transporte l'énergie:

$$E = (6,63 \times 10^{-34} \text{ J/Hz}) \times (6,4 \times 10^{14} \text{ Hz}) = 4,2 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Bohr démontra que les électrons d'un atome ne peuvent se mouvoir que sur une orbite déterminée. Ces orbites sont quantifiées; on parle de niveaux d'énergies. L'électron tourne sur lui-même en même temps qu'autour du noyau ce qui lui confère une force centrifuge:

$$F_c = (m_{e^-} \cdot v^2) / (r).$$

La F_c doit être compensée pour que l'électron ait une orbitale stable donc:

$F_c = -F$ d'attraction (attraction électrostatique (de Coulomb) uniquement car attraction gravitationnelle (de Newton) négligeable).

Conditions de stabilité de l'électron:

$$(1/4 \pi \epsilon_0) \cdot (e^2 / r^2) = (m_{e^-} \cdot v^2) / (r)$$

Avec ϵ_0 la cst diélectrique du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) et "e" la charge de l'électron.

Si condition de stabilité de l'électron validé, pas d'émission ni d'absorption d'énergie.

$$r_n = n^2 (\epsilon_0 h^2 / \pi m e^2)$$

Pour $n=1$ nous avons:

$$r_1 = 1^2 ((8,85 \times 10^{-12}) \cdot (6,63 \times 10^{-34})^2 / \pi \cdot (9,11 \times 10^{-31}) \cdot (-1,6 \times 10^{-19})^2) = 5,3 \times 10^{-11} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA}.$$

L'énergie correspondante est:

$$E_n = (-1/n^2) \cdot (m e^4 / 8 \epsilon_0 h^2) = (-1/n^2) \cdot K = (-1/n^2) \times 13,6 \text{ (eV)}$$

$$K = \text{cst} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 96,5 \text{ Kj/mol}).$$

Ainsi, l'énergie du niveau fondamental $n=1$ équivaut à $-13,6 \text{ eV}$. L'énergie du niveau $n=2$ équivaut à $-13,6 \cdot (1/2^2) = -13,6 \cdot (1/4) = -3,4 \text{ eV}$

Phénomène d'absorption par opposition à phénomène d'émission c'est à dire retour au niveau fondamental.

Postulat de Bohr → rayons des orbites possibles.

Sommerfeld: nombre quantique principal.

1. n: nombre quantique principal. Correspond au nombre de couches donc ne peut prendre qu'une valeur entière (K, L, M, N devient 1, 2, 3 ou 4.)

2. l: nombre quantique secondaire (= orbital= azimutal).

Si $n = 1$, $l = 0$ donc orbitale s.

Si $n = 2$, $l = 0, 1$ donc orbitale s et p.

Si $n = 3$, $l = 0, 1, 2$ donc orbitale s, p et d.

Si $n = 4$, $l = 0, 1, 2, 3$ donc orbitale s, p, d et f.

3. m: nombre quantique magnétique: orientation de l'orbitale dans le nuage.

Si $l = 0$, $m = 0$.

Si $l = 1$, $m = 0$ et $-1, 0, +1$.

Si $l = 2$, $m = 0$ et $-1, 0, +1$ et $-2, -1, 0, +1, +2$.

4. nombre de valeur de m: pour le cas précédent, nous aurions: 1, 3 et 5.

5. saturation: $2n^2$ électrons.

Pour $n=1$, il y a saturation à 2 électrons.

Pour $n=2$, il y a saturation à 8 électrons.

Pour $n=3$, il y a saturation à 18 électrons.

Pour $n=4$, il y a saturation à 32 électrons.

6. sous couches: chaque sous couche sature à 2 électrons mais il y a parfois des subdivisions ce qui fait que la sous couche sature à plus de 2 électrons:

Pour $n = 1$, nous pouvons aller jusqu'à $1s^2$.

Pour $n = 2$, nous pouvons aller jusqu'à $2s^2$ et $2p^6$ (px^2, py^2, pz^2).

Pour $n = 3$, nous pouvons aller jusqu'à $3s^2, 3p^6$ et $3d^{10}$.

Pour $n = 4$, nous pouvons aller jusqu'à $4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ et $4f^{14}$.

7. Le 4e nombre quantique de Sommerfeld est le nombre quantique de spin (s), valant $-1/2$ ou $1/2$.

Deux électrons dont les spins sont de nombres contraires, sont dits antiparallèles (= appariés).

On répartit les électrons (Z) dans des cases quantiques.

Valence:

Nombre d'électrons de la couche la plus externe. À ne pas confondre avec électrons célibataires qui sont les électrons susceptibles de former des liaisons.

Un élément peut avoir une ou plusieurs valences du fait des électrons appariés et non appariés. En effet, il y a 3 cas de figures: Exemples:

-Ca: $Z=20$: structure électronique de type $4s^2$ donc $v=2$.

-Mn: $Z=25$: structure électronique de type $4s^2 3d^5$. Ici, $v=2,7$ car l'on considère la couche la plus externe constituée de 2 électrons ou l'ensemble des électrons pouvant former des liaisons + ceux de la couche la plus externe soit $2 + 5 = 7$.

-Sb: $Z=51$: structure électronique de type $5s^2 5p^3$. Ici, $v=3,5$ car l'on considère d'une part les électrons susceptibles de former des liaisons (3) et d'autre part l'ensemble des électrons constitutifs de la 5e couche (5).

Orbitale s de diamètre croissant avec le numéro de la couche.

m: indication sur l'orientation des orbitales dans un champ magnétique.

On montre à l'aide de l'équation de Schrödinger que la vitesse de rotation de l'électron autour du noyau est proportionnelle à $[(l+1)]^{1/2}$, où l est le nombre quantique azimutal. Les vitesses de rotation de l'électron dans les sous-couches s, p et d sont donc respectivement proportionnelles à 0 ; 1,4 et 2,5. Ainsi, un électron d'une sous-couche s ne tourne pas du tout. Son mouvement est purement "radial": le support du vecteur vitesse passe toujours par le noyau. L'électron tourne à une certaine vitesse s'il appartient à une sous-couche p et à une vitesse presque double s'il appartient à une sous-couche d.

Dans l'atome d'hydrogène il n'y a pas de répulsion électron-électron et c'est pour cela que toutes les orbitales d'une même couche ont la même énergie. Dans un atome complexe, les répulsions électron-électron font que l'énergie d'une orbitale s est plus basse que celle d'une orbitale p de la même couche, ...

Les effets de pénétration et d'écran (le cortège électronique limite l'attraction exercée par le noyau sur un électron, l'on parle d'écrantage ou d'effet d'écran) peuvent être importants: ils peuvent stabiliser une orbitale 4s par rapport aux orbitales 4p et 4d au point que son énergie peut être inférieure à celle de l'orbitale 3d du même atome. Dans certains atomes l'orbitale 4s possède une énergie plus basse que celle de l'orbitale 3d, mais dans d'autres atomes son énergie est supérieure. Nous reparlerons de ce fait à propos de la structure atomique des métaux de transition.

1e règle: principe d'exclusion de Pauli: Dans un atome donné, deux électrons ne peuvent jamais avoir 4 nombres quantiques identiques.

2e règle: les orbitales se remplissent dans l'ordre de leur énergie relative.

3e règle: règle de Hund: Lors du remplissage d'orbitale de même énergie, les spins des électrons restent non appariés dans la mesure du possible. La règle de Hund peut être expliquée par la répulsion électronique: si deux électrons occupent des orbitales différentes ils se trouvent en moyenne à une plus grande distance l'un de l'autre que s'ils occupent la même orbitale. Il en résulte qu'ils se repoussent moins et que l'énergie de l'atome est plus basse.

Il faut remplir les orbitales avant de les saturer selon le schéma de Klechkowski c'est à dire par ordre d'énergie croissante:

1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f → 5d.

Rq: c'est la règle du "(n+l) minimal".

Plus (n+l) est bas et plus l'énergie est basse.

Pour des niveaux ayant le même (n+l), on privilégie le n le plus bas car plus n est petit et plus l'énergie est basse.

La valence est le nombre d'électrons sur la couche la plus externe (= n le plus élevé).

Ex: ${}^8\text{O}$ (8 électrons à placer): $1s^2/2s^2,2p^4 \rightarrow$ électrons de coeur/électrons de valence.

${}^{26}\text{Fe}$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^6/4s^2,3d^6$. Il est préférable d'écrire: $/3d^6,4s^2$.

Exceptions à la règle de Klechkowski:

Ex:

Le chrome: ${}^{24}\text{Cr}$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^6/3d^5,4s^1$ et non pas: $3d^4,4s^2$.

Le cuivre: ${}^{29}\text{Cu}$: $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^6/3d^{10},4s^1$ et non pas: $3d^9,4s^2$.

Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée:

-Cas général: on enlève d'abord les électrons les plus externes (qui correspondent à n le plus grand).

-Dans le cas des métaux de transition, on enlève donc d'abord les électrons "s".

Classification de Dmitri Ivanovitch Mendeleïev (7 périodes et 18 familles):

Z augmente de gauche à droite et de haut en bas.

Verticalement, les éléments ont des propriétés physico-chimiques similaires (attention ne pas généraliser): ils constituent des familles.

1. Famille des alcalins: très électropositifs (plus forte plus l'on descend): ns^1 .

2. Familles des alcalino-terreux, très électropositifs mais moins que les alcalins: ns^2 .

3. Famille du bore: ns^2, np^1 .

4. Famille du carbone, limite entre électropositifs et électronégatifs: ns^2, np^2 .

5. Famille de l'azote: ns^2, np^3 .

6. Famille des chalcogènes (= de l'oxygène), l'électronégativité augmente de bas en haut: ns^2, np^4 .

7. Famille des halogènes, très électronégatifs, augmente de bas en haut: ns^2, np^5 .

8. Famille des gaz rares: tout est saturé donc parfaitement stable. Ils n'ont pas besoin de se combiner: ns^2, np^6 .

Rq: On appelle métalloïdes les non-métaux.

On a fait abstraction des 10 familles de métaux de transition.

Les éléments sont dits de transition lorsque la sous-couche "d" est insaturée.

On détermine la colonne grâce à l'exposant: Exemple:

Cr: Z=24: structure électronique de type $4s^1 3d^5$. On additionne les exposants, en l'occurrence $1+5=6$. Donc c'est un élément de la VI colonne à compter des métaux alcalins (Ie colonne).

2. Liaison covalente.

Pour être stable, H-H doit vérifier $(1/4\pi\epsilon_0)(e^2/r^2) = (m_e \cdot v^2)/r$ c'est à dire trouver l'équilibre entre F attraction et F répulsion.

Les molécules s'attirent dans un rayon de 10 fois leur diamètre avant de se repousser violemment une fois collé.

Soit un atome A et B formant une molécule AB:

-Nous avons $1s_A + 1s_B$ donne une orbitale moléculaire sigma liante: σ_{1s} . Celle ci possède une symétrie de révolution: si l'on tourne de 180° , rien ne change. C'est au ciment que la probabilité de trouver un électron de AB est la plus grande.

-Nous avons $1s_A - 1s_B$ donne une orbitale moléculaire sigma antiliante: σ^*_{1s} . Celle ci n'a pas de ciment mais un noeud, où la probabilité de trouver un électron de AB est nulle.

Rq: le niveau d'énergie des orbitales moléculaires de $\sigma < \sigma^*$

Le ciment c'est à dire la formation de la liaison = -103,2Kcal/mol.

À une distance de $0,74 \text{ \AA}$ entre les deux noyaux de H, l'énergie potentielle est de -103,2Kcal/mol.

$s + s \rightarrow \sigma \text{ et } \sigma^*$

$s + p \rightarrow \sigma \text{ et } \sigma^*$

$p + p$ par recouvrement axial (= frontal) $\rightarrow \sigma \text{ et } \sigma^*$

$p + p$ par recouvrement latéral $\rightarrow \pi \text{ et } \pi^*$

Rq: Contrairement à σ , π ne connaît pas de plan de symétrie de révolution.

En bref, si le recouvrement engendre une seule structure, la nouvelle orbitale moléculaire est dite liante, si elle engendre deux structures, elle est dite antiliante.

La liaison σ :

On peut imaginer la formation d'une liaison entre deux atomes comme la fusion des orbitales de ces deux atomes. Une orbitale sp^3 du carbone et l'orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène voisin peuvent fusionner. Le terme technique pour cette fusion est recouvrement. Ce recouvrement, donc, provoque une dispersion du nuage électronique autour des deux noyaux concernés et entre ces noyaux. On retrouve ici une version "diffuse" de l'idée de Lewis d'une paire électronique partagée. On appelle liaison σ le nuage résultant de cette fusion.

Rq: Si l'on crée une orbitale σ , il se forme obligatoirement une orbitale σ^* même si il n'y a pas plus d'électrons à caser.

La liaison π :

Ensemble de deux nuages électronique, l'un s'étend au-dessus du plan de la molécule et l'autre en-dessous. On ne doit jamais considérer un seul des demi-nuages.

Une liaison simple est une liaison σ .

Une liaison double est une liaison σ plus une liaison π .

Une liaison triple est une liaison σ plus deux liaisons π .

Énergie de liaison:

Une liaison simple C-C a une énergie de 348KJ/mol.

Une liaison double C=C a une énergie de 612KJ/mol.

Deux liaisons simples 2(C-C) ont une énergie de 696KJ/mol > C=C mais qq exceptions.

Une liaison triple (C≡C) a une énergie de 837KJ/mol.

Trois liaisons simples 3(C-C) ont une énergie de 1044KJ/mol > C≡C mais qq exceptions.

Dans le carbone (mais cela n'est pas général), la liaison π est moins forte car les électrons qu'elle contient ne sont pas dans la position idéale pour "souder" les deux atomes. Cela fait que la liaison π est plus faible que la liaison σ de 84KJ/mol.

Généralisation: De deux orbitales d'un atome, celle qui forme la liaison la plus stable est celle qui recouvre le plus celle du partenaire.

Le plus grand recouvrement a lieu lorsque les deux partenaires se trouvent sur l'axe de symétrie des orbitales.

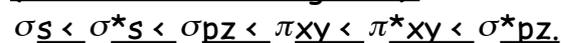
Caractéristiques des liaisons:

La liaison π est rigide vis-à-vis de la rotation.

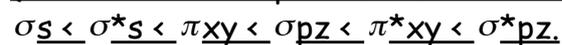
Les atomes de la 3e période sont trop volumineux pour qu'ils puissent s'approcher suffisamment l'un de l'autre, la liaison π en souffre plus que la liaison σ d'où sa moindre fréquence (dans le cas considéré).

Pour les diagrammes d'énergies des orbitales moléculaires:

-Si les différences d'énergie des orbitales atomiques s et p sont importantes (éléments électro-négatifs):



-Si les différences d'énergie des orbitales atomiques s et p sont faibles (éléments électro-positifs= famille I à V):



Rq: Les électrons de σ_s et σ_{pz} sont dans le même environnement électronique et comme il s'agit d'électrons (charge négative) il y a un phénomène d'interré-pulsion électronique) donc ils se repoussent.

Orbitale moléculaire:

Le recouvrement de deux orbitales 1s donne naissance à deux orbitales moléculaires appelées orbitales σ . Nous avons déjà présenté l'une d'entre elles. On appelle la seconde σ^* : elle possède un plan nodal, c'est à dire un plan dans

lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan nodal est perpendiculaire à l'axe de la liaison et équidistant des deux atomes H. Ainsi les deux orbitales σ de la molécule d'hydrogène sont telles que si les électrons occupent l'une on peut les trouver entre les deux noyaux et s'ils occupent l'autre, on ne peut pas les y trouver.

La fusion de N orbitales atomiques conduit à la formation de N orbitales moléculaires.

Orbitales liantes et antiliantes:

Une orbitale liante est une orbitale moléculaire qui, si elle est occupée, diminue l'énergie d'une molécule et donc la stabilise.

L'orbitale qui possède un plan nodal a une énergie élevée et son effet est déstabilisant. On appelle donc cette orbitale "orbitale antiliante":

Une orbitale antiliante est une orbitale moléculaire qui, si elle est occupée, augmente l'énergie d'une molécule et donc la déstabilise.

Les électrons d'une orbitale antiliante ont de grandes chances de se trouver à l'extérieur de la région de la liaison, ils ont tendance à casser celle-ci en écartant les atomes l'un de l'autre. C'est pourquoi l'orbitale antiliante σ^* correspond à une énergie supérieure à la somme des énergies des atomes séparés.

Nombre de liaisons:

Il est appelé "ordre de liaison" ou OL, qu'on définit comme le nombre "net" de liaisons dans la molécule considérée, compte-tenu de l'annulation des liaisons par leurs antiliaisons:

$OL = (1/2) \times (\text{nombre d'électrons occupant des orbitales liantes} - \text{nombre d'électrons occupant des orbitales antiliantes})$.

Diagramme d'énergie:

-Hydrogène et hydrogénoïdes: E ne dépend que de n d'où:

$1s < 2s = 2p < 3s$, énergétiquement parlant.

-Atomes polyélectroniques: E dépend de n et de l d'où:

$1s < 2s < 2p < 3s$, énergétiquement parlant.

Forme de la molécule:

La théorie VSEPR ("valence-shell electron-pair répulsion" ou théorie de la répulsion des paires électroniques de valence) inclut à présent une hiérarchie des répulsions mutuelles des paires, d'après l'ordre suivant:

Les répulsions doublet libre - doublet libre sont plus fortes que les répulsions doublet libre - paire de liaison qui sont plus fortes que les répulsions paire de liaison - paire de liaison.

Dans le cas des molécules trigonales bipyramidales (et pentagonales bipyramidales) il faut distinguer les paires "axiales" des paires "équatoriales". Une paire axiale repose sur l'axe de la molécule et une paire équatoriale occupe une des positions perpendiculaires à cet axe. On voit qu'une paire axiale exerce une forte répulsion sur 3 paires équatoriales, alors qu'une paire équatoriale exerce une forte répulsion sur 2 paires seulement (les 2 paires, axiales). On en déduit que si une des paires est une paire libre, il est énergétiquement avantageux qu'elle se trouve en position équatoriale. On traite une liaison multiple comme une liaison simple.

3. Hybridation.

3.1 Hybridation de type sp^3 .

Pour permettre la tétravalence du carbone comme dans CH_4 , il doit être à l'état excité: C^* :

$C (ns^2 / np^2) \rightarrow C^* (2s, px, py, pz) \rightarrow C \text{ hybridé } (sp^3, sp^3, sp^3, sp^3)$.

Sous forme d'un haricot (grand lobe + petit lobe), avec $l_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ et $E_{C-C} = 86 \text{ Kcal/mol}$.

L'angle H-C-H est de $109^\circ 28'$.

3.2 Hybridation de type sp^2 .

Exemple: l'éthylène.

sp^2, sp^2, sp^2, pz .

Avec $l_{C-C} = 1,35 \text{ \AA}$ et $E_{C-C} = 145 \text{ Kcal/mol}$.

La double liaison est plus courte et plus rigide que la simple; il n'y a plus de rotation libre des électrons.

3.3 Hybridation de type sp .

Exemple: l'acétylène (alcyne).

sp, px, py, pz .

Triple liaison.

La liaison hydrogène est une attirance due à la petitesse du H.

La force de Van der Waals assure le lien entre chaque molécule d'eau par exemple, selon une force de 0,2 à 2 Kcal/mol.

Rq: L'énergie de liaison (énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique) d'une liaison hydrogène est 10 fois plus faible que celle d'une liaison covalente (de l'ordre de 200 KJ/mol). L'énergie de liaison d'une liaison hydrophobe est 20 fois plus faible que celle d'une liaison covalente. L'énergie de liaison d'une force de Van der Waals est 40 fois plus faible que celle d'une liaison covalente. Ainsi: covalente > hydrogène > hydrophobe > Van der Waals.

Réaction de Debye:

$$\vec{\mu} = l \times \delta$$

Avec μ le moment dipolaire (en Debye (D)), l la distance entre les noyaux et δ la charge des atomes.

Cette formule permet la détermination du caractère ionique.

$$\vec{\mu} \text{ (HF)= 1,82; (HCl)= 1,07; (HBr)= 0,79; (HI)= 0,38.}$$

ΔE (différence d'électronégativité): $E_A - E_B$ (la valeur max est 2): HF= 1,9; HCl= 0,9; HBr= 0,7; HI= 0,4.

% de caractère ionique: HF= 42%; HCl= 17%; HBr= 11%; HI= 5%.

Rq: la courbe isodensimétrique nous montre que le ciment de HCl est plus proche de Cl que de H.

Rq: une molécule polaire est une molécule de moment dipolaire électrique non nul.

La liaison ionique résulte du don d'un ou plusieurs électrons de la couche externe.
La liaison covalente est beaucoup plus stable que la liaison ionique.

Liaison semi-polaire ou dative.

Présence d'un pôle +/-. Liaison électrovalente à caractère covalente.

La liaison semi-polaire est par exemple N chargé positivement lié à O chargé négativement, contrairement à la liaison covalente où il n'y a pas de charges présentes.

Une liaison dative résulte du prêt d'un doublet d'électron entre le donneur et l'accepteur.

Les complexes:

Un complexe est constitué d'un atome central (plus généralement à un élément de transition donc d'insaturé) entouré de ligands (= coordinants) qui sont des molécules ou des association d'ions.

Cet atome central ne peut être un alcalin ou un alcalino-terreux (sauf chlorophylle) en raison de la petitesse volumique de leur nuage électronique.

Pour qu'un complexe puisse exister, il faut que ce dernier puisse avoir une structure géométrique déterminée. Pour connaître celle-ci, il faut déterminer le type d'hybridation:

-État d'engagement de l'atome central (\rightarrow état ionique ou atomique) en déterminant le degré d'oxydation.

ex: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

le degré d'oxydation du fer (atome central) est:

$$x + (-1 \times 6) = -4 \text{ soit } x = +2 \text{ donc nous avons à faire à du } \text{Fe}^{2+}.$$

Dans (-1×6) , -1 désigne la charge de CN qui est nous le savons CN^- .

-Structure électronique de l'atome central.

-Réarrangement de la structure électronique pour permettre:

-Intervention des ligands.

Types d'hybridations:

$sp \rightarrow$ digonale (linéaire).

$sp^2 \rightarrow$ triangulaire (trigonal plan).

$sp^3 \rightarrow$ tétraédrique.

$dsp^2 \rightarrow$ plan carré.

$dsp^3 \rightarrow$ bipyramide à base triangulaire.

$d^2sp^3 \rightarrow$ bipyramide à base carrée.

Par sp^x on entend qu'il y a superposition d'une orbitale s et de x orbitales p.

Ex: d^2sp^3 (car 2 ligands en d, 1 en s et 3 en p) \rightarrow bipyramide à base carrée.

Hybridation des orbitales s et p:

La solution de ce problème est liée au comportement ondulatoire de l'électron:

les orbitales s et p sont analogues à des ondes issues du noyau de l'atome.

Comme les ondes à la surface de l'eau, les quatre orbitales s et p se superposent et produisent des figures d'interférence. On appelle orbitales hybrides le résultat de cette superposition.

Les ligands se lient à l'atome central par des liaisons datives en direction de l'atome central.

Quelques exemples à savoir:

L'hémoglobine a une hybridation de type bipyramide à base carrée.

-L'hémoglobine réduite dans les tissus: Fe^{2+} est lié à 4 noyaux pyrrole ce qui forme le noyau tétrapyrrolique. Un des sommet de la pyramide est un azote (globine), l'autre sommet est un azote (protéine).

-L'oxyhémoglobine dans les poumons: idem mais le sommet N (protéine) est remplacé par de l'oxygène ($\langle O=O \rangle$).

-La carboxyhémoglobine (si intoxication au monoxyde de carbone: CO). Le sommet $\langle O=O \rangle$ est remplacé par du CO.

-La cyanhémoglobine (intoxication au cyanure). Le sommet $\langle O=O \rangle$ est remplacé par CN.

Rq: Il existe aussi des formes d'hybridation cubique, mais c'est plus compliqué.