

YVES JEAN  
FRANÇOIS VOLATRON

# STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

## 2. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel

Cours et exercices corrigés



**EDISCIENCE**  
international

# Table des matières

Avant-propos .....	V
<b>Chapitre 6 Méthode des orbitales de fragment. Application à quelques systèmes modèles .....</b>	<b>1</b>
1. OM de quelques systèmes modèles $H_n$ .....	2
1.1. $H_4$ plan carré .....	2
1.2. $H_4$ plan rectangulaire .....	7
1.3. $H_3$ linéaire .....	8
1.4. $H_4$ linéaire .....	10
1.5. $H_3$ triangulaire .....	12
1.6. $H_4$ tétraédrique .....	15
2. Influence de l'électronégativité sur la forme et sur l'énergie des OM .....	18
Exercices .....	21
Annexe. Orbitales dégénérées .....	27
<b>Chapitre 7 Molécules <math>AH_3</math> trigonales, <math>AH_4</math> tétraédriques et <math>AH_3</math> pyramidales .....</b>	<b>29</b>
1. Molécules $AH_3$ trigonales planes .....	29
1.1. Propriétés de symétrie des orbitales de fragment .....	30
1.2. OM des molécules $AH_3$ trigonales planes .....	33
1.3. Application : structure électronique de $BH_3$ .....	34
2. Molécules $AH_4$ tétraédriques .....	35
2.1. Propriétés de symétrie des orbitales de fragment .....	35
2.2. OM des molécules $AH_4$ tétraédriques .....	38
2.3. Application : structure électronique de $CH_4$ .....	40
3. Molécules $AH_3$ pyramidales .....	40
3.1. Propriétés de symétrie des orbitales de fragment .....	41
3.2. OM des molécules $AH_3$ pyramidales .....	42
3.3. Application : structure électronique de $NH_3$ .....	45
Exercices .....	46
<b>Chapitre 8 Grosses molécules .....</b>	<b>51</b>
1. OM de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane .....	51
1.1. OM et structure électronique de l'acétylène .....	52
1.2. OM et structure électronique de l'éthylène .....	54
1.3. OM et structure électronique de l'éthane .....	58

2. Polyènes conjugués .....	62
2.1. OM et structure électronique de l'allyle .....	63
2.2. OM et structure électronique du butadiène .....	64
2.3. OM et structure électronique du cation cyclopropényle .....	65
2.4. OM et structure électronique du cyclobutadiène .....	66
2.5. OM et structure électronique du benzène .....	67
2.6. Composés aromatiques et antiaromatiques : règle de Hückel .....	68
<i>Exercices</i> .....	69
<b>Chapitre 9 Diagrammes de corrélation. Exemples modèles de <math>H_3^+</math> et <math>H_3^-</math></b> .....	<b>73</b>
1. Règles pour le tracé des diagrammes de corrélation .....	74
1.1. Stabilisation ou déstabilisation des OM .....	74
1.2. Conservation de la symétrie des OM .....	75
1.3. Règle de non-croisement des OM de même symétrie .....	75
2. Diagramme de corrélation (linéaire $\rightarrow$ coudé) pour une espèce $H_3$ .....	76
2.1. Modèle géométrique .....	76
2.2. Symétrie des OM .....	77
2.3. Evolution énergétique des OM .....	77
3. Géométrie de $H_3^+$ .....	79
4. Géométrie de $H_3^-$ : règle de la plus Haute orbitale Occupée .....	80
4.1. Règle de la HO .....	80
4.2. Géométrie de $H_3^-$ .....	81
4.3. Effet Jahn-Teller .....	82
5. Conclusion .....	82
<i>Exercices</i> .....	83
<b>Chapitre 10 Géométrie des molécules <math>AH_2</math> et <math>AH_3</math></b> .....	<b>85</b>
1. Molécules $AH_2$ .....	85
1.1. OM de $AH_2$ linéaire .....	85
1.2. Diagramme de corrélation : $AH_2$ linéaire $\rightarrow$ $AH_2$ coudée .....	86
1.3. Géométrie linéaire ou coudée? .....	91
2. Molécules $AH_3$ .....	92
2.1. OM de $AH_3$ trigonale .....	92
2.2. Diagramme de corrélation : $AH_3$ trigonale $\rightarrow$ $AH_3$ pyramidale .....	93
2.3. Géométrie trigonale plane ou pyramidale? .....	97
3. Extension de la méthode à des molécules plus complexes .....	98
<i>Exercices</i> .....	99
<b>Chapitre 11 Etude de la géométrie des molécules à partir des orbitales de fragment</b> ...	<b>101</b>
1. Interactions à deux et quatre électrons .....	101
1.1. Conséquences énergétiques .....	102
1.2. Transfert électronique .....	103

2. Exemples modèles de $H_3^+$ et $H_3^-$ .....	103
2.1. Géométrie de $H_3^+$ .....	104
2.2. Géométrie de $H_3^-$ .....	105
3. Hyperconjugaison .....	106
3.1. Conformation du dication $C_2H_4^{2+}$ .....	106
3.2. Cation éthyle $CH_3CH_2^+$ .....	109
<i>Exercices</i> .....	114
<b>Chapitre 12 Introduction à l'étude de la réactivité</b> .....	<b>119</b>
1. Description usuelle d'une réaction chimique .....	119
1.1. Schéma réactionnel, acte élémentaire .....	119
1.2. Mécanisme réactionnel .....	120
1.3. Coordonnée de réaction .....	120
1.4. Profil énergétique, état de transition, intermédiaire réactionnel .....	121
2. Approximation des orbitales frontières .....	122
2.1. Formulation .....	123
2.2. Réactifs électrophiles et nucléophiles .....	124
2.3. Limites de validité de l'approximation .....	124
3. Réactions de cycloaddition .....	126
3.1. Cycloaddition thermique [4s + 2s] .....	127
3.2. Cycloaddition thermique [2s + 2s] .....	129
3.3. Généralisation pour les cycloadditions [ms + ns] .....	130
3.4. Compléments sur la cycloaddition [2 + 2] .....	130
4. Exemples de réactions ioniques .....	134
4.1. Mécanisme $S_N2$ .....	134
4.2. Règle de Markownikov .....	135
<i>Exercices</i> .....	140
<b>Chapitre 13 Méthodes de calcul Hückel et Hückel étendue</b> .....	<b>143</b>
1. Simplification de l'Hamiltonien électronique .....	144
1.1. Hamiltonien moléculaire .....	144
1.2. Approximation de l'hamiltonien monoélectronique .....	144
1.3. Expression de l'énergie électronique totale .....	145
2. Déterminant séculaire .....	146
2.1. Introduction de la théorie LCAO .....	146
2.2. Expression du déterminant séculaire .....	147
2.3. Signification physique des termes $H_{aa}$ et $H_{ab}$ .....	149
3. Application à l'interaction de 2 OA sur 2 centres .....	150
3.1. Interaction de deux OA identiques .....	150
3.2. Interaction de deux OA différentes .....	154
3.3. Interaction de deux OA de recouvrement nul .....	158

# X TABLE DES MATIÈRES

4. Méthodes de calcul Hückel et Hückel étendue .....	158
4.1. Méthode Hückel étendue .....	158
4.2. Méthode Hückel simple .....	160
4.3. Comparaison des deux méthodes .....	162
5. Calculs Hückel sur quelques polyènes conjugués .....	164
5.1. Système $\pi$ de l'allyle .....	164
5.2. Système $\pi$ du butadiène .....	169
5.3. Système $\pi$ du benzène .....	173
<i>Exercices</i> .....	179
<b>Annexe. Charge électronique et charge nette sur un atome (méthode Hückel simple) .....</b>	<b>183</b>
<b>Corrigés des exercices</b> .....	<b>185</b>
<b>Index</b> .....	<b>217</b>

Cet ouvrage de chimie s'adresse en priorité aux étudiants du deuxième cycle universitaire ainsi qu'aux élèves des grandes écoles. Il fait suite au tome 1 intitulé «De l'atome aux molécules simples» destiné aux étudiants de premier cycle.

La *méthode des fragments* est tout d'abord exposée pour construire les orbitales moléculaires de systèmes modèles  $H_n$ , puis appliquée à des molécules plus complexes ( $AH_3$ ,  $AH_4$  acétylène, éthylène, éthane, système  $\pi$  de polyènes conjugués).

L'étude de la *géométrie des molécules* est ensuite développée en utilisant soit la méthode des diagrammes de corrélation (molécules  $AH_2$  linéaires ou coudées, molécules  $AH_3$  planes ou pyramidales), soit la méthode des fragments qui permet notamment de mettre en évidence le phénomène d'hyperconjugaison et ses conséquences conformationnelles (dication de l'éthylène, cation éthyle).

Le problème de la *réactivité chimique* est abordé par la méthode des orbitales frontières qui est appliquée à l'étude de quelques réactions organiques fondamentales : réaction de Diels-Alder,  $S_N2$ , règle de Markownikov.

Enfin, les *méthodes de calcul Hückel et Hückel étendue* sont présentées. De nombreux résultats admis dans le tome 1 sont ainsi démontrés et plusieurs exemples de calculs Hückel sur des polyènes conjugués sont traités en détail (allyle, butadiène, benzène).

Cet ouvrage est illustré de nombreux schémas qui en facilitent la compréhension et chaque chapitre est suivi d'exercices corrigés (environ soixante-dix au total).

Titulaire d'un doctorat d'État, **Yves Jean** est professeur à l'université de Paris-Sud (Orsay). Il enseigne la théorie des orbitales moléculaires et ses applications à la chimie en premier cycle (module d'orientation), en licence de physico-chimie moléculaire et en maîtrise de chimie. Il est, d'autre part, responsable pour le centre d'Orsay du DEA de chimie informatique et théorique et a participé à la formation continue des professeurs des classes préparatoires.

Son domaine de recherche privilégié concerne l'application de la théorie des orbitales moléculaires aux problèmes de structure et de réactivité des molécules organiques et des complexes des métaux de transition.

Ancien élève de l'ENS Saint-Cloud, agrégé de chimie, docteur d'État, **François Volatron** est chargé de recherche au CNRS. Il enseigne à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de Paris ainsi que dans le cadre du DEA de chimie informatique et théorique, et a participé à la formation continue des professeurs des classes préparatoires.

En recherche, il se consacre principalement à l'application de la théorie des orbitales moléculaires aux problèmes de structure et de réactivité en chimie organo-métallique.



9 782840 740667

Code : 2 0664

ISBN : 2-84074-066-4