



SCIENCES SUP

*Cours et exercices corrigés*

Licence 3 • Master • Écoles d'ingénieurs

# LIAISONS CHIMIQUES

Structure et réactivité

*Alain Sevin*  
*Christine Dézarnaud-Dandine*

DUNOD

# Table des matières

PRÉFACE	V
AVANT-PROPOS	XIII
CHAPITRE 1 • DES ORBITALES ATOMIQUES AUX ORBITALES MOLÉCULAIRES	1
1.1 Introduction	1
1.1.1 Unités et ordres de grandeur	2
1.1.2 Unités d'énergie	3
1.1.3 Unités atomiques	3
1.1.4 Conventions de signe pour l'énergie	3
1.1.5 Les principaux opérateurs de la chimie quantique	4
1.2 Principes de quantification	5
1.2.1 La fonction d'onde	6
1.2.2 Relation au temps	6
1.2.3 Longueur d'onde associée à une particule	6
1.2.4 Principe de correspondance : mécanique classique $\Leftrightarrow$ mécanique quantique	7
1.2.5 Équation de Schrödinger	7
1.2.6 Notation de Dirac	8
1.2.7 Méthode utilisée dans la suite de ce chapitre	8
1.3 Onde plane à une dimension	9
1.3.1 Dérivation de l'équation de Schrödinger à une dimension	10
1.4 L'atome de Bohr	12
1.4.1 Énergies des <i>OA</i> d'après le modèle de Bohr	14
1.4.2 Nature des <i>OA</i> des atomes selon le modèle de Bohr	15

1.5	Résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde	17
1.6	Fonctions d'onde hydrogénoïdes : nombres $n, l, m$	19
1.7	Forme mathématique des fonctions d'onde : le concept d'Orbitale Atomique (OA)	20
1.7.1	Étude des parties radiales	21
1.7.2	Étude des parties angulaires	23
1.7.3	Représentation conventionnelle des Orbitales Atomiques	24
1.8	Orbitales atomiques des atomes réels	24
1.9	L'ion moléculaire $H_2^+$	26
1.9.1	Élaboration d'une fonction d'essai et résolution mathématique correspondante	28
1.9.2	Signification physique de $\Psi_1$ et $\Psi_2$	29
1.9.3	Résolution explicite de l'ensemble des équations obtenues	30
1.10	Exposé qualitatif condensé du contenu des pages précédentes	33
1.10.1	Détermination des Orbitales Atomiques (OA)	33
1.10.2	Conventions de dessin	34
1.10.3	Propriétés associées aux OA	34
1.10.4	Orbitales Atomiques des atomes réels	35
1.10.5	Construction de la classification périodique	36
1.10.6	Électrons de valence	37
<b>EXERCICES</b>		38
1.1	(*) Les principaux constituants de l'atome	38
1.2	(**) Les Orbitales Atomiques de l'atome d'hydrogène	39
1.3	(**) Orthogonalité des Orbitales Atomiques 1s et 2s, d'une part et 2s et 2p <sub>z</sub> d'autre part	40
1.4	(**) Potentiel d'ionisation, Affinité Électronique et électronégativité	41
1.5	(***) Densité de probabilité radiale de l'orbitale 1s	43
1.6	(***) Étude de la molécule d'azote	46
1.7	(***) Le diagramme des niveaux d'énergie de la molécule LiH	50
1.8	(*) Un modèle homothétique de l'atome d'hydrogène et son électron	52
1.9	(**) Potentiel d'ionisation et configuration électronique	52
1.10	(**) Énergies selon la théorie de l'atome de Bohr	53
<b>CHAPITRE 2 • LA MÉTHODE DE HÜCKEL APPLIQUÉE AUX ORBITALES MOLÉCULAIRES</b>		55
2.1	Obtention de la fonction d'onde d'une molécule : Orbitales Moléculaires (OM)	55
2.2	Représentation graphique du recouvrement	56
2.3	Intégrales de résonance $H_{ik}$	57
2.4	Résolution dans le cas général	58

2.5	Énergies et ionisation
2.6	Méthode de Hückel
2.7	Rôle fondamental
2.7.1	Niveaux d'énergie
2.7.2	Quantité de mouvement
2.7.3	Conservation de l'énergie
2.7.4	Appareil de mesure
2.7.5	Calculs
2.7.6	Exemples
2.7.7	Calculs de l'énergie
2.7.8	Exemples
2.7.9	Exemples
2.7.10	Exemples

**EXERCICES**

2.1	(**) De l'ionisation
2.2	(***) La méthode de Hückel
2.3	(**) Le groupement
2.4	(**) Symétrie
2.5	(***) Étude de l'ion
2.6	(***) Étude de l'ion

**CHAPITRE 3 • POLYÈNES**

3.1	Dessin de l'ion
3.1.1	Calculs
3.2	Recouvrement
3.3	Construction de l'ion
3.3.1	Calculs
3.3.2	Calculs
3.3.3	Calculs
3.4	Polyènes et ions
3.4.1	Calculs
3.5	Polyènes : propriétés
3.6	Propriétés de l'ion
3.6.2	Propriétés
3.7	Propriétés de l'ion

2.5	Énergies et fonctions d'onde associées pour la molécule $H_2$	59
2.6	Méthode de Hückel généralisée et méthode de Hückel dite « simple »	60
2.7	Rôle fondamental de la symétrie	61
2.7.1	Notion de symétrie locale	61
2.7.2	Quelques propriétés de symétrie déduites de l'examen d'un jeu de boules	66
2.7.3	Généralisation des résultats empiriques précédents	68
2.7.4	Aperçus qualitatifs sur la théorie des groupes à l'usage des chimistes	72
2.7.5	Conventions pour le choix des axes et des opérations de symétrie spatiale	74
2.7.6	Exemples de groupes ponctuels : $C_s$ et $C_{2v}$ , définitions et généralités	74
2.7.7	Un théorème fondamental relatif aux éléments de matrice du type $O_{ij} = \langle \Psi_i   \hat{O}   \Psi_j \rangle$	77
2.7.8	Étude de la molécule $AH_2$ dans la géométrie $C_{2v}$	77
2.7.9	Étude de $C_2H_4$ (groupe $D_{2h}$ )	80
2.7.10	Étude d'un groupe comportant des représentations irréductibles dégénérées : $C_{3v}$	81
<b>EXERCICES</b>		84
2.1	(**) De l'emploi du jeu de boules dans le traitement du recouvrement entre OA de type $2p$	84
2.2	(***) La notion d'Orbitales de Symétrie dans le cas d'une molécule carrée	87
2.3	(**) Le groupe ponctuel $D_{3h}$ : étude de la molécule $AlCl_3$	93
2.4	(**) Symétrie de quelques molécules usuelles	99
2.5	(***) Étude des OM de l'ammoniac $NH_3$	102
2.6	(***) Étude de la molécule $F_2$	106
<b>CHAPITRE 3 • POLYÈNES ET ANNULÈNES</b>		111
3.1	Dessin des hybrides d'OA	111
3.1.1	Composition vectorielle des OA $2p$	112
3.2	Recouvrements du type $\sigma$ et $\pi$	114
3.3	Construction des OM de l'éthylène	116
3.3.1	Obtention des OM $\pi$	117
3.3.2	Cas du déterminant $10 \times 10$	117
3.3.3	Bilan thermodynamique	118
3.4	Polyènes et annulènes	119
3.4.1	Conventions de dessin	121
3.5	Polyènes : propriétés générales	121
3.6	Propriétés des solutions de C. A. Coulson pour les polyènes	122
3.6.2	Propriétés des coefficients $c_1$ et $c_N$	123
3.7	Propriétés de symétrie des coefficients	124

3.8	Annulènes : énergies et <i>OM</i> associées	125
3.8.1	Construction graphique des solutions de l'énergie pour un annulène	127
3.8.2	Étude du motif cyclopropényle : $C_3H_3$	128
3.8.3	Remplissage des niveaux électroniques du radical cyclopropényle	129
3.9	Comparaison entre le système allylique $C_3H_5$ et le système cyclopropénique $C_3H_3$	130
3.9.1	Comparaison du cation et de l'anion allyle au cation cyclopropényle	131
3.9.2	La résonance dans le système allylique	131
3.10	Charges et indices de liaison $\pi$	132
3.10.1	Applications : éthylène $C_2H_4$ , $C_3H_5$ et $C_3H_3$ (radicaux, cations et anions)	132
3.11	Énergie de conjugaison	135
3.12	Étude comparative du butadiène et du cyclobutadiène	136
3.12.1	Étude du butadiène	136
3.13	Les composés butadiéniques dans l'industrie et la nature	138
3.14	Étude du cyclobutadiène	141
3.15	Annulènes (arènes) : aromaticité et antiaromaticité	142
3.16	Un exemple récent d'application des règles d'aromaticité	145
<b>APPLICATIONS</b>		147
3.A.	Traitement des hétéroatomes par la méthode de Hückel	147
3.B.	Paramétrisation de la méthode de Hückel pour les hétéroatomes	149
3.C.	Utilisation de la table précédente : obtention des <i>OM</i> du formaldéhyde	150
3.D.	Étude des valeurs propres d'un déterminant $2 \times 2$ en fonction de $k$	151
3.E.	Comparaison de deux systèmes comportant un atome d'oxygène	153
<b>EXERCICES</b>		154
Exercice 3.1 (*)		154
Exercice 3.2 (**)		156
Exercice 3.3 (**)		158
Exercice 3.4 (**)		159
Exercice 3.5 (**)		162
Exercice 3.6 (**)		164
Exercice 3.7 (***)		166
<b>CHAPITRE 4 • DE LA CHIMIE CONSIDÉRÉE COMME UNE APPLICATION</b>		
<b>DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS</b>		169
4.1	Le cadre conceptuel de la théorie des perturbations appliquée à la chimie	169

4.2	Exposé succinct de la théorie des perturbations	170
4.3	Résolution approchée de (4.5) dans le cas de deux niveaux quasi-dégénérés	172
4.4	Résolution approchée de (4.5) dans le cas de deux niveaux éloignés en énergie	174
4.4.1	Dessin des fonctions d'onde associées	175
4.5	Établissement d'une règle d'or : interaction d'une OM d'un fragment avec plusieurs OM d'un partenaire	176
4.6	Dessin qualitatif des fonctions d'onde résultant des interactions de perturbation	177
4.6.1	Construction d'une fonction d'onde de perturbation dans le cas de deux niveaux dégénérés	178
4.6.2	Construction d'une fonction d'onde de perturbation dans le cas de deux niveaux non dégénérés	180
4.7	Théorie des Orbitales Moléculaires frontières	182
4.7.1	Les OM frontières	182
4.8	Donneurs et accepteurs d'électrons	184
4.9	Interactions entre OM frontières	185
4.10	Interaction entre un donneur et un accepteur d'électrons	187
4.11	Extension de la théorie des OM frontières	188
<b>APPLICATIONS</b>		190
4.A.	Interaction des OM du formaldéhyde avec un électrophile	190
4.B.	Interaction entre une cétone ou un aldéhyde et un nucléophile : additions aux composés carbonyles	192
4.C.	Compétition entre addition [1-2] et addition [1-4] sur les cétones et aldéhyde conjugués (réactions de Michäel)	195
4.D.	Obtention qualitative des OM du furanne	199
4.E.	Comparaison d'une addition électrophile (H <sup>+</sup> ) et une addition nucléophile (H <sup>-</sup> ) à l'éthylène	201
<b>EXERCICES</b>		205
Exercice 4.1 (*)	Rôle du recouvrement dans les interactions à quatre électrons	205
Exercice 4.2 (*)	Étude du proton solvaté [H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> par la méthode des perturbations	206
Exercice 4.3 (**)	Étude de l'interaction Donneur/Accepteur	207
Exercice 4.4 (***)	Étude des composés en série oxazole	211
Exercice 4.5 (**)	Étude du triméthylèneméthane	215
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		221
Un cinquième chapitre intitulé : Théorie des perturbations, symétrie et topologie. Applications aux réactions de cycloaddition et d'électrocyclisation <i>ainsi que de nombreux exercices corrigés</i> en relation avec les chapitres 4 et 5 sont disponibles sur Internet.		

Alain Sevin • Christine Dézarnaud-Dandine

# LIAISONS CHIMIQUES

## Structure et réactivité

Ce livre présente de façon simple la théorie des Orbitales Moléculaires (OM) constituées à partir des Orbitales Atomiques (OA). Il aborde aisément les notions fondamentales permettant la description de la liaison chimique sans avoir recours à un formalisme mathématique lourd. Son but est de fournir à l'étudiant une solide connaissance des phénomènes chimiques à partir de notions élémentaires : OA, OM, symétrie des molécules, réactivité .

Le cours est illustré de nombreux schémas qui facilitent sa compréhension et un nombre important d'exercices résolus en fin de chapitres permet à l'étudiant de s'entraîner. Des compléments de cours et des exercices supplémentaires sont disponibles sur le site web [www.dunod.com](http://www.dunod.com).

L'ouvrage s'adresse aux étudiants en Licence 3 ou Master 1 ainsi qu'aux élèves ingénieurs en chimie et chimie-physique.



ISBN 2 10 049499 6



[www.dunod.com](http://www.dunod.com)



ALAIN SEVIN

est directeur de recherche au CNRS, ingénieur E.N.S.C.P., ancien enseignant à l'École Polytechnique et à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées.

CHRISTINE DEZARNAUD-DANDINE

est maître de conférence à l'université Paris VI – Pierre et Marie Curie, docteur en chimie-physique (Paris VI) et en philosophie (Paris IV).

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE

