

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
Chapitre 6 Méthode des orbitales de fragment. Application à quelques systèmes modèles	1
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
Chapitre 7 Molécules AH_3 trigonales, AH_4 tétraédriques et AH_3 pyramidales	29
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
Chapitre 8 Grosses molécules	51
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
Chapitre 9 Diagrammes de corrélation. Exemples modèles de H_3^+ et H_3^-	73
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
Chapitre 10 Géométrie des molécules AH_2 et AH_3	85
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
Chapitre 11 Etude de la géométrie des molécules à partir des orbitales de fragment ...	101
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
Chapitre 12 Introduction à l'étude de la réactivité	119
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
Chapitre 13 Méthodes de calcul Hückel et Hückel étendue	143
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 π de l'allyle	164
5.2. Système π du butadiène	169
5.3. Système π du benzène	173
<i>Exercices</i>	179
Annexe. Charge électronique et charge nette sur un atome (méthode Hückel simple)	183
Corrigés des exercices	185
Index	217

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 π 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