



SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Licence 3 • Master • Écoles d'ingénieurs

LIAISONS CHIMIQUES

Structure et réactivité

Alain Sevin
Christine Dézarnaud-Dandine

DUNOD

LIAISONS CHIMIQUES

Structure et réactivité

Consultez nos catalogues sur le Web

The screenshot shows the Dunod website interface. At the top, there is a search bar with the text "Recherche" and a dropdown menu set to "Par Titre". Below the search bar, the Dunod logo is visible, along with the text "Éditions ETSF InterEditions Microsoft Press". The main navigation bar includes links for "Accueil", "Contacts", and several subject categories: "Sciences et Techniques", "Informatique", "Gestion et Management", and "Sciences Humaines". There are also links for "Acheter" and "Mon panier".

The central content area is divided into several sections:

- Interviews:** Features two interviews. The first is "Comme nous avons changé ! La saga inédite de 50 ans de bouleversements socioculturels" by Alain de Vulpian. The second is "Mars, planète de mythes, planète d'espoirs" by Francis Rocard.
- Événements:** Announces "Saint-Valentin : j'aime mon couple... et je le soigne ! Interview exclusive de H. Jaoui".
- En librairie ce mois-ci:** Promotes "Spécial Révisions scientifiques" for exam preparation.
- Nouveautés:** A section titled "Nouveautés - Nouveautés - Nouveautés" featuring three new books:
 - "Image numérique couleur" by Alain Trémeau, Christine Fernandez-Maloigne, and Pierre Bonton.
 - "Risque Pays 2004" by Coface, Le Moci.
 - "Détection et prévention des intrusions IDS" by Thierry Evangelista.
- LES BIBLIOTHÈQUES DES MÉTIERS:** Lists various professional libraries such as "Gestion industrielle", "Métiers du vin", "Directeur", "d'établissement social et médico-social", etc.
- LES NEWSLETTERS:** Lists various newsletters including "Action sociale", "Entreprise", "Informatique et NTIC", "Documentation pour l'industrie", and "Toutes les newsletters".

At the bottom of the page, there are links for "bibliothèques des métiers", "newsletters", "ediscience.net", and "expert-sup.com", along with a "Notice légale" link.

www.dunod.com

LIAISONS CHIMIQUES

Structure et réactivité

Alain Sevin

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 Dézarnaud-Dandine

Maître de conférences à Paris VI
Docteur en chimie-physique (Paris VI)
Docteur en philosophie (Paris IV)

DUNOD

Illustration de couverture : *DigitalVision*

Ce pictogramme mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du **photocopillage**.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les

établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la

possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie (**CFC**, 20 rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2006

ISBN 2 10 049499 6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface

Les modèles en science sont bâtis de bien des façons. Il est possible de partir d'un point de vue purement empirique. Ou bien d'idées préconçues sur les facteurs physiques qui sont à considérer. Il est également possible de partir de la théorie complète (tout en sachant que ce qui a pu passer quelque temps pour complet peut se révéler en réalité ne pas l'être, songeons à la mécanique newtonienne et à la mécanique quantique.) Nous prenons alors cette théorie complète et en détachons certains morceaux, réduisant ainsi la complexité jusqu'à ce que nous obtenions quelque chose de simple et d'aisément traitable. Puis, nous réintroduisons la complexité, par petites étapes, afin d'atteindre une meilleure simulation de la réalité.

À première vue, la théorie de la liaison chimique semble un bel exercice consacré à cette construction de modèle. Nous avons l'équation de Schrödinger. Nous pouvons la résoudre pour l'atome H. Nous rencontrons alors de grandes, grandes difficultés, pour obtenir des solutions pour les atomes comportant plusieurs électrons, sans parler des molécules. Est-ce pour autant que nous baissons les bras ? Certes non ; nous négligeons l'interaction électron/électron et nous construisons une théorie monoélectronique des molécules, utilisant les orbitales atomiques. Puis, nous commençons à réintroduire ce que nous avons laissé en route.

Ah, si les choses étaient aussi simples ! En fait, si nous suivions cette voie sommaire, nous n'arriverions jamais à un contact fécond avec la chimie. Au lieu de cela, un autre fait apparaît dans la théorie, à la fois simple mais aux conséquences immenses, que les auteurs introduisent dans cet ouvrage. Revenant à l'équation qui a été élaguée, ils retiennent l'essentiel du langage de la mécanique quantique, de la méthode variationnelle, des orbitales moléculaires, de la théorie des perturbations et de la théorie des groupes. Mais ce qui rend l'ensemble prédictif et productif, ce n'est pas la réintroduction des termes négligés, ou le fait de savoir si l'expression des

perturbations converge. Au lieu de ces préoccupations, dans cette façon hybride de construire des modèles, d'autres approximations sont introduites, telle que la proportionnalité approximative des éléments de matrice aux intégrales de recouvrement. Ces nouvelles approximations sont moins justifiées par la tâche de reconstituer la théorie qui a été tronquée que par le désir d'élaborer un lien avec les idées de la chimie : notion de liaison, de conjugaison, d'effet de substituant, d'acide ou de base.

Le langage de la chimie, consacré par le temps, est explicitement graphique. Au premier abord, la mécanique quantique semble bien éloignée du monde de la chimie : tout ce dont nous semblons disposer sont des probabilités, et avant tout des mathématiques appliquées. Mais les Orbitales Atomiques (sous forme réelle, devenant plus réelles à mesure que nous les utilisons) sont le pont entre les deux langages. Les Orbitales Moléculaires sont avant tout graphiques et, grâce aux notions liées aux diagrammes d'interaction et aux Orbitales Frontières, elles permettent de bâtir une logique qui, d'une certaine manière, relevant à la fois du graphique et de la syntaxe, s'assimile à celle qui régit la réactivité et la synthèse.

La façon dont la mécanique quantique évolue vers un véritable modèle chimique est remarquable !

Roald Hoffmann
(prix Nobel de chimie 1981)

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 Ψ_1 et Ψ_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
EXERCICES		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 $2p_z$ 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
CHAPITRE 2 • LA MÉTHODE DE HÜCKEL APPLIQUÉE AUX ORBITALES MOLÉCULAIRES		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 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
EXERCICES		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
CHAPITRE 3 • POLYÈNES ET ANNULÈNES		111
3.1	Dessin des hybrides d'OA	111
3.1.1	Composition vectorielle des OA $2p$	112
3.2	Recouvrements du type σ et π	114
3.3	Construction des OM de l'éthylène	116
3.3.1	Obtention des OM π	117
3.3.2	Cas du déterminant 10×10	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 π	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
	APPLICATIONS	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 2×2 en fonction de k	151
3.E.	Comparaison de deux systèmes comportant un atome d'oxygène	153
	EXERCICES	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
	CHAPITRE 4 • DE LA CHIMIE CONSIDÉRÉE COMME UNE APPLICATION DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS	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
APPLICATIONS		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 carbonylés	192
4.C.	Compétition entre addition [1-2] et addition [1-4] sur les cétones et aldéhyde conjugués (réactions de Michâel)	195
4.D.	Obtention qualitative des OM du furanne	199
4.E.	Comparaison d'une addition électrophile (H^+) et une addition nucléophile (H^-) à l'éthylène	201
EXERCICES		205
Exercice 4.1 (*) Rôle du recouvrement dans les interactions à quatre électrons		205
Exercice 4.2 (*) Étude du proton solvaté $[H_3O_2]^+$ 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
BIBLIOGRAPHIE		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.		