

Liaisons covalentes et orbitales moléculaires → orbital
→ HMO

OA cf fihe CO de la class° périodq

Biblio: - cours P. Verot

- La structure e^- des π tome 1 (et 2), Yves Jean et Volakron
- Element de chimie qtq à l'usage des chimistes; Rivail (très Hg)
- Tout-en-un, PC/PC*, Fasset
- Inorganic chemistry, Miessler
- Introduction à la chimie quantique, Hiberky
- Molecular orbitals and organic chemical reactions, Fleming

I) Représentations et géométrie

A) Théorie de Lewis (Jean tome 1 chap 1) (1915)

* Struct. de Lewis: l. → 2 at. vient du partage de 2 e^- de valence.

↳ règle de l'octet et charge formelle

* A/B de Lewis

* Moment dipolaire des π diatq: $|\mu| = qd$ (schéma p 12 Jean tome 1)

B) Résonance et mésoméie

- * Formes mésom. les \oplus imp: - respecte règle de l'octet
- fait apparaître max de l.
- évite l'apparut de charges formelles trop nbses.

D) Géom. des molécules

* Modèle de Cram: représentat en 3D.

* Th. VSEPR: C° de chq at., les paires d' e^- de valence s'éloignent le \oplus possible les unes des autres afin de minimiser leur répulsion.

→ $AX_mE_n \rightarrow$ géom.

Rayon covalent = $\frac{1}{2}$ distance entre 2 noyaux atomq idq liés par l. cov.

II) Orbitales moléculaires

A) Approximations et hypothèses (Fesset et Jean tome 1)

* Approximat de Born - Oppenheimer: les noyaux peuvent être considérés comme fixes \rightarrow on résout le hamiltonien électronique.

* Approx^e monoélectronique: chq e^- se comportent \hat{c} $1e^-$ ds un chp moyen généré par noyau et autres e^- (negl. couplage e^-)

$$\Phi(\vec{r}_i) = \prod_k \phi_k(\vec{r}_i) \quad \phi_k = \text{OM}$$

* Combi linéaire d'OA: $\phi_i = \sum_j c_j \chi_j$ $\chi_j = \text{OA}$

l'approximat de la troncature de la méthode CLOA si on ne s'intéresse qu'aux OA associées aux e^- de valence.

B) Interactions de 2 OA (Fesset et Jean)

$$H\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad \text{et} \quad H\psi = E\psi$$

l. Déterminant séculaire:

$$\langle \chi_i | H | \chi_i \rangle = \alpha_i \quad (<0) \quad \text{intégrale Coulombienne}$$

$$\langle \chi_i | H | \chi_j \rangle = \beta_{ij} \quad (<0) \quad \text{de résonance}$$

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = S_{ij} \quad \text{de recouvrement}$$

1. Solut non triviale de l'éq. de Schrö si le dét. séculaire = 0:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Ex: ion H_2^+ et H_2 \rightarrow Fesset p 477 (+ Jean p 86) + Fleming

* Interact à 2 OA identiques

Jean p 76-84

" " " " "

c) Systèmes conjugués : Méthode de Hückel (Fleming chap 1.4 et 1.5)

Jean Tome 2

* Méthode de Hückel simple :

Hyp: - on ne s'intéresse qu'aux e⁻ du syst π .

$$- \begin{cases} h_{i,i} = \alpha_i \\ h_{i,j} = \beta_i & \text{si } j = i \pm 1 \\ h_{i,j} = 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$h_{ij} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle$$

$$- \begin{cases} S_{i,i} = 1 \\ S_{i,j} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

* Méthode étendue: - on peut prendre en compte syst σ

$$\rightarrow S_{i,j} \neq 0$$

↳ autres approx⁺ (ex: Wolfsberg - Helmholtz)

* Méthode \rightarrow cf cours P. Verot

+ Applicat aux polyènes \rightarrow cercle de Frost

- syst aromatz⁺

d) Méthode des fragments (Jean Tome 2, Hibierty) (Fesset p 502-509) cours P. Verot

* 2 frags interagissent si: \rightarrow ils ont la m^e sym

\rightarrow ils ont recouvrement assez imp

\rightarrow + d'interact si Σ des 2 frags = proches.

* 2 orb. de frags \rightarrow 2 O π .

Ex: H_3 (Fesset) et BeH_2

\Rightarrow orb^s frontières = \oplus H_{1s} occupée et \oplus basse vacante.

\Rightarrow Diagramme de Walsh (Hibierty p 46 et 66)

E) Réactivité (cours P.V + Fleming)

* Prédire réactivité + réact ions, pericycl⁺, radical⁺

(+) TH. HSAB; orb hybrides; descarte en sym; lim H. orb. frontières (cours P.V)