CHIMIE



Antoine Hoste Corentin Chatelier Alexander Micklewright

 \mathcal{PC}^{\star} Lycée du Parc $\mathbf{2012} - \mathbf{2013}$

Table des matières

I	Ch	imie	Organique	3
1	Car	bonyle		4
	1.1	Acétal	isation (Catalyse Acide)	4
	1.2	Protec	etion	4
	1.3		tion	4
	1.4		ons Nucléophiles	5
	1.5	Tauto	mérie céto-énol	6
	1.6	Énolat		6
	1.7	Aldolis	sation - Cétolisation	6
	1.8	Crotor	nisation	7
	1.9	C-Alk	ylation	8
	1.10	Réacti	ons des α -énones	8
			vlation α - β	9
	1.12	Annéla	ation de Robinson	9
2	Acid	dos Ca	rboxyliques	10
4	2.1		étés	10
	$\frac{2.1}{2.2}$	_	fication	10
	2.3		s d'acide	11
	2.0	2.3.1	Chlorures d'acyle	11
		2.3.2	Anhydrides	11
		2.3.3	Ester	12
		2.0.0		14
3	Alce			13
	3.1	-	génation	13
		3.1.1	Hydrogénation catalytique des alcanes	13
		3.1.2	Hydrogénation partielle des alcynes	13
	3.2		boration	14
		3.2.1	Boration	14
		3.2.2	Oxydation des alkylboranes	
		3.2.3	Bilan de l'hydroboration	14
		3.2.4	Halogenation	14
	3.3		dation	14
		3.3.1	Formation de l'époxyde	14
		3.3.2	Hydrolyse	15
	3.4	Synhy	droxylation	15

4	Hydrocarbures aromatiques 4.1 Halogénation	16 16
II	Chimie Générale	17
5	Définition des fonctions d'état F et G	19
6	Le Potentiel Chimique	20
7	Équilibres Chimiques	23
8	Diagramme d'Ellingham	25
9	Spectroscopie infrarouge et RMN 9.1 Niveaux d'énergie d'une molécule 9.2 Spectroscopie infrarouge 9.2.1 Principe 9.2.2 Allure du spectre 9.2.3 Tables 9.3 Résonnance magnétique nucléaire 9.3.1 Principe 9.3.2 Etude du signal 9.3.3 Aspect des pics	27 27 27 27 28
10	Équilibres d'Oxydoréduction10.1 Rappels de première année10.2 Pile10.3 Formule de NERNST10.4 Potentiel d'électrode10.4.1 Electrode à hydrogène10.4.2 Définition du potentiel d'électrode10.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction10.6 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH	33 34 34 34 35
11	Théorie de HÜCKEL simple 11.1 Théorie des orbitales moléculaires	36 36 36 37 37 37 38 40 40 40

Première partie Chimie Organique

Carbonyles

1.1 Acétalisation (Catalyse Acide)

 $\underline{\text{M\'ecanisme}}: a/b \iff A.N.R_1OH \iff a/b \iff a/b \iff E \iff A.N. \iff a/b$

1.2 Protection

A l'aide d'un diol. z.B : glycol $\left(\text{HO}^{\text{OH}}\right)$ 1) Protection 2) Réaction 3) Déprotection

1.3 Réduction

A.H. - A.M. - C.C. CHIMIE \mathcal{PC}^*

 \Rightarrow Pas d'action sur C=C

Rq: NaH, LiH!

1.4 Additions Nucléophiles

* Organomagnésiens : BASES avant tout!!!

$${\displaystyle \mathop{\rm R}^{\delta \ominus} - \mathop{\rm Mg}^{\delta \ominus} - X}$$

⋆ Cyanure d'Hydrogène :

* Alcynures :

★ Ylures de Phosphore :

1.5 Tautomérie céto-énol

Équilibre rapide.

Avec des β -dicétones, liaisons Hydrogène :

$$\bigcirc O \qquad \bigcirc O$$

1.6 Énolate

Obtention à l'aide d'une base forte : amidure (NH_3/NH_2) ou hydrure (LiH, NaH) ou LDA (diisopropylamidure de lithium).

1.7 Aldolisation - Cétolisation

Aldolisation

Cétolisation

Polyaddition En milieu basique, la réaction peut se poursuivre.

Rétroaldolisation - Rétrocétolisation

$$\begin{array}{c|c}
\text{OH} & \text{O} \\
& & \\
\hline
& & \\
\end{array}$$

Condensations croisées : Selon la nature des réactifs :

2 Aldéhydes (différents) énolisables \longrightarrow pas de sélection : 4x 25%.

1 Aldéhyde + 1 cétone énolisables \longrightarrow cétol issu de A+C majoritaire. Aldol issu de A+A, minoritaire. Cétol issu de C+C, ultraminoritaire.

1.8 Crotonisation

Déshydratation d'un aldol ou d'un cétol.

Sélectivité : obtention de C=C et C=O conjuguées, C=C substituée au maximum, (E) majoritaire devant (Z).

En milieu basique

A.H. - A.M. - C.C. Chimie \mathcal{PC}^*

1.9 C-Alkylation

1.10 Réactions des α -énones

Préparation : par réaction de **Crotonisation** ou par oxydation des alcools allyliques (avec MnO_2).

$$\begin{bmatrix} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$$

\implies Attaques/Additions 1-2 ou 1-4

* Organomagnésiens : Pas de sélectivité marquée entre 1-2 et 1-4.

 \star Organolithiens : Additions 1-2

BuCl + 2 Li
$$\xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}}$$
 BuLi + LiCl_(s)

* Organocuprates lithiés : Additions 1-4

4 EtLi + Cu₂I₂
$$\xrightarrow{\text{THF}}$$
 2 Et₂CuLi + 2 LiI_(s)

A.H. - A.M. - C.C. Chimie \mathcal{PC}^{\star}

Dialkylation α - β 1.11

Addition 1-4 suivie d'une C-Alkylation.

Annélation de ROBINSON 1.12

Cyclisation à 6 chaînons. β -dicétone (cétoester) + α -énone.

$$\xrightarrow{\text{E1Cb}} \bigcirc$$

Base des Stéroïdes

Acides Carboxyliques

2.1 Propriétés

Structure de type AX_3 au voisinage du C fonctionnel. Géométrie plane. Présence de liaisons hydrogènes (LH) intermoléculaires \longrightarrow formation de dimères.

IR:

$$\sigma_{C=O} = 1750 \text{ à } 1750 \text{ cm}^{-1}$$

 $\sigma_{O-H} = 2500 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}$

RMN:

H fonctionnel : très déblindé, $10 < \delta < 13$ ppm H porté par C en α , $2 < \delta < 3$ ppm

2.2 Estérification

$$\begin{array}{c}
O \\
O \\
O \\
O \\
\end{array}$$
+ $\begin{array}{c}
O \\
O \\
\end{array}$
+ $\begin{array}{c}
H_2O
\end{array}$

La vitesse augmente avec la température, mais $\underline{\mathbf{pas}}$ le rendement! La réaction peut être catalysée ($\mathrm{H_2SO_4}$ ou $\mathrm{H_3PO_4}$ ou APTS).

Mécanisme (réaction catalysée)

- 1. Protonation
- 2. AN de l'alcool
- 3. Réarrangement acide/base interne
- 4. Élimination de l'eau
- 5. Déprotonation

2.3 Dérivés d'acide

2.3.1 Chlorures d'acyle

$$O \longrightarrow Cl \longrightarrow Cl \longrightarrow Cl \longrightarrow HO-C-O-S$$

$$OH \longrightarrow Cl \longrightarrow Cl \longrightarrow Cl \longrightarrow Cl$$

2.3.2 Anhydrides

Par déshydratation des acides carboxyliques :

Par **substitution nucléophile** sur un chlorure d'acyle (obtention d'un anhydride **mixte**) :

$$\begin{array}{c} O \\ \\ O \\ \\ R_1 \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ O \\ \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ A \\ \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \\ \\ R_1 \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ O \\ \\ C \\ \\ R_2 \end{array}$$

Exemple des diacides:

COOH
$$\begin{array}{c} & \Delta \\ & - H_2O \end{array}$$
Acide orthophtalique
$$\begin{array}{c} \Delta \\ & O \end{array}$$
Anhydride phtalique

A.H. - A.M. - C.C. CHIMIE \mathcal{PC}^{\star}

2.3.3 Ester

Par substitution, mécanisme procédant par une addition nucléophile suivie d'une élimination, à partir d'un :

Chlorure d'acyle

Anhydride

$$Me \xrightarrow{O} O \qquad H = \overline{O} - Et$$

$$Me \xrightarrow{A.N.}$$

Alcènes

3.1 Hydrogénation

3.1.1 Hydrogénation catalytique des alcanes

Bilan: Alcène + $H_2 \longrightarrow$ Alcane

Catalyse: Nickel

Stéréochimie : Addition syn des deux H

Catalyse hétérogène en plusieurs étapes dans le Nickel

- 1. Diffusion externe des réactifs à la surface d'un grain de catalyseur
- 2. Diffusion interne à l'intérieur des pores du grain
- 3. Adsorption des réactifs
- 4. **Réaction** entre les espèces
- 5. **Désorption** des produits
- 6. **Diffusion interne** des produits
- 7. **Diffusion externe** des produits

3.1.2 Hydrogénation partielle des alcynes

Pour s'arrêter à l'alcane : nécéssité d'utiliser un catalyseur **désactivé** ex : Pd de Lundlar

3.2 Hydroboration

3.2.1 Boration

Conduit à un « trialkylborane » où le B se fixe sur le C le moins encombré

Bilan:
$$CH = CH_2 + BH_3 \longrightarrow (CH_2 - CH_2) > B$$

3.2.2 Oxydation des alkylboranes

Traitement oxydant des alkylboranes par $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ en solution basique \to **alcool**

3.2.3 Bilan de l'hydroboration

$$\begin{array}{c} & \text{CH}_3 \\ \hline & \text{1) BH}_3, \text{ Et}_2\text{O} \\ \hline & \text{2) H}_2\text{O}_2, \text{HO}^- \end{array}$$

3.2.4 Halogenation

Attaque d'un di-halogène ou du chlorure d'iode sur le un trialkylborane

3.3 Epoxydation

3.3.1 Formation de l'époxyde

Réaction entre un alcène et un **peracide**. Les acides les plus utilisés sont :

Acide peracétique :
$$H_3C-C-O$$

C'est une réaction stéréospécifique :

3.3.2 Hydrolyse

$$\begin{array}{c}
1) \text{ MCPBA} \\
\hline
2) \text{ H}_2\text{O}, \text{ HO}^-
\end{array}$$
HO

H

H

OH

H

Enantiomère

3.4 Synhydroxylation

On utilise KMnO₄ dilué en milieu basique à θ_{amb} ou OsO₄ à θ_{amb} en 48h

 \star Coupure des diols par l'acide periodique :

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{OH}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{HIO}_4 \\
\text{O}
\end{array}$$

A.H. - A.M. - C.C. CHIMIE \mathcal{PC}^{\star}

Hydrocarbures aromatiques

4.1 Halogénation

Bilan: Ph - H + $X_2 \longrightarrow$ Ph - X + HX Catalyseurs selon la nature de X_2 :

 \mathbf{Br} : FeBr $_3$ généré in situ par action de Br $_2$ sur Fe (2 Fe + 3 Br $_2$ \longrightarrow 2 FeBr $_3$)

 \mathbf{Cl} : AlCL₃ ou FeCl₃

I: Trop mauvais rendement

 \mathbf{F} : Trop explosif

Deuxième partie Chimie Générale

Définition des fonctions d'état F et G

Dans tout ce qui suit, le système est supposé contenir m constituants, dont n réactifs et p produits.

1. Fonctions d'état et différentielles :

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$dU = TdS - PdV + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dH = TdS + VdP + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dF = -SdT - PdV + d\tau - T\delta S_{cr}$$

$$dG = -SdT + VdP + d\tau - T\delta S_{cr}$$

2. Grandeur molaire partielle:

$$X_i = \frac{\partial X}{\partial n_i} \bigg)_{T, P, n_j}$$

3. <u>Utilisation du Théorème d'Euler :</u>

$$n_1 \cdot \frac{\partial X}{\partial n_1} + \dots + n_m \cdot \frac{\partial X}{\partial n_m} = X(T, P, n_1, \dots, n_m)$$

ou encore

$$X(T, P, n_1, ..., n_m) = \sum_{i=1}^{m} n_i . X_i$$

4. Grandeur de réaction :

$$\Delta rX = \frac{\partial X}{\partial \xi} \bigg)_{T,P}$$

Se combine linéairement si le système est siège de plusieurs réactions.

5. Lien entre grandeurs de réaction et grandeurs molaires partielles :

$$\Delta rX = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i . X_i$$

6. Relation de GIBBS-HELMOTZ :

$$H = -T^2. \frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T} \bigg)_{P,\xi}$$

Le Potentiel Chimique

1. Définition:

$$\mu_i = G_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \bigg)_{T,P,n_i}$$

2. <u>Différentielles et fonction d'état :</u>

$$-T.\delta S_{cr} = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i . \mu_i d\xi$$

de là , il vient

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i}\Big|_{TV} = \frac{\partial H}{\partial n_i}\Big|_{SV} = \frac{\partial U}{\partial n_i}\Big|_{SV}$$

3. Expression de G:

$$G = \sum_{i=1}^{m} n_i . \mu_i$$

4. Relation de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^{m} n_i . d\mu_i = -SdT + VdP$$

En pratique, avec une transformation isotherme et isobare :

$$\sum_{i=1}^{m} n_i . d\mu_i = 0$$

5. Influence de la pression et conséquences :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_i$$

ce qui entraine que pour les phases condensées, on néglige le plus souvent l'influence de la pression sur le potentiel. 6. Influence de la température et conséquences :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -S_i$$

ce qui entraine qu'on ne peut jamais négliger l'influence de la température sur le potentiel.

7. Gibbs-Helmotz:

$$H_i = -T^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} \bigg)_{P,\mathcal{E}}$$

8. Expression du potentiel pour le gaz parfait :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

9. Mélange idéal de gaz parfait \rightarrow pas d'interactions entre les gaz :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

10. Gaz réel:

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^0}\right)$$

avec f_i la fugacité du gaz : $f_i = \gamma_i.P$, γ_i coefficient de fugacité de A_i dans le mélange et

$$\lim_{P \to 0} \gamma_i = 1$$

11. Corps condensé pur :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P V_m^* dP$$

. Le plus souvent, on néglige l'intégrale et $\mu^*(T,P)=\mu^0(T)$. Sinon, on suppose V_m^* indépendant de P et on obtient

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + V_m^* \cdot (P - P^0)$$

12. Dans le cas d'un équilibre diphasique dans un système à l'équilibre thermodynamique, siège de $A_{\ell} \leftrightarrow A_{q}$, on peut écrire qu'à l'équilibre

$$\mu_{A,q} = \mu_{A,\ell}$$

13. <u>Loi de RAOULT</u>: Pour un système fermé, à l'équilibre thermomécanique, composé de m constituants, on a

$$P_i(T) = x_i . P_i^*(T)$$

avec $P_i^*(T)$ la pression de vapeur saturante de l'espèce A_i à la température T. La loi de Raoult est toujours vérifiée quand $x_i \to 1$.

On appelle mélange idéal un mélange dans lequel chaque constituant suit la loi de Raoult. En partant de l'égalité des potentiels des phases liquides et gazeuses, on obtient :

$$\mu_{i,\ell}(T,P) = \mu_{i,\ell}^0(T) + RT \ln(x_i)$$

14. Mélange réel :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^0(T) + RT \ln (a_{i,R})$$

On définit $a_{i,R}$ comme l'activité de A_i dans le mélange (convention symétrique) et $a_{i,R} = \gamma_{i,R}.x_i$ avec

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_{i,R} = 1$$

15. Loi de Henry:

$$P_i(T) = k_{i,h}.x_i$$

avec $k_{i,h}$ la constante de Henry, dépend du constituant A_i , de T, de la nature de A_i et de la composition. Pour un constituant vérifiant la loi de Henry,

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_{i,g}^0(T) + RT \ln(x_i) + RT \ln\left(\frac{k_{h,i}}{P^0}\right)$$

Dans l'échelle des fractions molaires,

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_i^{\infty}(T) + RT \ln (a_{i,H})$$

avec $a_{i,H}$ l'activité de A_i dans le mélange en convention asymétrique,

$$a_{i,H} = \gamma_{i,H}.x_i \ et \lim_{x_i \to 0} \gamma_{i,H} = 1$$

16. Solutions aqueuses très diluées :

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_i^{\bullet}(T) + RT \ln \left(\frac{[Ai]}{C^0}\right)$$

Équilibres Chimiques

1. Définition de l'affinité :

$$\mathcal{A} = -\frac{\partial G}{\partial \xi} = -\Delta rG$$

et également

$$\mathcal{A} = -\sum_{i=1}^{n+p} \nu_i.\mu_i$$

2. Sens d'évolution et critère d'équilibre :

$$\mathcal{A}d\xi = T\delta S_{cr}$$

d'où

$$Ad\xi \ge 0$$

et si $\mathcal{A}=0\Rightarrow\delta S_{cr}=0\Rightarrow$ équilibre. L'équilibre est stable si

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} < 0$$

3. Grandeurs standards de réaction :

$$\Delta rG = \Delta rH - T\Delta rS$$

 et

$$\Delta r G^0 = \Delta r H^0 - T \Delta r S^0$$

4. Variation avec la température :

$$\Delta r H(T_2) = \Delta r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta r C_p^{\ 0}.dT$$

 et

$$\Delta r S(T_2) = \Delta r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta r C_p^{\ 0}}{T} dT$$

5. Relation de Gibbs-Helmotz:

$$\Delta r H^0 = -T^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\Delta r G^0}{T}\right)}{\partial T} \bigg|_{P,\xi}$$

6. Loi deHess:

$$\Delta r X^0 = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i \Delta_f X^0$$

avec $\Delta_f X^0$ la grandeur standard de formation.

7. Expression de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = -\Delta r G_{(T)}^0 - RT \ln \left(\prod_{i=1}^{n+p} a_i^{\nu_i} \right)$$

8. Définition de la constante d'équilibre thermodynamique :

$$K^{0}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta r G^{0}(T)}{RT}\right)$$

d'où on tire

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right)$$

9. Relation de Van't Hoff:

$$\frac{d\ln K^0}{dT} = \frac{\Delta r H^0}{RT^2}$$

- 10. <u>Définitions de la variance :</u>
 - La variance v d'un système est son nombre de degré de liberté : paramètres intensifs que l'on peut faire varier de façon indépendante sans modifier la nature du système à l'équilibre
 - La variance v d'un système est le nombre minimum de paramètre intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour déterminer ou définir l'état du système à l'équilibre
 - La variance v d'un système est le nombre minimum de facteur d'équilibre intensif qu'il st nécessaire de connaître pour déterminer l'état d'équilibre du système.
 - Avec la règle des phases, cette définition devient

$$v = C + p - \varphi$$

11. Différentielle de l'affinité:

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta r H}{T} dT - \Delta r V. dP$$

- 12. <u>Loi de Le Chatelier</u>: Lors d'une augmentation (respectivement diminution) isotherme de pression, le système évolue dans le sens d'une diminution (respectivement augmentation) de volume.
- 13. Ajout à pression et température constant d'un constituant miscible à d'autre : si le constituant est actif, on compare K^0 et Q_r . Si le constituant est inerte, l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation de volume car les constituants "voient" une diminution de pression isotherme.

Diagramme d'Ellingham

On rappelle simplement que toutes les équations de réaction doivent être écrites avec le même nombre stoechiomètrique pour le dioxygène

Spectroscopie infrarouge et RMN

9.1 Niveaux d'énergie d'une molécule

On se place dans le référentiel barycentrique de la molécule. L'énergie d'une molécule a pour origine les électrons et le mouvement des atomes :

- La vibration : movement autour de positions d'équilibres :
 - valence : variation de distance internucléaires
 - déformation : variation d'angles valentiels
 - rotation : autour d'axes passant par le centre d'inertie
- On a donc une énergie totale

$$E = E_e + E_v + E_{rot}$$

– Sous l'effet d'un photon, une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie E_2 . On a la relation

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = h.\sigma.c$$

où σ est le nombre d'onde de la molécule et égal à l'inverse de la longueur d'onde.

 Lors de la relaxation, la molécule ré-emet toujours mois de photons qu'elle n'en absorbe, c'est pourquoi on peut définir

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

– Il y a plusieurs niveaux de transitions énergétique :

$$\Delta E_{rot}$$
 \ll ΔE_v \ll ΔE_e $0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $10 \text{ à } 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 500 kJ.mol^{-1} IR lointains, micro-ondes IR UV (visibles)

9.2 Spectroscopie infrarouge

9.2.1 Principe

Il s'agit de transitions vibrationelles. Pour qu'elles soient permises, la transition doit entrainer, pour le groupe, l'existence d'un moment dipolaire variable.

On procède avec un appareil à infrarouge à transformée de Fourier : L'échantillon est soumis à une impulsion polychromatique. On traite le signal de désexcitation par transformée de Fourier \Rightarrow on accès aux fréquences absorbées \Rightarrow on a le spectre de la molécule

9.2.2 Allure du spectre

Usuellement, on porte en ordonnée soit le pourcentage de transmission, parfois l'absorbance ou encore le pourcentage d'absorption.

En abscisse, on a le nombre d'onde, usuellement compris entre 400 et 4000 cm⁻¹ Il y a deux zones sur le spectre :

- $-\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$ où on peut lire les caractéristiques de certains groupes d'atomes
- $-\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$ appelée zone "d'empreinte digitale" où l'attribution de chaque bande est très délicate mais est une signature de la molécule.

9.2.3 Tables

Groupements	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Aspect
C==C	$1650 \ {\rm cm^{-1}}$	faible
C = C	2100 cm^{-1}	très faible
C==0	$1650 \text{-} 1800 \text{ cm}^{-1}$	intense
N — H et O — H	$3000-3500 \text{ cm}^{-1}$	souvent large
C _{tetra} —H	$< 3000 \text{ cm}^{-1}$	
C_{tri} — H et C_{dig} — H	$>3000~{\rm cm}^{-1}$	

9.3 Résonnance magnétique nucléaire

9.3.1 Principe

La RMN repose sur l'existence d'un spin nucléaire : les protons et neutrons constitutifs des noyaux ont un spin (ie un moment cinétique) \Longrightarrow certains noyaux ont un spin non-nul \overrightarrow{I}

On a la norme de \overrightarrow{I} qui est donnée par

$$\hbar\sqrt{I(I+1)}$$

avec I le nombre quantique de spin, entier ou demi entier

A ce spin, on associe un moment magnétique : $\overrightarrow{\mu} = \gamma \overrightarrow{I}$. Pour 1H , $I=\pm\frac{1}{2}$ $\gamma=267,510.10^6$ s ${}^{-1}T^{-1}$

Lorsqu'on place ce proton dans un champ magnétique uniforme et permanent $\overrightarrow{B}=B_0\overrightarrow{u_z},$

les protons vont gagner une énergie de $m_I \hbar \gamma B_0$ et la différence d'énergie entre les différents types de protons ($m_I = 1/2$ et $m_I = -1/2$) vaut

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

On est amené a poser $\Delta E = h\nu_0$ et on appelle ν_0 la fréquence de Larmor de l'appareil utilisé.

 $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

Dans une même molécule, les ${}^{1}H$ ne résonnent pas tous à la même fréquence : ils ressentent en effet un champ légèrement inférieur au champ imposé à cause du diamagnétisme de la molécule, des interactions de Van Der Waals et du milieu. En conséquence, on n'a plus une fréquence de résonance égale à ν_0 mais à

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma)$$

avec σ la constante d'écran, de l'ordre de 10^{-6} ce qui entraine que $\nu \simeq \nu_0$

Un échantillon est soumis à l'action d'une impulsion (10 à 50 μ s) qui crée un champ magnétique normal à B_0 . On traite la relaxation (\simeq 1s) par transformée de Fourier. Un appareil est identifié par sa fréquence de Larmor (typiquement de l'ordre de la centaine de MHz)

9.3.2 Etude du signal

Les variations de fréquences de résonances étant infimes, on préfère travailler sur le déplacement chimique δ qui est donné par la formule

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

avec

$$\begin{cases} \nu = \text{fréquence du proton} \\ \nu_{ref} = \text{fréquence du proton du TMS Si(CH}_3)_4 \\ \nu_0 = \text{fréquence de larmor} \end{cases}$$

On a choisit le déplacement chimique car contrairement à ν , il ne dépend pas de B_0 . Usuellement, δ est compris entre -12 et 12 ppm mais on rencontre le plus souvent des déplacements chimiques positifs. Si le proton 1H est fortement écranté, on dit qu'il est blindé et δ est faible. Si le proton est faiblement écarté, on dit qu'il est déblindé et δ est grand. Par exemple, un proton vinylique

C = C aura un déplacement chimique compris entre 4 et 6 ppm alors qu'un proton C = C

aromatique aura un déplacement chimique compris entre 6 et 9 ppm (du au

courant de cycle crée par les électrons π délocalisés sur le cycle)

Protons isochrones:

Deux protons sont dits isochrones s'ils ont même déplacement chimique. Pour reconnaitre des protons isochrones, on regarde s'ils sont chimiquement équivalent (ie) même environnement électronique.

Il y a un test simple de reconnaissance des protons chimiquement équivalent : on remplace formellement Ha par du deutérium D (molécule A) et Hb par du deutérium D (molécule B). Si A et B sont identiques, stéréoisomères de conformation ou énantiomères, Ha et Hb sont chimiquement équivalents donc isochrones.

Exemple : avec la molécule de 1-bromo-2-chloroéthane

Br
HH

Cl

Br
HH

Cl

Serait

Br
HH

Cl

A qui sont deux énantiomères,
donc Ha et Hb sont chimiquement équivalents donc isochrones.

Avec la molécule de 1-bromo-2-chloropropane,

Hb
Ha
Cl
somères, donc Ha et Hb ne sont pas chimiquement équivalents.

On superpose souvent aux spectres l'intégration des signaux : la hauteur de l'intégration est proportionnelles au nombre de protons isochrones.

9.3.3 Aspect des pics

On observe une démultiplication en plusieurs pics d'un même signal du à un couplage spin-spin (interactions entre les protons étudiés et leurs voisins)

En solution, les interactions noyaux-noyaux sont en partie responsables de ce couplage J. Il est transmis via les électrons des \overrightarrow{OM} de la molécule. Généralement, J est compris entre 0 et 20 Hz et il est indépendant de \overrightarrow{B}_0 . La constante de couplage entre 2 protons séparés par X liaisons est noté x_J (ce qui exclut un solvant comportant des hydrogènes \Longrightarrow CCl₄ ou solvants deutériques)

Protons magnétiquement équivalents : Il s'agit de protons isochrones identiquement couplés avec les autres protons de la molécule qui ne leur sont pas équivalents (magnétiquement équivalent \Longrightarrow chimiquement équivalent)

féremment à Hb donc ils ne sont pas magnétiquement équivalents

Quelques règles de couplage :

- Les couplages entre protons magnétiquement équivalents ne sont pas observés
- Le couplage diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'atome ($x_J = 9$ si x >3 ou 5 si conjugaison de liaison)
- Un couplage entre un proton connecté à un hétéronome et les autres protons est rarement observé

On s'intéresse au couplage entre Ha et Hb.

Hb crée un champ magnétique \overrightarrow{b} en Ha. Ha perçoit un champ \overrightarrow{b} ou - \overrightarrow{b} (dépend du spin) avec une équiprobabilité. D'où $\overrightarrow{Ba} = \overrightarrow{B_0}(1-\sigma) \pm \overrightarrow{b}$ d'où

$$\nu_A = \nu_C (1 - \sigma) \pm \frac{\gamma b}{2\pi}$$

En posant $J = \gamma b/\pi$, on a $\nu_A = \nu_C (1 - \sigma) \pm J/2$ et on observe un doublet dont les pics sont séparés de J.

Généralisation : Un proton Ha couplé avec n protons Hx équivalents portés par un ou plusieurs atomes de carbones directement connectés au carbone porteur de Ha possède un signal de résonance avec n+1 pics.

Équilibres d'Oxydoréduction

10.1 Rappels de première année

- 1. Généralités sur les oxydants/réducteurs :
 - Réducteur : espèce susceptible de céder des électrons
 - Oxydant : espèce susceptible de capter des électrons
 - Une oxydation correspond à une perte d'électrons, une réduction à un gain d'électrons
 - Demi-équation d'oxydoréduction :

$$Ox + n.e^- = Red$$

- On note un couple d'oxydant et de réducteur (Ox/Red), contrairement aux couples acides/bases où le donneur est en premier
- Bilan:

$$n_2.Ox_1 + n_1.Red_1 = n_2.Red_1 + n_1.Ox_2$$

dont la constante d'équilibre vaut

$$K^{0} = \frac{[Red_{1}]^{n_{2}}.[Ox_{2}]^{n_{1}}}{[Red_{2}]^{n_{1}}.[Ox_{1}]^{n_{2}}}$$

2. Calcul du nombre d'oxydation :

le nombre d'oxydation est la charge formelle de l'ion fictif créé en attribuant les doublets liants à l'atome le plus électronégatif.

- 3. Quelques règles de calcul:
 - Pour un ion monoatomique, n.o = charge
 - Pour une molécule neutre : $\sum n.o = 0$
 - Pour un ion polyatomique : $\sum n.o = \text{charge}$
 - n.o.(O) = -II sauf dans les peroxydes (-I) et dans le dioxygène (0)
 - n.o (H) = +I sauf hydrure (-I) et H_2 (0)
- 4. Un réactif **oxydé** voit son n.o augmenter
- 5. Un réactif **réduit** voit son n.o diminuer

10.2 Pile

Une pile est constituée par les espèces de deux couples séparés par un dispositif permettant la migration des ions. Un conducteur électronique est un contact avec chaque couple.

- 1. <u>Tension à vide</u>: la tension à vide E d'une pile est le potentiel du conducteur de droite moins le potentiel de gauche à i=0 (si i va de droite à gauche à l'intérieur de la pile)
- 2. Affinité chimique : le système (Σ) est paramètré par les paramètres habituels (P, T, composition) et en plus la tension U_{el} : on a donc un système électrochimique.
- 3. dq: charge infinitésimale transporté du pole + au pôle à l'est de la pile par une variation $d\xi$ de l'avancement de la réaction et $dq = n_p.F.d\xi$

Une pile est constituée par les espèces de deux couples séparés par un dispositif permettant la migration des ions. Un conducteur électronique est un contact avec chaque couple. On note

$$\alpha_1.Ox_1 + n_1e^- = \beta_1Red_1$$

 $\alpha_2.Ox_2 + n_2e^- = \beta_2Red_2$ $n_p = PPCM de n_1 et n_2 avec n_p = n_1p_1 = n_2p_2$

Dans toute la suite, on considère la réaction

$$(R) = p_1(1) - p_2(2) \Rightarrow a_1Ox_1 + b_2Red_2 \leftrightarrow a_2Ox_2 + b_1Red_1$$

- 1. Tension à vide : la tension à vide E d'une pile est le potentiel du conducteur de droite moins le potentiel de gauche à i=0 (si i va de droite à gauche à l'intérieur de la pile)
- 2. Le système (Σ) est paramètré par les paramètres habituels (P,t,composition) et en plus la tension U_{el} : on a donc un système électrochimique.
- 3. dq : charge infinitésimale transporté du pole + au pôle à l'extérieur de la pile par une variation d ξ de l'avancement de la réaction et d $q = n_p.F.d\xi$
- 4. On écrit le premier principe pour la pile :

$$dU = \delta Q_e + \delta W$$
 et $\delta W = -PdV - U_{el}dq$

Le second principe donne:

$$dH = VdP + \delta Q_e - U_{el}dq$$

Lors d'une transformation isobare, en confondant dH avec $\Delta_r H d\xi$:

$$\Delta_r H d\xi = \delta Q_e - n_p F U_{el} d\xi$$

En confondant $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^0$ et en considérant U_{el} comme une constante, on peut intégrer selon l'avancement et :

$$Q_e = (\Delta_r H^0 + n_p.F.U_{el})(\xi_F - \xi_I)$$

5. En écrivant la différentielle de G de deux manières différentes, on peut prouver que

$$\mathcal{A}d\xi = U_{el}dq + T.\delta S_{cr}$$

On pose alors

$$\widetilde{\mathcal{A}} = \mathcal{A} - n_p.F.U_{el}$$

6. À l'équilibre, i=0, $U_{el}=E$ et $\delta S_{cr}=0$ d'où

$$\overset{\sim}{\mathcal{A}} = 0 \Longrightarrow \mathcal{A} = n_p.F.E \tag{10.1}$$

7. On peut définir un potentiel électrochimique :

$$\stackrel{\sim}{\mu}_{i}(T, P, U_{el}, \text{compo}) = \mu_{i}(T, P, U_{el}, \text{compo}) + z_{i}.F.\varphi_{i}$$

avec φ_i le potentiel de la phase où est A_i , d'où

$$\overset{\sim}{\mathcal{A}} = \sum_{i=1}^{n+p} \nu_i. \overset{\sim}{\mu_i}$$

- 8. Tension à vide standard E^0
 - On considère une pile fonctionnant de manière réversible où chacune des espèces est dans un état standard. On a alors

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0$$

Ce qui donne avec la formule (1)

$$E^{0} = \frac{\mathcal{A}^{0}}{n_{p}.F} = \frac{RT \ln (K^{0})}{n_{p}.F} = V_{1}^{0} - V_{2}^{0}$$
(10.2)

- On a de même

$$\Delta r G^0 = -n_p F E^0 \text{ et } \Delta r S^0 = n_p F \frac{\mathrm{d} E^0}{\mathrm{d} T}$$

- D'où

$$\Delta r H^0 = n_p F \left(T \frac{\mathrm{d}E^0}{\mathrm{d}T} - E^0 \right)$$

10.3 Formule de Nernst

1. Mise en place: avec (3), on a

$$E = \frac{1}{n_p F} (a_1 \mu_{Ox_1} + b_2 \mu_{Red_2} - b_1 \mu_{Red_1} - a_2 \mu_{Red_1})$$

$$= \frac{1}{n_1 F} (\alpha_1 \mu_{Ox_1} - \beta_1 \mu_{Red_1}) - \frac{1}{n_2 F} (\alpha_2 \mu_{Ox_2} - \beta_2 \mu_{Red_2})$$

$$= V_1 - V_2$$

2. Pour chaque couple, on pose

$$E = \frac{1}{nF}(\alpha\mu_{Ox} - \beta\mu_{Red})$$

C'est le potentiel d'oxydoréduction du couple (Ox/Red).

3. On a donc

$$E = \underbrace{\frac{1}{nF}(\alpha\mu_{Ox}^{0} - \beta\mu_{Red}^{0})}_{E^{0}, \text{ potential standard}} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{red}^{\beta}}\right)$$

4. Exemple: $\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-} + 14\operatorname{H}^+ + 6\operatorname{e}^- \longleftrightarrow 2\operatorname{Cr}^{3+} + 7\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ $E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}]h^{14}}{[Cr^{3+}]^2}\right)$

10.4 Potentiel d'électrode

10.4.1 Electrode à hydrogène

Il s'agit d'une électrode de platine platinée dans une solution de pH connu et où arrive et où arrive H_2 sous une pression connue P_{H_2} Le couple mis en jeu est $2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2$. On a donc un potentiel

$$E = E_{(H^+/H_2)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{h^2 \cdot P^0}{P_{H_2}} \right)$$

Si on prend tous les constituants dans leurs états standards, on a par convention

$$E^0_{(H^+/H_2)} = 0,000 \,\mathrm{V} \,\,\forall \mathrm{T}$$

 $V^0_{(H^+/H_2)} = 0,000 \,\mathrm{V} \,\,\forall \mathrm{T}$

10.4.2 Définition du potentiel d'électrode

Il s'agit de la tension à vide d'un pile dont l'électrode de vache est l'électrode standard) hydrogène celle de droite étant celle étudiée. On a donc

$$E = E_{Ox/Red} - E^{0}_{(H^{+}/H_{2})} = V_{Ox/Red} - V^{0}_{(H^{+}/H_{2})}$$

Par convention, on a donc que pour un même couple, le potentiel d'oxydoréduction et potentiel d'électrodes sont identiques

10.5 Utilisation des potentiels d'oxydoréduction

1. Prévision des réactions : On a toujours la réaction (R) :

$$a_1Ox_1 + b_2Red_2 \leftrightarrow a_2Ox_2 + b_1Red_1$$

. L'affinité de cette réaction vaut $\mathcal{A} = n_P F(E_1 - E_2)$. On voit donc que si $E_1 > E_2$, l'affinité est positive, et la réaction se déroule dans le sens direct, et si $E_2 > E_1$,

l'affinité est négative et la réaction se déroule dans le sens retour. On peut généraliser ce critère en disant que c'est l'oxydant avec le plus grand potentiel qui joue son rôle. Une approche plus rapide consiste à raisonner sur les potentiels standards : le terme en 0, 06 log n'a qu'une influence réduite sur la valeur du potentiel et si l'écart entre les potentiels standards est de l'ordre de quelques dizaines de volt, on pourra considérer la réaction comme quantitative.

2. Calcul de potentiel standard : introduction de \mathcal{A}^* . Dans système siège de (R), $\mathcal{A} = n_p.F.U_{el}$ et à l'équilibre $\mathcal{A} = n_p.F.E$. Par analogie, on associe à chaque demi-équation électronique $\mathcal{A}^* = n.F.E$ avec E le potentiel défini par la relation de NERNST. Cette grandeur a les mêmes propriétés que \mathcal{A} . Il s'agit en fait de l'affinité d'une réaction mettant en jeu le couple étudié et H^+/H_2

10.6 Principe de construction d'un diagramme potentielpH

Théorie de HÜCKEL simple

11.1 Théorie des orbitales moléculaires

11.1.1 Approximations

- <u>Born-Oppenheimer</u> : On considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux immobiles
- Approximations orbitalaire la fonction d'onde ψ poly-électronique est impossible à trouver. On pose alors

$$\psi = \prod_{i=1}^{n} \varphi_i(1 \text{ électron}) = \prod OM$$

(chaque φ_i décrit le comportement de 2 électrons de nombre quantique magnétique de spin opposé)

 $-\ \varphi_i^2$ décrit la densité de probabilité de présence de l'électron numéro i décrit pas φ_i

11.1.2 Méthode CLOA

On admet que chaque φ_i s'écrit comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques X_j centrées sur chaque atomes de la molécules.

Exemple : Pour la molécule d' H-Cl, chaque Orbitale Moléculaire peut s'écrire $\varphi_i=c_{Hi}.X_{Hi}+c_{Cli}.X_{Cli}$

Quelques règles:

- On ne peut combiner que des OA de même type de symétrie
- On ne combine que les OA décrivant les électrons de valence
- On ne combien que les OA d'énergie voisine
- Une combinaison de k OA donne k OM
- Une combinaison de 2 OA donne 2 OM : une liante $(E_{OM} < \min(E_{OA}))$ et une anti-liante : $(E_{OM} > \max(E_{OA}))$

11.1.3 Recouvrement

Le critère incontournable "de même type de symétrie" se ramène à "intégrale de recouvrement non-nul". On définit pour 2 OA l'intégrale S de recouvrement comme

$$S_{AB} = \iiint_{espace} X_A X_B d\tau \quad |S_{AB}| < 1$$

Si X_A et X_B sont de même signe dans le domaine de recouvrement, X_A et X_B sont dites en phase. Le recouvrement est dit liant si $S_{AB}>0$, anti-liant sinon.

Plus le recouvrement du nuage électronique est important, plus la molécule est stable.

11.1.4 Interactions entre deux OA

On considère la molécule diatomique A—B. Soit $\varphi = c_A.X_A + c_B.X_B$, chaque OA étant centrée sur "son" atome.

Les OA et les OM sont normées c'est à dire

$$\iiint_{espace} X_A.X_A.\mathrm{d}\tau = 1 = \langle X_A|X_A\rangle \text{ et de même } \langle \varphi|\varphi\rangle = 1$$

On appelle ${\mathscr H}$ l'opérateur hamiltonien mono-électronique, ce qui donne dans l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}(\varphi) = E\varphi$$

Les solutions φ sont appelées fonction propre ou fonction d'onde ou OM. Les valeurs de l'énergie E associée aux OM les valeurs propres de l'opérateur. Si une même valeur propre E est associée à plusieurs OM, ces dernières sont dégénérées. On a comme conséquence directe

$$\langle \varphi | \mathcal{H}(\varphi) \rangle = \langle \varphi | E \varphi \rangle = E \langle \varphi | \varphi \rangle = E$$

On pose $H_{AA} = \langle X_A | \mathcal{H}(X_A) \rangle$ l'intégrale coulombienne L'intégrale coulombienne représente l'énergie d'un électron décrit pas X_A dans la molécule A — B. La valeur est différente mais très voisine de l'énergie de l'électron décrit par X_A dans l'atome A. On a toujours $H_{AA} < 0$

On pose $H_{AB} = \langle X_A | \mathcal{H}(X_B) \rangle$ l'intégrale de résonance ou d'échange. La valeur absolue de H_{AB} donne une idée de l'intensité des interactions entre A et B. On a

$$|H_{AB}| \propto |S_{AB}|$$
 et $H_{AB}S_{AB} < 0$

Pour des OA et OM réelles, $H_{AB} = H_{BA}$ et $S_{AB} = S_{BA}$

11.1.5 Equation séculaire

On part de l'équation de Schrödinger.

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi$$

$$\iff \mathcal{H}(c_A.X_A + c_B.X_B) = E\varphi$$

$$\iff c_A\mathcal{H}(X_A) + c_B\mathcal{H}(X_B) = E(c_A.X_A + c_B.X_B)$$

On multiplie à gauche par X_A et on intègre sur tout l'espace (ce qui revient à projeter sur X_A) On a donc

$$c_{A}\langle X_{A}|\mathcal{H}(X_{A})\rangle + c_{B}\langle X_{A}|\mathcal{H}(X_{B})\rangle = Ec_{A}\langle X_{A}|X_{A}\rangle + Ec_{B}\langle X_{B}|X_{B}\rangle$$

$$\iff c_{A}.H_{AA} + c_{B}.H_{AB} = Ec_{A} + E.c_{B}.S$$

$$\iff c_{A}(H_{AA} - E) + c_{B}(H_{AB} - E.S) = 0$$
(11.1)

Idem avec X_B

$$c_A(H_{AB} - E.S) + c_B(H_{BB} - E) = 0 (11.2)$$

Une solution triviale est $c_A=c_B=0$, pas de sens chimique. Une autre solution serait

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E.S \\ H_{AB} - E.S & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

C'est le déterminant séculaire.

Interaction entre 2 OA identiques

On suppose $H_{AA} = H_{BB}$, ce qui entraine pour le déterminant séculaire $(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - E.S)^2 = 0$ on a deux valeurs propres, E_1 et E_2 avec

$$E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$
 et $E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$

On peut démontrer que $E_1 < H_{AA} < E_2$. On voit donc que E_1 est l'énergie de l'OM liante φ_1 et E_1 l'énergie de l'OM anti-liante φ_2

Par symétrie, $c_A^2 = c_B^2$

Pour la liante, $c_A = c_B$, pas de surface nodale entre A et B. On exprime la normalisation de φ_1 et on trouve $\varphi_1 = \frac{X_A + X_B}{\sqrt{2}\sqrt{1+S}}$ et de même $\varphi_2 = \frac{X_A - X_B}{\sqrt{2}1 - S}$

On a comme résultat que la différence d'énergie entre l'OM anti-liante et H_{AA} (la déstabilisation) est plus grande que la différence entre H_{AA} et l'énergie de l'OM liante (la stabilisation)

Si les deux OA sont différentes, on a toujours deux OM, dont une liante et une antiliante, et on a toujours la déstabilisation plus importante que la stabilisation. On a en plus que l'OM liante ressemble/est plus développée sur l'atome dont le coefficient c_i est le plus important en valeur absolue.

11.2 Théorie de HÜCKEL simple

11.2.1 Principe

Séparation des systèmes σ et π : Les systèmes σ et π sont orthogonaux (au sens du produit scalaire) ou encore indépendant. Les OA participantes aux OM σ sont symétriques par rapport à xOy, celles du système π lui sont antisymétriques. On peut donc

dissocier les OM π et σ , on construit le squelette σ de la molécule par recouvrement des OA concernées. On étuis alors le système π dans le champ du squelette σ

Approximation de HÜCKEL: Pour les OM du système π ,

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{j,i}(Pz_j)$$

avec Pz_i l'OA Pz de l'atome i

Les intégrales colombiennes sont notées α_A et sont considérés comme des paramètres. On note pour le carbone $\alpha_C = \alpha < 0$

Les intégrales de résonance sont aussi considérées comme des paramètres et on note encore pour le carbone $\beta_{CC} = \beta$. De plus, $\beta_{AB} = 0$ si les atomes A et B ne sont pas directement connectés et pour tous les atomes, qu'ils soient liés ou non, $S_{AB} = 0$. Le rôle de S perdure à travers β_{AB}

Pour les hétéro-atomes :

- Les intégrales coulombiennes d'un atome X valent $\alpha_X = \alpha + h_X \beta$ et les intégrales de résonances valent soit $\beta_{CX} = h_X \beta$ soit $\beta_{X_1 Y_2} = h_{X1} h_{Y2} \beta$
- les groupes alkyles sont tous considérés comme des hétéroatomes apportant deux électrons au système π
- Certains hétéroatomes apportent 1 électron au système π par exemple les halogènes porté par un C insaturé, certains oxygènes et azotes et certains hétéroatomes apportent 2 électrons, les groupes alkyles et certains oxygènes et azotes

Exemple:

$\stackrel{\text{R}}{\triangleright} = 0$	Oxygène à 1 électron
NI	Azote à 1 électron
$\overline{\underline{O}}$ – H	Oxygène à 1 électron
	Azote à 1 électron

Remarques S=0 supprime la dissymétrie stabilisation/déstabilisation.

Les valeurs exactes de α_X et β_{CX} importent peu, mais l'électronégativité doit être respectée : si $\chi \nearrow$, $\alpha_X \searrow$

Indice de liaison π , charge nette :

– Indice de liaison : Valable uniquement pour 2 atomes i et j directement connectés dans le squelette σ

$$P_{ij} = \sum_{\ell} n_{\ell}.c_{i,\ell}c_{j,\ell}$$

avec n_{ℓ} le nombre d'électron dans l'OM ℓ Si $P_{i,j}$ =0, la liaison est uniquement σ , si $P_{i,j}$ =1, la liaison est une liaison π pure.

- Charge nette:
 - On définit tout d'abord la charge électronique de l'atome A

$$q_e(A) = -\sum_{\ell} n_{\ell} c_{A,\ell}^2$$

– On appelle N_A le nombre d'électron fournit au système π . On peut alors calculer la charge nette définie par

$$Q_A = N_A + q_e(A)$$

11.3 Application

11.3.1 Ethylène

1. squelette
$$\sigma$$
 C — C , composé à 2 électrons π H

2. On écrit le déterminant séculaire :

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

3. On a soit $E=\alpha+\beta$ soit $E=\alpha-\beta$ comme solution. Seule l'OM d'énergie $\alpha+\beta$ est occupée, car c'est celle de plus basse énergie. En prenant pour l'énergie de chaque OM α comme référence et β comme unité, on a :

OM	φ_1	φ_2
énergie	1	-1
c_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
c_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

4. Si on doit calculer l'indice de liaison π ,

$$P_{12} = 2.\frac{1}{\sqrt{2}}.\frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

donc la liaison est purement π

- 5. De même, la charge nette est nulle
- 6. L'énergie de liaison vaut

$$2\alpha - 2(\alpha + \beta) = 2\beta$$

11.3.2 Acétylène

- 1. : Squelette σ H C C H. Il y a deux sous-systèmes π indépendants car ils n'ont pas le même type de symétrie \rightarrow on ne peut pas combiner les OA.
- 2. On retrouve les résultats de l'éthylène pour chaque sous-système

11.3.3 Butadiène

- 1. Mésomérie:
 - On a affaire un système conjugué:

$$\stackrel{\leftarrow}{\text{CH}_2} = \text{CH} \stackrel{\leftarrow}{\text{CH}} = \text{CH}_2 \quad \longleftrightarrow \stackrel{\ominus}{\text{CH}_2} - \text{CH} = \text{CH} - \stackrel{\ominus}{\text{CH}_2} \quad \longleftrightarrow \quad \stackrel{\ominus}{\text{CH}_2} - \text{CH} = \text{CH} - \stackrel{\ominus}{\text{CH}_2} \\
\text{(I)} \qquad \qquad \text{(III)} \qquad \qquad \text{(III)}$$

Le poids statistique de (I) est plus grand que celui de (II) lui même équivalent à celui de (III)

- 2. Squelette sigma : CH_2 CH CH CH_2 , 4 électrons π
- 3. On écrit le déterminant séculaire :

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

Ce qui amène à

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1.618\beta \\ E_2 = \alpha + 0.618\beta \\ E_3 = \alpha - 0.618\beta \\ E_4 = \alpha - 1.618\beta \end{cases}$$

4. Calcul de coefficient : on s'intéresse à $\varphi_1 = c_{1,1}z_1 + c_{1,2}z_2 + c_{1,3}z_3 + c_{1,4}z_4$. Comme HÜCKEL ne distingue pas les s-trans et s-cis, on a un plan de symétrie dans la molécule de butadiène : 1 2 3 4 ce qui implique que $c_{1,1} = c_{1,4}$ et $c_{1,2} = c_{1,3}$. En exprimant la normalisation de φ_1 , on trouve $c_{1,1} = 0.372$

OM	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
Energie	1.618	0.618	-0.618	-1.618
c_1	0.372	0.602	0.602	0.372
c_2	0.602	0.372	-0.372	-0.602
c_3	0.602	-0.372	-0.372	0.602
c_4	0.372	-0.602	0.602	-0.372