

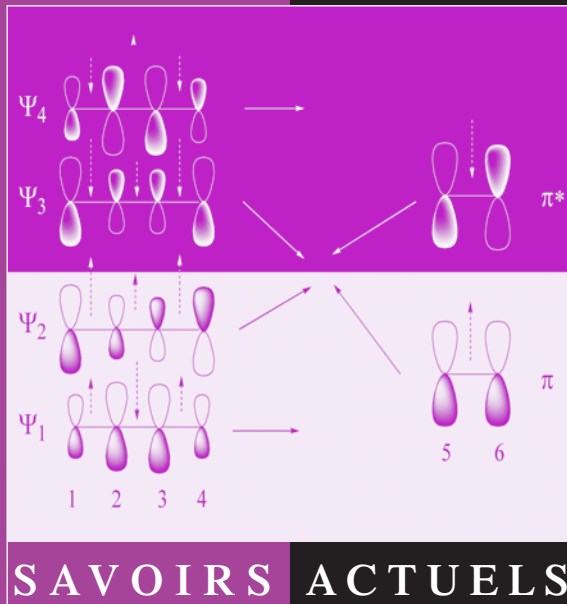
C H I M I E

NGUYỄN Trong Anh

# Orbitales frontières

*Manuel pratique*

2<sup>e</sup> édition



SAVOIRS ACTUELS

CNRS EDITIONS

EDP  
SCIENCES



Nguyễn Trong Anh

# Orbitales frontières

*Manuel pratique*

2<sup>e</sup> édition

S A V O I R S    A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Imprimé en France

© 2007, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,  
91944 Les Ulis Cedex A  
et  
**CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

**ISBN** EDP Sciences 978-2-86883-879-7

**ISBN** CNRS ÉDITIONS 978-2-271-06572-8

*À Vân Nga*  
*À Dao, Chương et Nam*



# Table des Matières

<b>Indications générales</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. Que peut-on faire avec les orbitales frontières ?</b>	<b>3</b>
I. Intérêt de la méthode des perturbations	3
II. Utilité des orbitales frontières	4
<i>Cinq questions de réactivité traitées par les orbitales frontières</i>	4
<i>Trois questions de structure traitées par les orbitales frontières</i>	5
<b>CHAPITRE II. Orbitales atomiques et orbitales moléculaires</b>	<b>6</b>
I. Orbitales atomiques	6
II. Orbitales moléculaires	10
III. OM d'une diatomique homonucléaire	10
1. Calcul des OM par la méthode de Hückel avec recouvrement	10
2. Interprétation physique	13
A. Les orbitales moléculaires	13
B. Les paramètres	14
<i>Intégrale coulombienne</i>	14
<i>Intégrale de résonance</i>	14
<i>Intégrale de recouvrement</i>	14
C. Analyse de Mulliken	15
<i>Population de recouvrement</i>	15
<i>Charges atomiques nettes</i>	15
IV. OM d'une diatomique hétéronucléaire	16
1. Calculs	16
2. Interprétation physique	17
V. OM $\pi$ des molécules polyatomiques	18
1. La méthode Hückel appliquée aux molécules polyatomiques	18
A. OM Hückel de l'allyle	18
B. Formules de Coulson pour les polyènes linéaires	19
C. Indices de liaison et charges nettes	20
2. Calcul pratique des OM Hückel	22
A. Choix des paramètres $\alpha$ et $\beta$	22
<i>Hétéroatomes</i>	22
<i>Substituants alkyles</i>	23
<i>Effet inductif du méthyle</i>	23
B. Écriture du déterminant séculaire	24

C. Contrôle des calculs	24
D. Décompte des électrons	25
Pour en savoir plus	26
<b>CHAPITRE III. La méthode des perturbations</b>	<b>27</b>
I. Perturbations et Hückel	27
II. Étude des réactions bimoléculaires par la méthode des perturbations	28
1. Système à deux orbitales	28
A. Les OM de départ sont dégénérées	28
B. Les OM de départ ne sont pas dégénérées	28
2. Système à plus de deux orbitales	29
3. Approximation des orbitales frontières	30
4. Cas des systèmes unimoléculaires	30
III. Utilisation pratique des formules de perturbation	30
1. Calculs numériques	30
<i>Les trois schémas de perturbation</i>	31
2. Applications qualitatives	33
IV. La méthode PMO de Dewar	37
1. Hydrocarbures alternants	37
<i>Théorème d'appariement</i>	37
2. La méthode PMO de Dewar	39
<i>Règles de Hückel</i>	40
<i>Règle d'aromaticité généralisée</i>	41
<i>Règle de Dewar-Zimmerman</i>	42
3. Avantages et inconvénients de la méthode PMO	45
A. Avantages	45
B. Inconvénients	45
Pour en savoir plus	46
<b>CHAPITRE IV. Réactivités absolues et relatives</b>	<b>47</b>
I. Réactivité absolue	47
1. Réactions bimoléculaires	48
A. Cycloadditions	48
B. Justification de l'approximation des orbitales frontières	49
2. Réactions unimoléculaires	51
A. Transpositions sigmatropiques	51
B. Réactions électrocycliques	52
<i>Limites de validité des règles de sélection précédentes</i>	54
II. Réactivités relatives	57
1. Réactions électrophiles	57
<i>Géométrie des complexes « ates »</i>	57
2. Réactions nucléophiles	60
A. Ordre de nucléophile des halogénures	60



B. Assistance électrophile	60
C. Un exemple de chimiosélectivité : ordre de réactivité des composés carbonylés vis-à-vis d'un même nucléophile	61
3. Réactions péricycliques	66
<i>La règle d'Alder</i>	66
III. Limitations des règles 1 et 2	71
1. Problèmes liés à la règle 1	71
A. Réactions chélotropiques	71
<i>Décompte des électrons dans les réactions chélotropiques</i>	73
B. Systèmes faisant intervenir plus de 2 composantes	74
2. Problèmes liés à la règle 2	74
A. Violations apparentes de la règle 2	75
<i>Réactivité comparée des alcènes et des alcynes</i>	75
<i>Ordre de réactivité des composés carbonylés</i>	76
<i>Réaction de Staudinger</i>	76
<i>Comment prévoir les cas de violation</i>	77
B. Pourquoi faut-il négliger le recouvrement ?	77
C. Orbitales frontières « nominales » et orbitales frontières « chimiques »	78
<b>CHAPITRE V. Régiosélectivité</b>	<b>85</b>
I. Cycloadditions	85
II. Réactions électrophiles	93
1. Règle de Markovnikov	93
2. Régiosélectivité des énols et énoles	93
<i>Régiosélectivité des composés soufrés</i>	97
3. Théorie des OF et réactions ioniques	99
<i>Étude des réactions ioniques par la méthode de Hückel</i>	99
<i>Étude des réactions ioniques par les calculs autocohérents (SCF)</i>	100
<i>OF et réactions en phase gazeuse</i>	102
III. Réactions nucléophiles	102
<i>Additions sur les carbonyles conjugués</i>	102
IV. Réactions radicalaires	106
V. Périsélectivité	108
VI. Limitations de la règle 3	109
<b>CHAPITRE VI. Stéréosélectivité</b>	<b>124</b>
I. Réactions péricycliques	124
1. Réactions électrocycliques	124
A. Torquosélectivité	124
B. Extensions de la théorie de Rondan-Houk et analyses quantitatives	126
<i>Généralisations</i>	126
<i>Analyses quantitatives</i>	127
C. Un exercice d'analyse qualitative	130

2. Transpositions sigmatropiques	132
A. Torquosélectivité	132
B. Transpositions de Cope	132
3. Orientations dans les cycloadditions	133
A. Orientation endo-exo	133
B. Orientation syn-anti	136
II. Réactions d'addition	138
1. Additions nucléophiles	138
A. L'attaque non perpendiculaire de Dunitz-Bürgi	138
B. Les règles de cyclisation de Baldwin	139
C. Le problème de l'induction asymétrique 1,2	143
<i>Les modèles de Cram, de Cornforth et de Felkin</i>	143
<i>Le modèle de Karabatsos</i>	149
<i>La règle de l'aplatissement</i>	149
<i>À défaut d'être constant, il importe d'être flexible !</i>	153
<i>Le classement G, M, P des substituants et le modèle de Cieplak</i>	154
D. Quels facteurs contrôlent l'induction asymétrique ?	157
E. Quelques modèles récents	162
<i>Modèle de Houk pour les additions électrophiles sur les alcènes</i>	162
<i>Modèle de Morokuma pour les additions conjuguées</i>	163
<i>Additions radicalaires aux alcènes</i>	164
<i>Les modèles d'Evans</i>	164
<i>L'effet alcoxy interne (inside alkoxy effect)</i>	164
2. Additions électrophiles	165
3. Application à l'aldolisation	168
III. Réactions de substitution	171
1. Substitutions électrophiles bimoléculaires	171
2. Substitutions nucléophiles bimoléculaires	171
IV. Limitations de la règle 4	174
<b>CHAPITRE VII. Quelques problèmes structuraux</b>	<b>180</b>
I. Principe de la méthode	180
II. Conformations stables	181
1. Aldéhydes, alcènes et éthers d'énol	
A. Éthanal et propène	181
<i>Orbitales CH du groupe méthylène</i>	183
B. Propanal et méthyl vinyl éther	184
C. Chloroéthanal et 2-chloropropanal	188
2. Conformations de quelques ions	189
<i>Orbitales de Walsh</i>	189
A. Le cation cyclopropylcarbinyne	190
B. Les ions éthyloxy substitués	190
<i>Application à la stéréochimie des <math>S_N2</math> vinyliques</i>	192
3. Effet anomère	193
A. Les paires libres des éthers	193

B. L'effet anomère	194
C. Applications	195
D. Mise en garde	195
4. Effet géminale	196
5. Effet gauche	197
<i>Deux paires libres adjacentes</i>	198
<i>Une paire libre adjacente à une liaison polaire</i>	198
<i>Deux liaisons polaires adjacentes</i>	199
III. Conformations réactives	199
IV. Comment stabiliser des espèces instables	201
<i>Le cyclobutadiène</i>	201
<i>Le triméthylèneméthane</i>	203
<i>Des carbènes stables</i>	203
V. Liaisons de longueurs anormales	203
1. Conséquences structurales de l'interaction HO-BV	203
2. Applications aux additions nucléophiles	205
A. Additions et additions-éliminations	205
B. Réactions réversibles et irréversibles. Réactions en plusieurs étapes	205
3. Effet de substituants	205
A. Fragmentations, émolisations et réactions apparentées	205
<i>Comment couper une liaison CC</i>	205
<i>Comment couper une liaison CH</i>	207
B. La réaction de Cope	209
<i>Substitutions sur les positions 3 et 4. La réaction oxy-Cope anionique</i>	209
<i>Substitutions sur les autres positions</i>	210
<i>Polysubstitutions</i>	212
C. La réaction de Claisen	215
D. Le cyclopropane substitué	219
VI. Angles de valence anormaux	220
<b>CHAPITRE VIII. Pour aller plus loin</b>	<b>223</b>
I. Limitations de la théorie des orbitales frontières	224
1. Les hypothèses simplificatrices de la théorie des orbitales frontières	224
2. Conséquences	224
<i>Limitations dues à l'approximation (1)</i>	224
<i>Limitations dues à l'approximation (2)</i>	224
<i>Limitations dues à la condition (3)</i>	225
<i>Limitations dues à l'approximation (4)</i>	226
<i>Limitations dues à la condition (5)</i>	226
II. Les possibilités de la chimie computationnelle	226
1. Problèmes structuraux	226
2. Problèmes de réactivité	227

3. Au delà des surfaces de potentiel et des états de transition	227
III. Les différentes méthodes de chimie quantique	228
1. Les raisons des approximations	228
2. Les principaux modèles théoriques	229
A. Les modèles <i>ab initio</i> et semi-empiriques	229
B. Les bases	230
C. Les modèles théoriques incluant la corrélation	232
<i>Les interactions de configurations</i>	232
<i>Les méthodes de Møller-Plesset</i>	233
<i>Les méthodes de la fonctionnelle de densité</i>	233
D. Effets de solvants	234
3. Quelques questions techniques	234
<i>Choix du modèle</i>	234
<i>Choix de la base</i>	235
Pour en savoir plus	236
<b>APPENDICE. Catalogue des OM</b>	<b>237</b>
I. Organisation du catalogue	237
II. Chapitre 3	237
III. Chapitre 4	239
IV. Chapitre 5	254
V. Chapitre 6	264
Tableau récapitulatif des molécules citées	265
<b>Remerciements</b>	<b>270</b>
<b>Index</b>	<b>271</b>

## Indications générales

Nombreux sont les faits chimiques inexplicables par la physique classique. Citons, parmi les plus connus : la liaison covalente, l'inversion de Walden, la règle  $4n+2$  de Hückel, les réactions péricycliques, l'attaque axiale préférentielle des cyclohexanones (alors que la face équatoriale est la plus dégagée), la C-alkylation des énolates (quand l'oxygène est l'atome le plus chargé), la cyclodimérisation de l'acroléine (dans laquelle les atomes qui se lient portent la même charge), l'effet anomère, la conformation *cisoid*e de certains éthers d'énol... La liste est longue, chaque jour en apportant de nouveaux.

Il est clair qu'une compréhension profonde de la chimie, science du microscopique, passe par la mécanique quantique<sup>1</sup>. Mais les calculs quantiques sont lourds et leurs résultats, présentés sous forme de grands tableaux de chiffres, ne sont pas toujours facilement traduisibles en termes chimiques. En fait, dans la vie quotidienne, les chimistes n'ont pas tant besoin de résultats numériques précis que d'outils de «dégrossissage», si possible simples et rapides.

Ce livre présente le plus fécond de ces outils, la méthode des perturbations et sa version simplifiée, l'approximation des orbitales frontières. Il reprend et développe un cours enseigné au DEA de chimie organique commun à l'Université Paris Sud et à l'École Polytechnique. Il s'adresse à des expérimentateurs peu familiarisés avec la mécanique quantique mais possédant de bonnes connaissances en chimie organique. La partie théorique est succincte, les mathématiques réduites au strict minimum et les explications quelquefois à la limite de l'exactitude. L'accent est mis plus sur la chimie que sur la mécanique quantique, plus sur l'utilisation intelligente des formules de perturbation que sur leur dérivation. Ainsi, la formule de perturbations à trois orbitales est donnée sans démonstration mais sa signification physique et ses conditions d'application sont précisées. Les raisons du succès de la méthode des orbitales frontières ainsi que ses limites sont assez longuement discutées. Il importe en effet de savoir reconnaître les cas litigieux, le taux de prédictions correctes de cette méthode n'étant que de 80% environ. Ce n'est pas

---

<sup>1</sup> *I had always felt – and of course still do – that the synthetic chemist would not go far unless he were to mobilize and apply, to the best of his ability – and within the limits set by the many other things he must know and do – the maximum in the way of principle and theory.* (R. B. Woodward, A. C. Cope Award address, 1973).

beaucoup mais, à ma connaissance, aucune autre théorie élémentaire ne fait mieux et surtout, aucune ne permet de traiter avec autant de succès une aussi grande variété de problèmes.

J'ai essayé de faire un *manuel pratique*, recueil de Travaux Dirigés plutôt que cours magistral. *Manuel*, ce livre contient le rappel des connaissances nécessaires à son utilisation. Les exercices, tous pourvus de solution, font partie intégrante du cours. Les lettres **F** (facile), **M** (moyen), **D** (difficile) accompagnant les énoncés indiquent leur degré de difficulté. Les applications sont classées, non par familles de réactions, mais d'après les problèmes chimiques : compétition entre deux réactifs (réactivité relative), deux sites (régiosélectivité et chemosélectivité), deux approches du réactif (stéréochimie), etc. Les diverses étapes de la résolution d'un problème sont expliquées : choix du modèle, calcul des orbitales moléculaires, interprétation des résultats. À chaque étape, les embûches les plus communes sont signalées. Certaines sont triviales, d'autres plus subtiles (*e.g.* calculs mathématiquement corrects mais physiquement absurdes). Je n'ai pas cherché à faire une analyse exhaustive des travaux publiés, ce livre s'adressant aux étudiants plutôt qu'aux spécialistes.

L'organisation du livre reflète le souci de rendre ce manuel *pratique*. Les résultats importants sont encadrés. Les explications supplémentaires en plus petits caractères ainsi que les exercices «calculatoires» marqués d'un astérisque peuvent être laissés de côté en première lecture. Les chapitres d'application, qui commencent par un encadré rappelant les règles à appliquer, peuvent être lus de manière indépendante. De nombreuses références croisées corrigent en partie les inconvénients de cette présentation de la chimie par petits morceaux. Une annexe contenant les OM nécessaires permet au lecteur de résoudre les exercices même s'il n'a pas accès à un ordinateur.

La chimie a connu un développement explosif dans la seconde moitié du 20<sup>e</sup> siècle. Il est impossible de tout traiter et je me suis limité à la chimie organique. Il reste donc encore beaucoup à faire. J'espère cependant que cet ouvrage aura fourni au lecteur une base de départ.

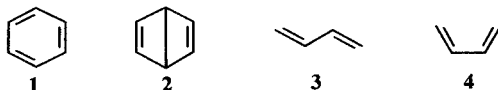
Nguyễn Trọng Anh  
n.t.anh@wanadoo.fr

## CHAPITRE I

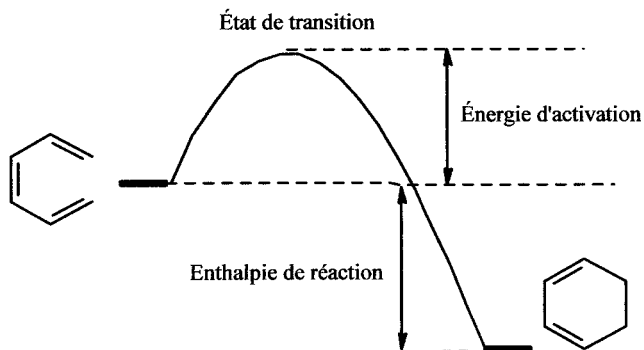
# Que peut-on faire avec les orbitales frontières ?

### I. INTÉRÊT DE LA MÉTHODE DES PERTURBATIONS

Il n'est au fond en chimie que deux grandes questions : *structure* et *réactivité*. Dans les problèmes de structure, il s'agit généralement de déterminer des *stabilités relatives*, en comparant deux isomères (par exemple **1** et **2**) ou deux conformères (**3** et **4**). Les différences d'énergies sont de quelques pour cent. Ainsi, le benzène **1** est plus stable que le benzène de Dewar **2** de 60 kcal/mol, soit 5% de l'énergie de formation de **1**, qui est de l'ordre de 1 250 kcal/mol<sup>1</sup>. Le *trans*-butadiène **3** est plus stable que le *cis*-butadiène **4** de 2,7 kcal/mol, soit 3% de l'énergie de formation.



Dans les problèmes de réactivité, deux grandeurs intéressent particulièrement le chimiste, l'*énergie d'activation*  $\Delta E^\ddagger$ , différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial, et l'*enthalpie de réaction*  $\Delta H$ , différence d'énergie entre réactifs et produits<sup>2</sup>. Ces différences sont petites. Dans l'électrocyclisation de l'hexatriène, l'énergie du système est  $\sim 1300$  kcal/mol, l'énergie d'activation  $\sim 30$  kcal/mol (2,5%) et l'enthalpie de réaction  $\sim 50$  kcal/mol.



<sup>1</sup> Une liaison  $\sigma$  vaut environ 90 kcal/mol et une liaison  $\pi$  environ 50 kcal/mol.

<sup>2</sup> Nous négligeons pour le moment les différences entre E, H et G.

La plupart du temps, le chimiste s'intéresse donc à de petites différences entre deux grandes énergies et c'est la raison pour laquelle les perturbations constituent une méthode de choix. Supposons que nous voulions calculer l'énergie d'activation de la réaction précédente à 10 kcal près. Si  $\Delta E^\ddagger$  est calculée par différence, il faudra déterminer les énergies de l'état de transition et de l'état initial à 5 kcal près, soit une précision de 0,38%, ce qui exige des techniques élaborées et coûteuses. Considérons maintenant l'état de transition comme l'état initial perturbé et calculons directement la variation d'énergie. La précision exigée est cette fois de 33%, soit 100 fois moins. La méthode des perturbations présente trois avantages :

- 1) Elle permet d'obtenir des résultats chimiquement significatifs avec des moyens rudimentaires. De simples calculs Hückel, demandant quelques secondes sur un microordinateur, peuvent suffire.
- 2) Elle évite le calcul – difficile – des espèces instables telles que les états de transition, en les traitant comme des perturbations de composés stables, beaucoup plus faciles à étudier.
- 3) Elle demande peu de moyens («un crayon et le dos d'une enveloppe») et peu de connaissances théoriques (3 schémas de perturbation).

Son utilisation demande cependant un minimum de sens chimique !

## II. UTILITÉ DES ORBITALES FRONTIÈRES

L'approximation des orbitales frontières<sup>3</sup> est un cas particulier de la méthode des perturbations. Très simple d'utilisation (il suffit de maximiser les interactions frontalières), ses conclusions sont correctes à 80% environ. À notre connaissance, aucune autre théorie ne fait mieux et ne permet de traiter une aussi grande variété de problèmes. De plus, on peut prévoir les cas où la théorie des orbitales frontières risque d'être inadéquate.

### Cinq questions de réactivité traitées par les orbitales frontières

**Première question** : Soient deux molécules A et B. Vont-elles réagir ensemble ? C'est le problème de la *réactivité absolue* et de la recherche des règles de sélection.  
*Réponse* : La réaction est interdite si le recouvrement frontalier est nul.

**Deuxième question** : Soient un réactif A et deux substrats B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>. Avec lequel A réagira-t-il de préférence ? C'est le problème de la *réactivité relative*.

*Réponse* : A réagira de préférence avec la molécule ayant les orbitales frontières les plus proches des siennes. Plus précisément, si A est un nucléophile (resp. électrophile), il réagira avec la molécule ayant la BV (HO)<sup>4</sup> la plus basse (haute).

**Troisième question** : Le substrat B possède deux sites réactifs. Lequel sera attaqué préférentiellement par A ? C'est le problème de la *chemosélectivité* ou de la *régio-sélectivité*.

*Réponse* : Si A est un nucléophile (resp. électrophile), l'attaque préférentielle se fera sur le site ayant le plus gros coefficient dans la BV (resp. HO).

**Quatrième question** : Quel est le meilleur chemin d'approche de A pour attaquer un site déterminé de B ? C'est le problème de la *stéréochimie* de la réaction.

<sup>3</sup> Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 722; Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., Shingu H., *ibid.*, **1954**, *22*, 1433.

<sup>4</sup> HO = Haute Occupée = HOMO ; BV = Basse Vacante = LUMO. Voir chapitre III.



*Réponse* : Le meilleur chemin d'approche est celui correspondant au meilleur recouvrement frontalier.

**Cinquième question** : Le produit primaire de la réaction est-il instable<sup>5</sup> ?

*Réponse* : Le composé est instable s'il possède une liaison anormalement longue, qui est donc affaiblie et pourra se couper facilement. Si cette liaison est celle qui vient de se former, la réaction étudiée est *réversible*. Si elle est différente, le produit primaire se transformera en un autre produit que le produit de départ et nous avons affaire à une réaction en plusieurs étapes.

### Trois questions de structure traitées par les orbitales frontières

**Première question** : Quelles sont les conformations les plus stables ?

*Réponse* : La molécule étant formellement décomposée en deux fragments, les conformations les plus stables sont celles correspondant aux plus faibles interactions HO-HO des fragments constitutifs. C'est le seul cas où il ne faut pas maximiser les interactions HO-BV.

**Deuxième question** : Quelles sont les conformations les plus réactives ?

*Réponse* : Ce sont celles ayant la HO la plus haute et/ou la BV la plus basse *dans l'état de transition*.

**Troisième question** : Quand peut-on s'attendre à des anomalies structurales ?

*Réponse* : Une liaison se raccourcit (s'allonge) si entre ses extrémités, la densité d'électrons liants augmente (diminue) et/ou la densité d'électrons antiliants diminue (augmente). La molécule étant formellement décomposée en fragments, des déformations angulaires seront observées si elles conduisent à de meilleures interactions de leurs orbitales frontières.

Les réponses précédentes sont très succinctes, inutilisables telles quelles pour qui ne connaît pas déjà le sujet. Elles seront reprises et développées dans les chapitres IV-VII. Nous allons d'abord introduire les concepts et outils nécessaires à une utilisation fructueuse des orbitales frontières. Comme les formules de perturbation font intervenir des orbitales moléculaires qui sont développées habituellement en Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (CLOA, en français LCAO), dans le prochain chapitre, après un bref rappel sur les orbitales atomiques (OA) et les orbitales moléculaires (OM), nous apprendrons à calculer les OM par la méthode de Hückel. Le chapitre III présentera une introduction *pratique* à la méthode des perturbations. L'accent sera mis plus sur les applications et les interprétations physiques que sur la théorie et les développements mathématiques.

---

<sup>5</sup> Cette question est directement liée à la question des anomalies structurales.

# Orbitales atomiques et orbitales moléculaires

## I. ORBITALES ATOMIQUES

D'après la mécanique quantique, un électron lié à un atome ne peut posséder n'importe quelle *énergie*, ni occuper n'importe quelle *position* dans l'espace. Ces caractéristiques s'obtiennent par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\mathbf{H}\varphi = E\varphi \quad (1)$$

dans laquelle H désigne l'opérateur hamiltonien de l'atome en question. Les solutions de (1) sont des fonctions  $\varphi$ , appelées *orbitales atomiques* (OA). Le tableau 1 en donne les expressions mathématiques, depuis la 1s jusqu'aux 3d incluses. À chaque électron de l'atome est associée une orbitale atomique, dont la connaissance permet justement de calculer sa position (plus précisément sa probabilité de présence  $dP$  dans le volume élémentaire  $dV$ ), ainsi que son énergie E :

$$dP = \varphi\varphi^* dV \quad (2)$$

$$E = \int \varphi\mathbf{H}\varphi^* dV = \langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle \quad (3)$$

Dans les équations précédentes,  $\varphi^*$  désigne le complexe conjugué de  $\varphi$ . Il est toujours possible, dans les problèmes qui nous intéressent, de choisir des OA réelles et c'est ce que nous ferons systématiquement.

### Ne nous affolons pas !

Comprendre la mécanique quantique est certes difficile. Mais utiliser la méthode des perturbations, au niveau élémentaire où nous nous plaçons, ne l'est pas. Il ne faut surtout pas se laisser effrayer par le vocabulaire spécialisé et par des mathématiques dont on ne se servira pas<sup>1</sup>. Reprenons point par point le paragraphe précédent.

<sup>1</sup> En chimie comme dans toute autre science, plus on connaît de mathématiques, mieux ça vaut. Cela ne veut pas dire qu'il faille constamment les utiliser : un ordinateur n'est pas nécessaire pour une simple addition. Par ailleurs, les mathématiques ne sont qu'un outil. Elles permettent de faire des raisonnements complexes, comme l'ordinateur permet de faire de longs calculs, rapidement et sans erreur. Mais comme disent les informaticiens : *garbage in, garbage out*. Si une théorie est chimiquement fautive, ce n'est pas en la noyant sous des formules mathématiques qu'on la rendra juste.

**Tableau 1** Quelques orbitales atomiques réelles.  $Z$  désigne le numéro atomique et  $a$  le rayon de Bohr ( $a = \hbar^2/4\pi^2me^2 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  cm).

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \\ \psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta \\ \psi_{2p_x} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \varphi \\ \psi_{2p_y} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \varphi \\ \psi_{3s} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \\ \psi_{3p_z} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \cos \theta \\ \psi_{3p_x} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \varphi \\ \psi_{3p_y} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \sin \varphi \\ \psi_{3d_z^2} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} \left( \frac{Z}{a} \right) r^2 e^{-Zr/3a} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \psi_{3d_x} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ \psi_{3d_y} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ \psi_{3d_{xy}} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \end{aligned}$$

1) Dans ce cours, nous n'avons pas besoin de savoir comment on résout l'équation de Schrödinger. En fait, sauf dans le présent chapitre, nous ne nous servirons même pas des expressions du tableau 1. Retenons seulement que les orbitales sont des fonctions mathématiques trouvées en résolvant l'équation (1) et qu'elles sont continues et *normées* (i. e. le carré de  $\varphi$ , sommé dans tout l'espace, est égal à 1).

La résolution de l'équation (1) n'est pas possible pour un atome polyélectronique A, à cause des complications introduites par la répulsion entre les électrons. On obtient des solutions approchées en remplaçant A par un atome fictif ayant le même noyau mais un seul électron. C'est pourquoi les orbitales atomiques sont appelées fonctions d'onde monoélectroniques ou encore *orbitales hydrogénoïdes*.

2) Un *opérateur* n'est rien d'autre qu'un symbole indiquant qu'on doit effectuer une opération mathématique sur l'expression qui suit. Par exemple :

3 est l'opérateur «multiplication par le nombre 3» ;

$\frac{d}{dx}$  est l'opérateur «dérivation totale par rapport à x».

Chaque opérateur de la mécanique quantique est associé à une grandeur physique. Ainsi l'hamiltonien est l'opérateur associé à l'énergie. Il permet (équation 3) de calculer l'énergie d'un électron occupant l'orbitale  $\varphi$ . Nous n'aurons pas à faire ce genre de calcul. En effet, dans la méthode de Hückel comme dans la méthode des perturbations, aucun opérateur n'est explicité. *Toutes les expressions contenant des opérateurs seront traitées comme des paramètres empiriques.*

Un opérateur f est *linéaire* si, a étant un nombre et x, y des variables,  $f(ax) = af(x)$  et  $f(x+y) = f(x) + f(y)$ . Dans les calculs Hückel et les calculs de perturbations, nous utiliserons souvent la propriété de linéarité des intégrales : l'intégrale d'une somme est la somme des intégrales.

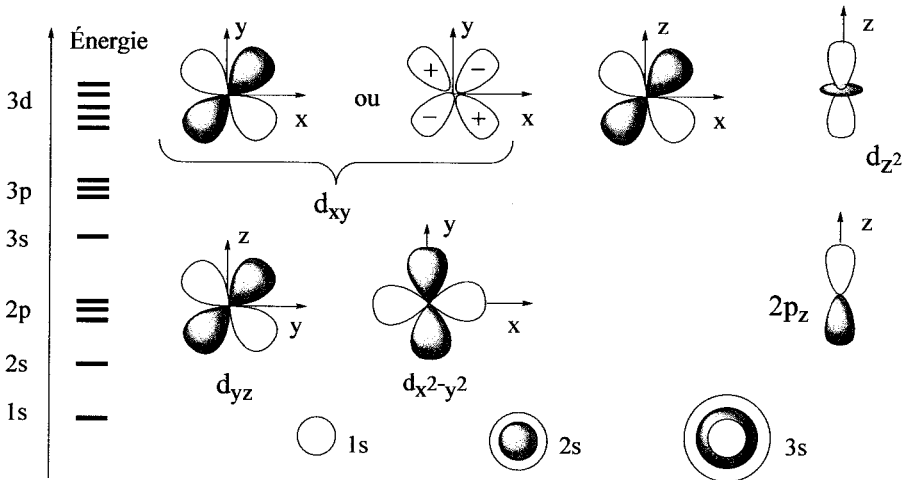
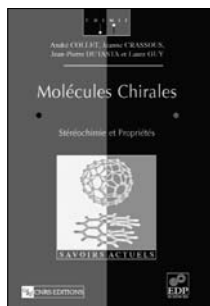


Figure 1 Formes et énergies approximatives des orbitales atomiques.



### Molécules chirales Stéréochimie et propriétés

André Collet, Jeanne Crassous, Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy

*Molécule chirales* est un ouvrage très diversifié, traitant des principes fondamentaux et des applications de la chiralité en chimie. Ce livre s'adresse aux chercheurs, aux enseignants et aux étudiants interpellés par la chiralité, phénomène commun mais souvent ignoré.

• 2006 • 2-86883-849-9 • 256 pages • 39 €



### Chimie bioorganique et médicinale du fluor

Jean-Pierre Bégue et Danièle Bonnet-Delpon

Devenue un secteur important de la chimie médicinale, la chimie du fluor a connu de rapides et d'importants progrès durant ces quinze dernières années. Ce livre offre à partir d'exemples récents une approche critique du rôle joué par le fluor sur le comportement d'une molécule vis-à-vis d'un environnement biologique. Conçu comme le premier outil complet dédié à ce domaine, cet ouvrage s'adresse aux étudiants de Master et de Doctorat, aux chercheurs en chimie organique et en biochimie s'intéressant à la chimie bioorganique et médicinale, ainsi qu'aux chercheurs de l'industrie pharmaceutique.

• 2005 • 2-86883-757-3 • 380 pages • 42 €

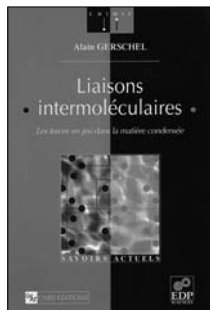


### Éléments de chimie quantique À l'usage des chimistes - 2<sup>e</sup> édition

Jean-Louis Rivail

Ce livre donne les concepts fondamentaux ainsi qu'une présentation détaillée de la notion d'orbitales atomiques et moléculaires et de ses applications à divers problèmes. L'ouvrage s'adresse aux ingénieurs, aux étudiants de fin de 2<sup>e</sup> cycle et de 3<sup>e</sup> cycle, aux chimistes professionnels de l'industrie et aux chercheurs en chimie expérimentale.

• 1999 • 2-86883-372-1 • 460 pages • 49 €

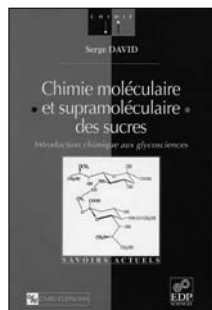


### Liaisons intermoléculaires Les forces en jeu dans la matière condensée

Alain Gerschel

Cet ouvrage traite des propriétés caractéristiques des milieux solides et liquides abordées par l'étude des forces intermoléculaires responsables de la cohésion et organisatrices de la dynamique dans les phases condensées. Comment jouent ces forces ? Quelles sont les techniques de modélisation pour expliquer les propriétés exceptionnelles de l'eau ?

• 1995 • 2-86883-376-4 • 288 pages • 32 €



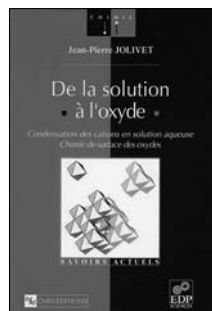
## Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres

### Introduction chimique aux glycosciences

Serge David

*De la théorie des orbitales moléculaires à l'immunologie, la chimie des sucres se bâtit à partir de contributions venant des spécialisations les plus variées. Elle s'organise autour de familles chimiques plutôt que dans les applications d'une technologie particulière.*

• 1995 • 2-86883-373-X • 312 pages • 39 €



## De la solution à l'oxyde

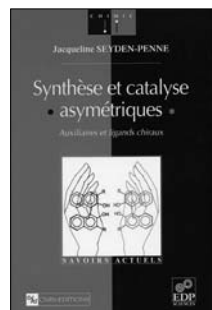
### Condensation des cations en solution aqueuse

### Chimie de surface des oxydes

Jean-Pierre Jolivet, Marc Henry et Jacques Livage

*Comment se forme un solide à partir d'une solution ? Quelles propriétés possède une dispersion de particules ? Cet ouvrage développe des aspects de la chimie des cations métalliques. Il s'adresse aux étudiants de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles universitaires, aux élèves des écoles d'ingénieurs et aux chercheurs de l'industrie.*

• 1994 • 2-86883-371-3 • 400 pages • 49 €



## Synthèse et catalyse asymétriques

### Auxiliaires et ligands chiraux

Jacqueline Seyden-Penne

*Les applications des auxiliaires, des réactifs et des catalyseurs chiraux en synthèse asymétrique. L'ouvrage expose les principales réactions de la synthèse asymétrique et offre une approche critique des différentes méthodologies à partir d'exemples récents.*

• 1993 • 2-86883-367-5 • 564 pages • 54 €



## Aspects de la chimie des composés macrocycliques

Bernard Dietrich, Paulette Viout et Jean-Marie Lehn

*Deux thèmes majeurs : la synthèse de systèmes macrocycliques et macro-polycycliques, et l'étude des propriétés complexantes de ligands macrocycliques et macro-polycycliques. Par le biais des composés macrocycliques, cet ouvrage constitue une introduction à la chimie supramoléculaire. Pour les étudiants avancés et les chercheurs.*

• 1991 • 2-86883-365-9 • 424 pages • 49 €