

Chimie
Programme de colle n°13

Semaine du 18 au 23 décembre

Cours :

CQ2 – Description quantique de la liaison chimique

Nature de la liaison.

Problématique de la description : interactions entre particules.

Approximations pour le calcul de la structure électronique :

- Born-Oppenheimer : séparation des fonctions électroniques et nucléaires
- Approximation orbitale : écrantage, fonctions mono-électroniques : orbitales moléculaires ; normalisation et densité associée.
- Combinaisons linéaires d'OA : idée physique ; troncature de la base de projection

Critères d'interaction de deux OA : interférences d'ondes de matière, recouvrement ; approche graphique du recouvrement par analyse des symétries et anti-symétries par rapport aux surfaces nodales.

Recouvrement liant et antiliant

Interactions σ et π .

Modulation de l'intensité d'interaction par le critère énergétique : proportionnalité à $S^2/\Delta E$

Orbitales moléculaires de H_2 , des diatomiques homonucléaires de la 2^e période, de HF : base de projection, interactions entre OA, diagrammes énergétiques, formes des OM (représentations schématisées et surfaces isodensité). Analyse des cas de diagramme corrélé : hybridation s-p, critère énergétique d'interaction s-p. Notion de polarisation d'une OM pour les diatomiques dissymétriques.

Analyse d'un diagramme d'OM pour une molécule diatomique hétéronucléaire de la 2^e période

Indice de liaison ; lien avec les forces et longueurs de liaisons

Méthode des fragments : construction du diagramme de CH_4 par analyse des symétries et recouvrements. Analyse du diagramme de fragment H_2C ---- CH_2 pour l'obtention du diagramme d'OM de l'éthène.

Systèmes π délocalisés : analyse des OM du butadiène, différentes représentations des systèmes π . Stabilisation par délocalisation ; généralisation de la notion d'indice de liaison (aucune formule n'est exigible) ; effet de la délocalisation sur l'absorption de la lumière.

Interaction d'un fragment méthyle avec un système π : interprétation du diagramme d'interaction des fragments, lien avec les notions classiques d'enrichissement d'un alcène et d'effet inductif donneur des alkyles.

CQ3 – Orbitales moléculaires et réactivité

Rappels sur la notion de contrôle thermodynamique et cinétique

Contrôle orbitalaire, approximation de Fukui

Règles de réactivités sous contrôle frontalier

Electrophilie et nucléophilie.

Interprétation orbitalaire de la S_N2 : BV d'un halogénoalcane (analogie avec une diatomique hétéronucléaire), site électrophile, examen des différentes approches : recouvrement ; interprétation de l'inversion de Walden

Interprétation orbitalaire de l' Ad_N : BV d'un composé carbonyle, site électrophile, angle d'attaque ; assistance électrophile : doublets non-liant d'un carbonyle, effet de la coordination d'un acide de Lewis.

Réaction de Diels-Alder : notion de cycloaddition, bilan, stéréochimie, régiosélectivité, règle d'Alder, mécanisme dans le formalisme des flèches de mouvement électronique : insuffisance de la description.

Orbitales frontalières du butadiène et de l'éthène : interactions frontalières. Maximisation du recouvrement : approche suprafaciale concertée.

Effets électroniques de substituants : interprétation orbitalaire de la règle d'Alder.

Régiosélectivité par maximisation du recouvrement.

Approche endo/exo et diastéréosélectivité dans le cas de diènes cycliques

Exercices :

CQ1-3