

Modélisation quantique et réactivité

Orbitales atomiques

• La méca. quantique indique qu'il n'est pas possible de connaître simultanément vitesse et position avec une précision suffisante pour des syst. de petite taille (principe d'indéterminat° d'Heisenberg).

↳ La mvmt des électrons est décrit par une fct° d'onde dépendant de l'espace et du temps. $\Psi(x, y, z, t)$

↳ Cette fct° n'a aucun sens physique mais son carré correspond à la densité de proba de présence \rightarrow la proba. élémentaire dP de trouver l'électron à l'instant t dans le volume élémentaire $dV = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ de autour du point $M(r, \theta, \varphi)$

$$\text{Ces fct° sont de norme } 1 = \int_{\text{espace}} \Psi^2 dV = 1$$

↳ se décomposent en un produit de la partie angulaire et de la partie radiale

$$\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\theta, \varphi)$$

$$\text{Ces 2 parties sont séparément normées} \quad \int_0^{+\infty} R^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

La densité de proba de présence radiale $D(r) = R^2 r^2$ est la proba de trouver l' e^- dans une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr .

• Dans le cas des hydrogénéoïdes, l'énergie d'une o.A. dépend uniquement du nombre quantique n et vaut $E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z}{n}\right)^2$

↳ elle augmente avec n et elle est d'autant plus basse que la charge du noyau est grande.

Le rayon ^{d'une} orbitale est défini comme le max de la densité de proba radiale, il

coût avec n et dépend peu de la valeur de l (nbr quantique secondaire)
Dans le cas des orbitales s qui sont parfaitement isotropes, la densité de proba radiale permet d'associer le concept qualitatif de taille de l'orbitale au rayon de la sphère sur laquelle il est le plus probable de trouver l' e^- .

• Pour un hydrogénoïde, il existe une seule interact°. Il s'agit de l'attract° coulombienne entre le noyau et l' e^- .

Dans un atome polyelectronique, chaque e^- subit une attract° du noyau et une répulsion des autres e^- .

Pour calculer cet effet, il faut considérer une moyenne de l'effet des autres e^- et tout x passe comme si la charge du noyau était diminuée de Z_e à Z_e^* (écranage) où Z_e^* est la charge nucléaire effective ressentie par l' e^- considéré.

↳ le relati° $Z^* = Z - \sigma$ définit le cœff d'écran σ .

Le rayon d'une O.A est donné par la formule approchée

$$r = n^2 \frac{a_0}{Z^*} \quad (a_0 = 53 \text{ pm} \text{ rayon de Bohr})$$

• Un champ élec externe (par ex. molécules voisines) peut déformer le nuage électronique d'un atome (forcément aplatis), les posit° du barycentre des charges positives et du barycentre des charges négatives sont alors modifiés, il y a apparit° d'un moment dipolaire induit $\vec{p} = \alpha \vec{E}$.

α est la polarisabilité de la molécule \equiv aptitude du nuage élec. de la molécule à se déformer sous l'effet d'un champ élec.

↳ α est proport. au volume de la molécule

Les atomes volumineux ou les orbitales diffusives sont donc plus polarisables.

La polarisabilité augmente qd $Z^* \downarrow$ (car $r \uparrow$)

⚠ X d'un élément, engagé dans une liaison chimique, est son aptitude à attirer les e^- de la liaison

$X \uparrow \Rightarrow$ les O.A se contractent et leurs énergies s'abaissent.

Orbitales moléculaires

• Hypothèses fondamentales des orbitales moléculaires :

- Les électrons et noyaux dans le champ créé par les noyaux supposés fixes ($m_{\text{noyau}} \gg m_{e^-}$) \rightarrow approximat° de Born-Oppenheimer
- Chaque e^- est décrit par une ψ^e d'onde monoélectronique \rightarrow approx. orbitale
La ψ^e d'onde électronique de la molécule est alors un produit des ψ^e d'onde monoélectroniques.
- Les O.M. sont cherchées sous forme d'une combinaison linéaire des O.A. des atomes mis en jeu (méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques)
 \hookrightarrow l'approx. vient du fait qu'on limite la combinaison linéaire aux O.A. de valence occupées et aux O.A. vacantes de même nombre quantique principal n

2 orbitales peuvent interagir si elles possèdent les mêmes éléments de symétrie c'est-à-dire si elles sont invariantes par les mêmes opérat° de symétrie (plan, centre, axe).
 \hookrightarrow cas contraire \rightarrow recouvrement nul.

• L'interact° de 2 orbitales dépendant au cube de symétrie conduit à la format° d'une orbitale liante (stabilisat° par rapport au syst. sans interact°) et une antibliante (destabilisat° par rapport au syst. sans interact° supérieure à la stabilisat° de la liante).

La stabilisat° apportée par l'orbitale liante est d'autant plus importante que l'écart énergétique entre les ψ^e d'onde ψ_A et ψ_B est faible.

• Le recouvrement S entre deux O.A. ψ_A (porté par l'atome A) et ψ_B (porté par B) est

$$S = \iiint_{\text{espace}} \psi_A \psi_B dV$$

Soit une O.M. Ψ obtenue par combinaison de ψ_A et ψ_B

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (c_A = \text{coeff de développement de l'O.M. } \Psi \text{ sur l'O.A. } \psi_A)$$

Ψ^2 est la densité de proba de présence d'un e^- décrit par cette O.M.

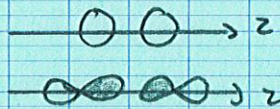
Ψ est normalisé, soit :

$$\int_{\text{espace}} \Psi^2 dV = 1 = c_A^2 \int_{\text{espace}} \psi_A^2 dV + c_B^2 \int_{\text{espace}} \psi_B^2 dV + 2c_A c_B \int_{\text{espace}} \psi_A \psi_B dV$$

$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

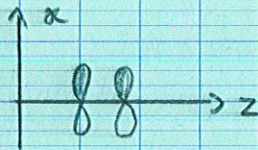
c_A^2 et c_B^2 représente la proba de présence de l'e⁻ autour des noyaux.
 $2c_A c_B S \equiv$ populat° de recouvrement \rightarrow représente la densité de proba de présence de l'e⁻ dans la zone où les O.A. ψ_A et ψ_B se recouvrent et est associé à la densitat° des nuages électroniques de A et B pour former la liaison A-B
 Une O.M. σ correspond à un recouvrement axial des O.A. de départ (les O.A. pointent selon l'axe z).

es = 2 O.A. s
 2 O.A. p_z



Une O.M. π = recouvrement latéral des O.A. de départ

es = 2 O.A. p_x



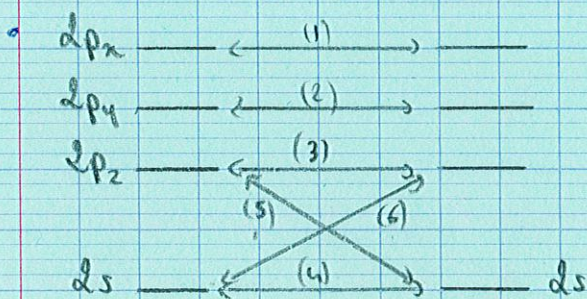
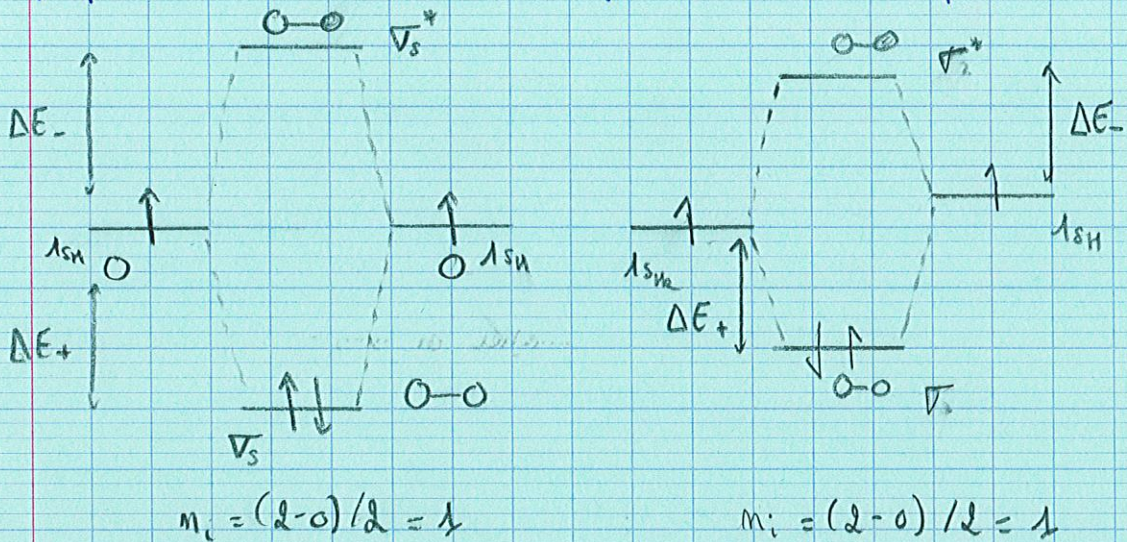
- Lorsque 2 O.A. (deux O.A. 1s_H pour H₂ ou 1s_H et 1s_{He} pour HeH⁺) sur 2 centres interagissent, il y a format° de deux O.M. :
 - une O.M. liante (recouvrement en phase) = forte densité électronique dans la région internucléaire = σ_s (notat° indique recouvrement axial entre 2 O.A. s)
 - une O.M. antiliante (recouvrement en opposit° de phase des O.A.) = faible densité électronique dans la région internucléaire : σ_s^* (la notat° indique recouvrement axial antiliant entre deux O.A. s)

La destabilizat° ΔE_- (écart entre l'O.M. la plus haute en énergie et l'O.A. la plus haute en énergie) est plus grande que ΔE_+ (écart entre O.A. la plus basse en énergie et O.M. la + basse en énergie)

Les O.M. sont davantage localisées sur l'atome correspondant à l'O.A. la plus proche en énergie.

Les électrons sont placés dans les ON par ordre d'énergie croissant en respectant le principe d'exclusion de Pauli (max 2 e⁻ à spins antiparallèles par ON) et la règle de Hund

L'indice de liaison est $n_i = (n - n^*) / 2$ avec n le nb de e⁻ peuplant une ON liante (et qui contribuent à la formation de la liaison) et n^* le nb d'e⁻ peuplant une ON antiliante (et qui contribuent à la rupture de la liaison)



(1) et (2) interag^o avec recouvrement latéral
 ↳ 2 ON = π_x et π_y
 π_x^* et π_y^* dégénérés

(3), (4), (5) et (6) sont couplés → approche simplifiée = ne plus (5) et (6)

↳ σ_s et σ_p
 σ_s^* et σ_p^*

L'ON σ_p est plus basse en énergie que les ON π_x et π_y et que l'ON σ_p^* est plus haute en énergie que les ON π_x^* et π_y^* .

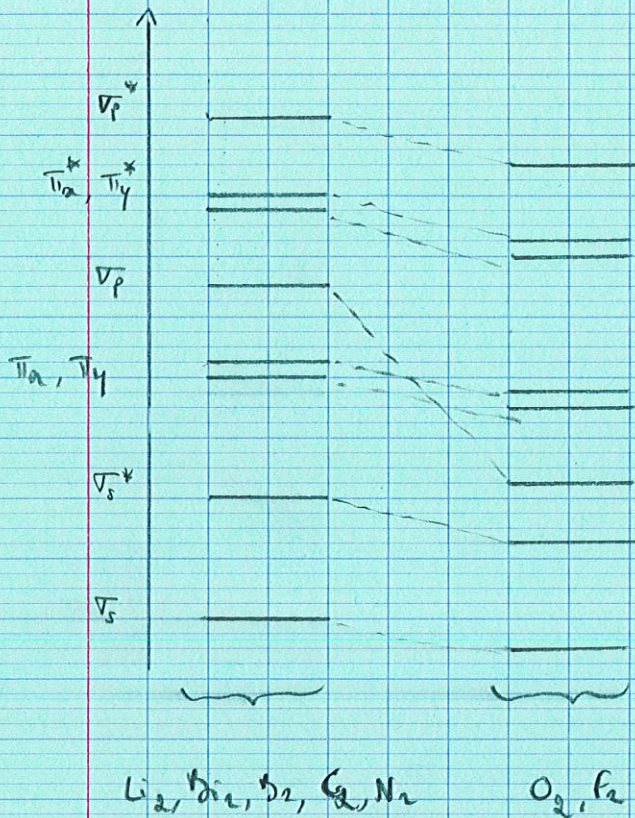
↳ Plus le recouvrement S est important (supérieur pour σ_p), plus la stabilité est importante car $\propto S^2 / \Delta E$

Δ → On parle de diagramme non coulé pour desuse O₂ et F₂

Si (5) et (6) non négligeables (interaction s-p) \rightarrow diagramme plus complexe.

\rightarrow l'énergie de l'orb $\sigma_p \uparrow$ et devient supérieur à celle des orb π_x, π_y

Δ On parle de diagramme coulé \rightarrow Li_2, Be_2, B_2, C_2 et N_2



Plus la distance interatomique \uparrow , plus le recouvrement \downarrow , et plus l'écart énergétique entre les orb \downarrow . À l' ∞ les 2 mix coïncident avec ceux des atomes.

Reactivité

◦ Considérons la réaction bimoléculaire $A+B \rightarrow P$. Lors de l'approche de A et de B, les orb des 2 réactifs interagissent pour donner un état de transition, il se crée alors des interactions à quatre e^- destabilisantes et des interactions à deux e^- stabilisantes.

La théo. des orbitales frontières indique que, parmi les interactions à $4e^-$, ce sont les interactions entre orbitales frontières qui gouvernent la réactivité.

Les orbitales frontières correspondent à l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) et à l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV)

↳ Un nucléophile (cède un doublet) possède une HO haute en énergie et un électrophile (accepte un doublet) une BV basse en énergie. Il existe donc une interaction frontalière dépendante entre la BV de l'électrophile et la HO du nucléophile car l'écart énergétique est alors le plus faible.

• Sous contrôle cinétique, 3 facteurs régissent la réactivité : le contrôle stérique (gêne stérique), le contrôle de charge (effet électrostat.) et le contrôle orbitalaire (orbitales frontières).

Sous contrôle cinétique frontalière, on retient les règles :

- Réactivité absolue = si le recouvrement frontalière est nul, la react° ne se produit pas (infinitement lente), on parle de réaction interdite
- Réactivité relative = en cas de compétition entre 2 substrats pour un m^{ême} reactif, la react° la plus rapide est celle entre partenaires ayant les OF les plus proches. → permet de déterminer le produit majoritaire sous contrôle cinétique car le recouvrement est le plus important
- Régiosélectivité = en cas de compétition, pour un reactif nucléophile (resp. électrophile) donné, entre 2 sites réactionnels d'un m^{ême} substrat, l'attaque la plus rapide a lieu sur le site ayant le plus gros coeff. de développement (en valeur absolue) dans la BV (resp. HO). Ceci permet de déterminer le régiosomère majoritaire sous contrôle cinétique
- Géométrie d'approche des reactifs = un reactif attaque selon un chemin qui conduit au meilleur recouvrement frontalière

Wanted

...

...

...

...

...