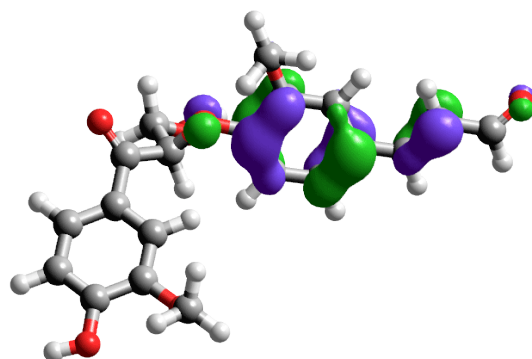


Travaux Pratiques de Chimie Quantique

UAB.Tlemcen



Dr. MANSOURI Hadjer

Université Abou-Bekr Belkaïd –Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Email : *hadjer.mansouri@univ-tlemcen.dz*

Table des matières



Objectifs	3
I - Chapitre II : Réactivité chimique	4
1. I. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	5
2. TP N°2: HyperChem et réactivité chimique	6
3. Applications	7

Objectifs



Le présent support du cours + fiches de travaux pratiques de la matière « **chimie quantique** » est destiné aux étudiants de 3^{ème} licence chimie (département de chimie, faculté des sciences, université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen). Il vise à fournir aux étudiants un ensemble de connaissances de base sur les méthodes les plus souvent rencontrées en modélisation moléculaire afin d'atteindre différents objectifs :

- Compréhension des Principes Fondamentaux : Les étudiants comprendront les principes de base de la chimie quantique et de la modélisation moléculaire.
- Maîtrise des Outils de Modélisation : Les étudiants sauront utiliser des logiciels de modélisation moléculaire.
- Application des Techniques de Modélisation : Les étudiants appliqueront des techniques spécifiques pour étudier les molécules.
- Analyse et Interprétation des Résultats : Les étudiants interpréteront les données des simulations moléculaires.
- Développement de Compétences Pratiques : Les étudiants développeront des compétences pratiques en modélisation.

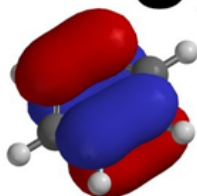
Chapitre II : Réactivité chimique

I

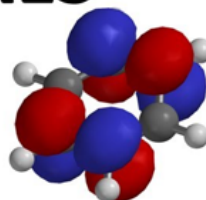
Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique à l'aide de plusieurs théories y compris la théorie des orbitales moléculaires

frontières (FMO).

FRONTIER MOLECULAR ORBITALS



HOMO



LUMO

Objectifs :

1. Connaissance : **Identifier** les concepts clés de la réactivité chimique en termes quantiques.
2. Compréhension : **Expliquer** la signification de l'énergie totale dans une molécule et **décrire** les rôles des orbitales frontières (HOMO et LUMO) dans la réactivité chimique.
3. Application : Utiliser le logiciel de chimie quantique "hyperchem" pour calculer l'énergie totale d'une molécule donnée.
4. Analyse : **Analyser** les résultats des calculs quantiques pour identifier les sites réactionnels d'une molécule.
5. Synthèse : **Proposer** un mécanisme de réaction basé sur les calculs de l'énergie des orbitales frontières et des charges nettes.
6. Évaluation : **Juger** de la pertinence des méthodes de calcul utilisées pour prédire la réactivité chimique.

1. I. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

1.1 Principe de la théorie FMO

La théorie des orbitales frontières (FMO) est basée sur l'approche de Coulson, et de Longuet-Higgins. En utilisant la théorie de perturbation, Klopman et Salem

ont donné une équation déterminant ainsi l'énergie gagnée ou perdue lors de l'interaction entre deux molécules. Elle s'écrit comme:

$$\Delta E = -\sum (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \frac{\sum Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + 2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right) \frac{1}{E_r}$$

tel que :

q_a, q_b : populations électroniques des orbitales a et b respectivement.

B et S : intégrales de résonance et de recouvrement.

Q_k et Q_l : charges totales des atomes k et l.

ϵ : constante diélectrique locale.

R_{kl} : distance entre l'atome k et l'atome l ($k < l$).

c_{ra} et c_{sb} : coefficients des orbitales atomiques a et b dans l'orbitale moléculaire r et s respectivement.

E_r : énergie de orbitale moléculaire r .

Définition

Lorsque les deux molécules A et B s'approchent, différentes interactions se développent entre les OM de A et les OM de B :

- les termes mettant en jeu des niveaux vides pris deux à deux sont sans intérêt.
- une interaction de deux orbitales à 4 électrons est déstabilisante. (Ils ne conduisent pas à la formation de liaison entre les deux systèmes).
- une interaction de 2 orbitales à 2 électrons est stabilisante. Ces interactions sont beaucoup plus intéressantes puisqu'elles permettent de contrebalancer les précédentes.
- Les seules interactions attractives seront donc celles existant entre les OM occupées de A (resp. B) et les OM vacantes de B (resp. A).

D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée

(HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique.

la HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule;

la LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule.

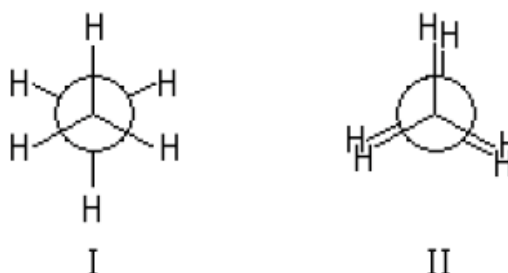
2. Manipulation

- Utiliser la méthode de Hückel étendue (EHT), implantée dans le programme HyperChem, pour calculer différentes énergies et charges caractérisant une molécule considérée comme réactif.

3. Applications

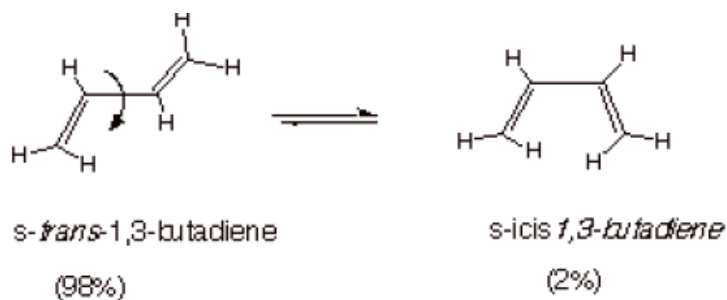
a. Comparaison de la stabilité des conformères d'une molécule :

- Représenter les deux formes (décalée et éclipsée) de l'éthane
- Calculer l'énergie totale de chacun des deux conformères.
- Montrer la forme la plus stable.



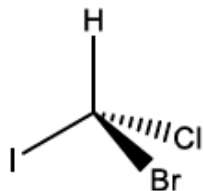
b. Comparaison de la stabilité des configurations géométriques d'une molécule :

- Représenter les deux configurations géométriques (s-cis et s-trans) du butadiène.
- Calculer l'énergie totale de chacune de ces deux configurations géométriques.
- Montrer la configuration la plus stable.



c. Comparaison de la stabilité des configurations absolues d'une molécule :

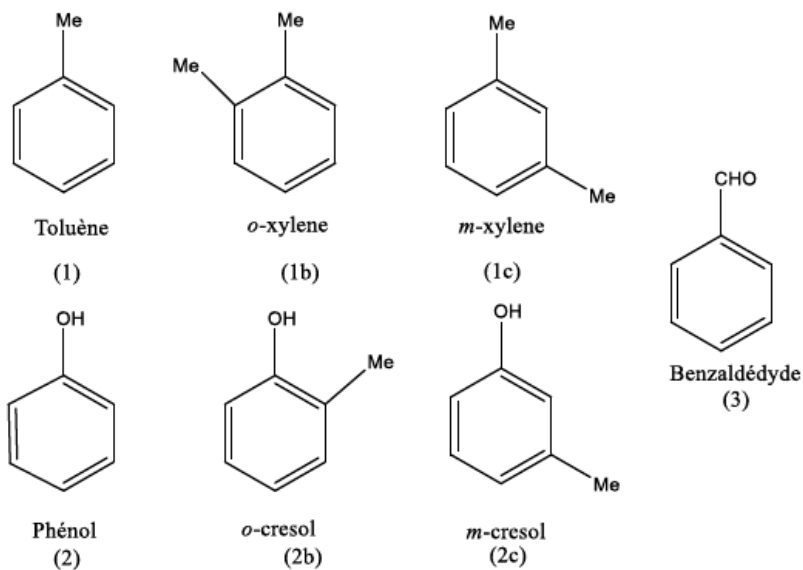
- Représenter les deux configurations absolues (R et S) de la structure suivante :



- Calculer leurs énergies totales.
- Que peut-on conclure ?

d. Charges nettes et sites réactifs :

- Calculer les charges nettes portées par différents sites réactionnels des composés suivants :



- Définir les sites riches/déficients en électrons.
- Montrer l'effet orienteur du groupement électro-donneur/électro-attracteur dans une réaction de substitution électrophile aromatique (SE).

e. Orbitales frontières et réactivité chimique :

Soit la réaction de Diels-Alder suivante :



- Calculer :
 - l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO des réactifs.

- les écarts énergétiques $|HOMO_{\text{butadiène}} - LUMO_{\text{éthylène}}|$ et $|HOMO_{\text{éthylène}} - LUMO_{\text{butadiène}}|$.
- En comparant ces écarts, montrer l'interaction la plus favorisée énergétiquement.
- Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ?