

CHIMIE THEORIQUE

Structure électronique des molécules

1/ Principe de la théorie LCAO-OM : étude détaillée de H_2^+ puis H_2 (orbitales liante, antiliante et non liante)

2/ Construction de diagrammes d'OM (Exemples vus en cours O_2 , N_2 , HF et LiH)

-orbitale liante, non liante et antiliante (orbitales type σ et type π)

-influence de l'électronégativité sur la forme des OM

-diagrammes dits « corrélés »

3/ Molécules polyatomiques organiques

Théorie de l'hybridation (même si ce n'est pas explicitement au programme)

Etude de l'éthylène, du méthanal et du butadiène (à partir du déterminant séculaire)

4/ Méthode des orbitales de fragment

-Etude des systèmes H_n : H_4 plan carré puis linéaire, H_3 linéaire puis triangulaire

-Etude de molécules organiques : méthane, éthylène, éthyne et cyclobutadiène

(a priori, on devra savoir construire puis interpréter n'importe quel diagramme des OM à partir du diagramme des orbitales de fragments d'une molécule donnée)

5/Théorie des bandes d'énergie dans un solide

Notion de bandes interdite, de conduction et de valence

Modification du niveau de Fermi par dopage

Analyse orbitale de la réactivité

Notions d'orbitales frontières Théorème de Fukui

Exemples (vus en cours) de l'utilisation d'orbitales frontières dans l'analyse de la réactivité

: Régiosélectivité selon Markovnikov, stéréospécificité de la SN_2

Chimie organométallique théorique

1/ Rappels sur les complexes : ligand, géométrie, hapticité, décompte électronique (Sidgwick)

2/ Etude théorique de ML_6 par la méthode des fragments (théorie du champ de ligands)

Diagramme des OM et forme des OM

Passage à ML_4 plan carré

Retour sur la théorie du champ cristallin

3/Ligands σ donneurs puis π donneurs ou accepteurs.

Etude particulière du ligand CO. Donation et rétrodonation

Etude particulière de l'éthylène. Modèle de Dewar-Chat-Duncanson

4/ Activité catalytique des composés organométalliques

Addition oxydante. Elimination réductrice. Substitution et insertion de ligands

Cycles catalytiques étudiés : catalyseur Wilkinson, synthèse OXO et réaction de Heck