

# Chapitre III

## Approximation des orbitales frontalières (OF)

I. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique .....	2
I.1. Position du problème .....	2
I.2. Cas des réactions non renversables .....	3
I.3. Cas des réactions renversables .....	4
II. Approximation des Orbitales Frontalières (OF) .....	6
II.1. Principe .....	6
II.1.a. Cadre de l'étude .....	6
II.1.b. Analyse des interactions .....	7
II.1.c. Approximation des orbitales frontalières .....	9
II.2. Electrophilie et nucléophilie .....	10
II.3. Principe de recouvrement maximal .....	10
II.4. Application à la réactivité de composés organiques .....	11
II.4.a. Addition nucléophile sur le groupe carbonyle .....	11
II.4.b. Stéréosélectivité des <b>SN</b> .....	12
II.4.c. Régiosélectivité d'une <b>AN</b> sur une $\alpha$ -énone .....	14
II.4. Limites de validité du modèle .....	14

### Quelques Références bibliographiques

- Orbitales frontières manuel pratique / 2<sup>ème</sup> édition / Nguyễn Trong Anh / 978-2-86883-879-7
- Structure électronique des molécules, Géométrie, réactivité et méthode de Hückel / 3<sup>ème</sup> édition / Yves Jean / 2-10-007921-2
- Enseigner la chimie organique avec les orbitales / L'actualité chimique n° 369 décembre 2012 / Patrick Chaquin
- Introduction à la chimie organique / Jacques Drouin / 2-916346-00-7
- Chimie organique et polymères / PC-PC\* / Jean-Marc Urbain / 978-2-09-160326-1
- Chimie Tout-en-un PC-PC\* / Brunot Fosset / 978-2-10-053469-2
- Chimie 2<sup>ème</sup> année PC-PC\* / HPrépa / 978-2-01-145643-4

### Animations

- <http://annecurkpucheu.fr/Cours/Diels%20Alder.swf>
- <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>

Dans ce chapitre, nous mettrons la chimie quantique au service de l'étude de la réactivité en chimie moléculaire.

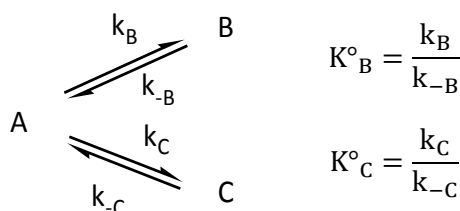
Pour commencer, nous allons revenir sur la notion de contrôle d'une transformation déjà vue en première année. Ensuite, nous nous placerons dans le cas du contrôle cinétique, qui est de loin le plus courant en chimie organique et nous verrons comment la théorie des orbitales frontalières (OF) permet d'adopter une interprétation simple et efficace de la réactivité des molécules organiques.

A certaines occasions, le modèle quantique sera confronté au modèle classique de réactivité.

## I. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

### I.1. Position du problème

Considérons un cas très simple de transformation chimique : un réactant A peut conduire à deux composés B et C selon des réactions élémentaires réversibles.



Définition : Dans le cas où plusieurs produits sont possibles, le produit le plus stable est appelé **produit thermodynamique** et le produit qui se forme le plus rapidement est appelé **produit cinétique**.

Dans le cas où B est à la fois le produit le plus stable (produit thermodynamique) et celui qui se forme le plus rapidement (produit cinétique), il sera toujours obtenu majoritairement par rapport à C quelque soient les conditions expérimentales (**figure A**). C'est le cas le plus courant.

Dans certains cas, B est le produit thermodynamique et C le produit cinétique (**figure B**), c'est-à-dire que :

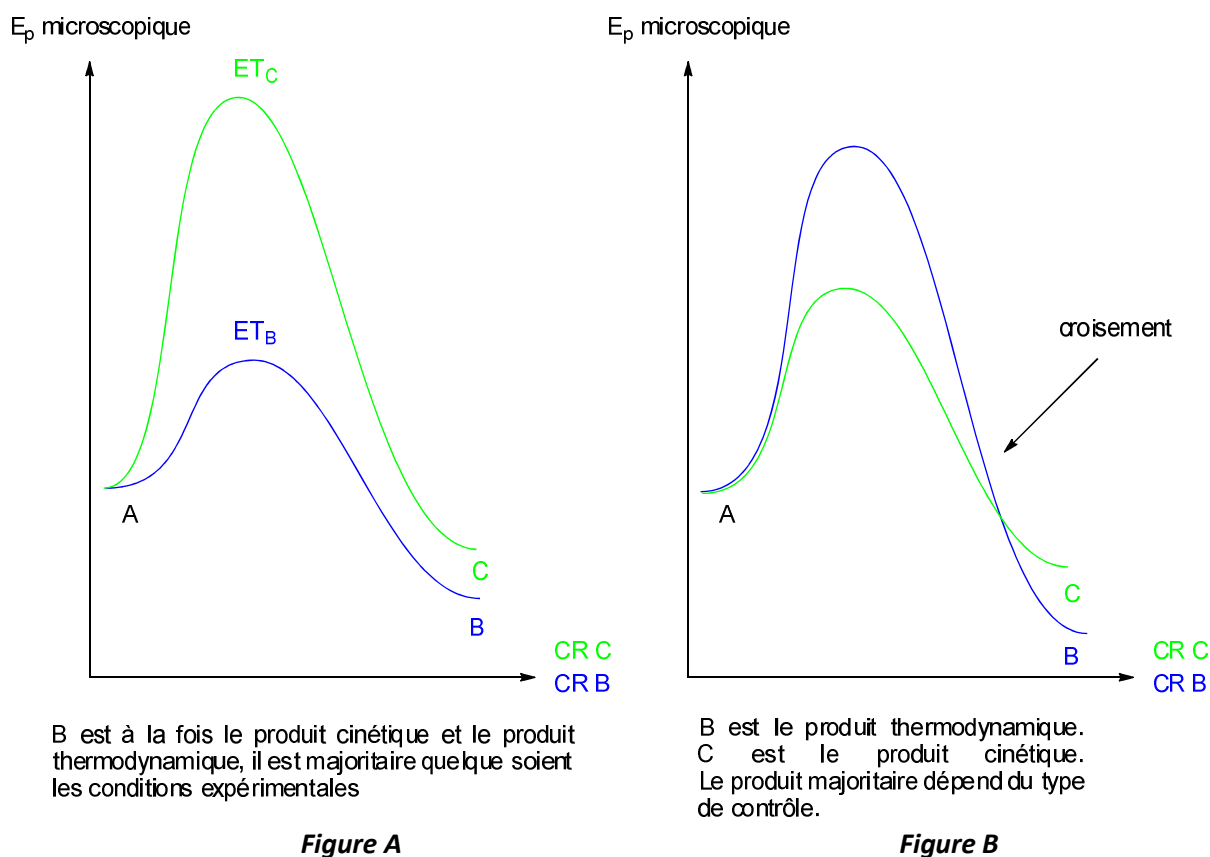
- B est plus stable que C, soit  $K_B^0 > K_C^0$  ;
- C se forme plus rapidement que B, soit  $k_C > k_B$ .

Le produit obtenu majoritairement dépendra alors du type de contrôle auquel est soumis la transformation chimique.

- La réaction est sous contrôle cinétique si le produit majoritaire de la réaction est le produit qui se forme le plus rapidement (ici C), appelé produit cinétique.

- La réaction est sous contrôle thermodynamique si le produit majoritaire de la réaction est le produit le plus stable (ici B), appelé produit thermodynamique.

A l'échelle microscopique, on peut illustrer ces deux situations à l'aide d'un profil réactionnel.



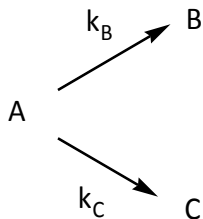
Rappel important : Sur un profil réactionnel :

- l'écart énergétique entre l'état initial et l'état de transition renseigne sur l'aspect cinétique de la réaction, c'est l'énergie d'activation.
- l'écart énergétique entre l'état initial et l'état final renseigne sur l'aspect thermodynamique de la réaction.

Pour le chimiste, l'enjeu est d'être capable de choisir le chemin réactionnel préférentiel lorsque cela est possible.

## I.2. Cas des réactions non réversibles

Cette situation correspond au cas  $k_B \gg k_{-B}$  et  $k_C \gg k_{-C}$ , c'est-à-dire que les vitesses des réactions « retour » sont négligeables.

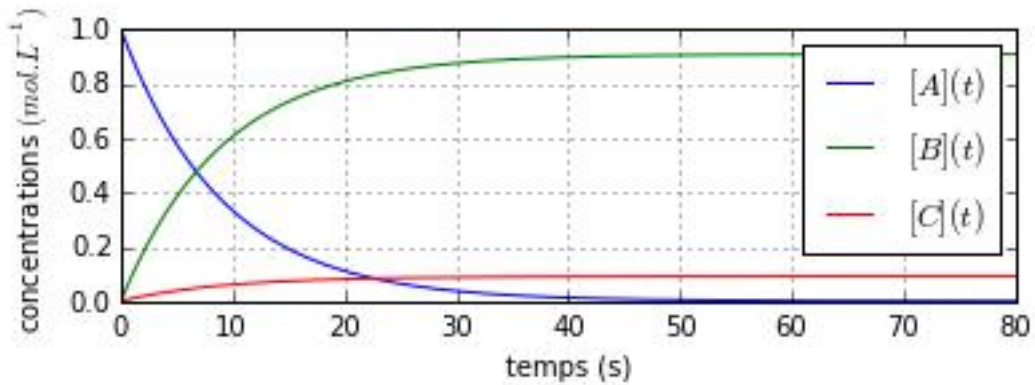


Cela concerne toutes les transformations dans lesquels un acte élémentaire est non réversible :  $A_N$  des  $RMgX$ , quasiment toutes les  $S_N$  et  $\beta - E$ , en fait la plupart des réactions de la chimie organique ...

L'état final n'est pas un état d'équilibre ( $Q_B \neq K_B^0$  et  $Q_C \neq K_C^0$ ) et à tout instant le produit majoritaire est celui qui se forme le plus rapidement (ici C).

Dans le cas des réactions non réversibles, la réaction est toujours sous contrôle cinétique.

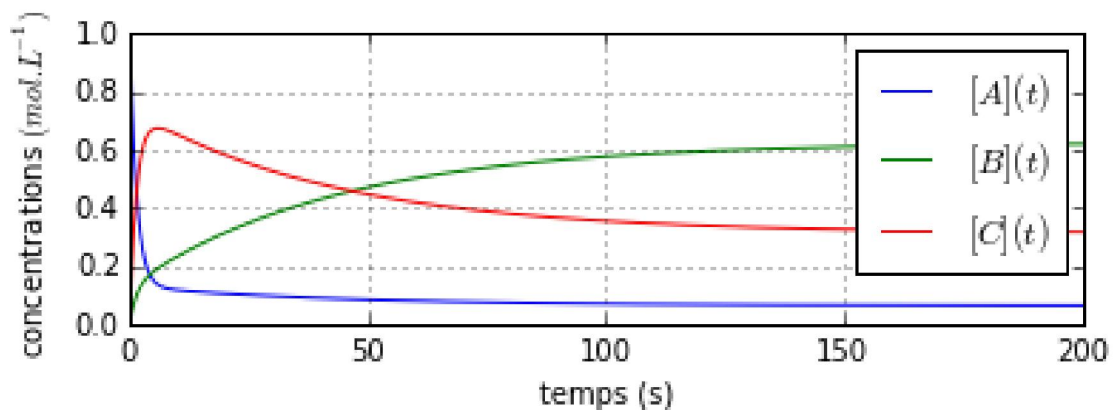
Profil des concentrations(avec  $k_B = 0,1 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-B} = 0$  ;  $k_C = 0,01 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-C} = 0$ ) :



### I.3. Cas des réactions réversibles

Dans le cas des réactions réversibles, le profil des concentrations est différent. Le produit cinétique C est majoritaire au « début » de la transformation puisqu'il se forme plus rapidement. Plus tard, grâce à la réversibilité des transformations, C peut redonner A qui a son tour donne B plus stable, le produit thermodynamique B devient alors le produit majoritaire.

Profil des concentrations(avec  $k_B = 0,1 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-B} = 0,01 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_C = 0,5 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-C} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) :



Dans le cas des réactions réversibles, on peut travailler sous l'un ou l'autre des types de contrôle, cela dépend en partie des choix de l'expérimentateur :

- Temps de réaction
- Température
- Ordre et vitesse d'introduction des réactifs dans certains cas

#### ➤ Influence du temps de réaction

On observe qu'aux temps courts, le produit cinétique C est majoritairement formé jusqu'à atteindre un maximum de concentration puis, si on attend suffisamment longtemps, le produit thermodynamique B devient le produit majoritaire et atteint son maximum de concentration lorsque l'équilibre est atteint (concentrations de tous les composés sont stationnaires).

Nous retiendrons donc que :

- Le contrôle cinétique est favorisé aux temps courts.
- Le contrôle thermodynamique est favorisé aux temps longs.

### ➤ Influence de la température

Pour des actes élémentaires, les constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhénius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Augmenter la température revient alors à augmenter toutes les constantes de vitesse. C'est pourquoi, une température élevée permet d'attendre plus rapidement l'état d'équilibre chimique.

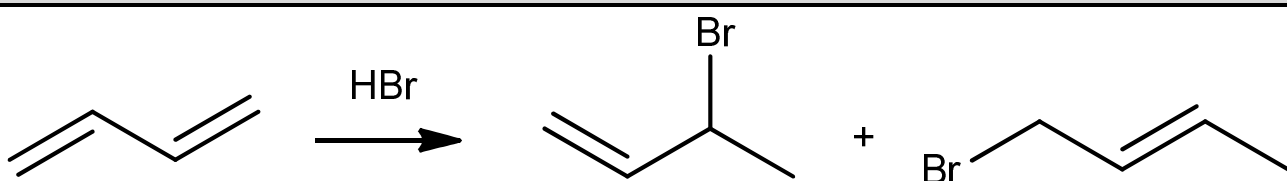
Nous retiendrons que :

- Une température élevée favorise le contrôle thermodynamique.
- Une température faible favorise le contrôle cinétique.

En conclusion :

- Une température élevée et une longue durée de réaction favorise le contrôle thermodynamique.
- Une température basse et une courte durée de réaction favorise le contrôle cinétique.

➤ Exercice d'application : Identifier le produit cinétique et le produit thermodynamique

Addition électrophile de HBr sur le butadiène			
			
Température (°C)	Durée (heures)	% 2-bromobutan-3-ène	% 1-bromobutan-2-ène
-78	3	81	19
0	1,5	62	48
20	1,5	44	56
20	240	13	87
100	5 min	13	87

Conclusion : Sous contrôle thermodynamique ce sont les valeurs des  $K^0(T)$  qui régissent les proportions des produits et donc la sélectivité. Sous contrôle cinétique, cas de la grande majorité des réactions en chimie organique, les états de transition n'étant pas accessibles expérimentalement, il nous faut élaborer des modèles de réactivité pour prédire la sélectivité d'une réaction.

Dans la suite de ce cours, sauf mention contraire, nous travaillerons toujours sous contrôle cinétique.

## II. Approximation des Orbitales Frontalières (OF)

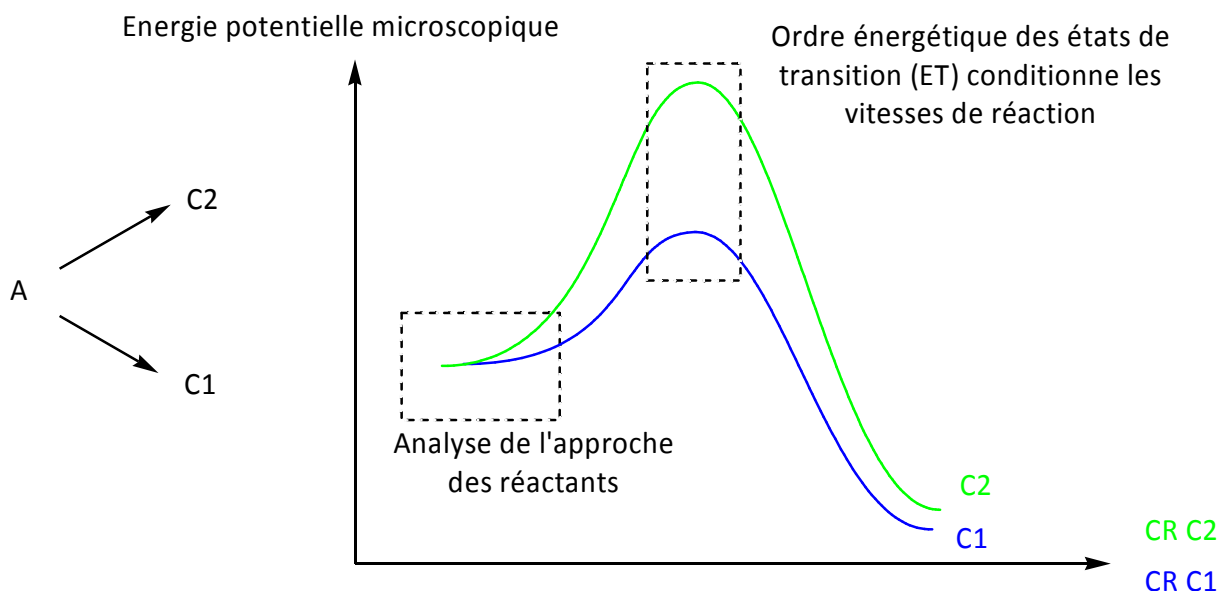
De nombreux faits chimiques sont inexplicables par la chimie classique (la liste est longue). Il est clair qu'une compréhension profonde de la chimie, science du microscopique, passe par la mécanique quantique.

La théorie des OF permet de donner des prédictions correctes dans environ 80 % des problèmes de structure et de réactivité, aucune théorie élémentaire ne fait mieux à ce jour. Dans notre cas, nous nous intéressons aux problèmes de réactivité : approche des réactants, régiosélectivité, stéréosélectivité ...

### II.1. Principe

#### II.1.a. Cadre de l'étude

Comme nous l'avons dit, nous travaillons maintenant sous contrôle cinétique, c'est-à-dire que le produit majoritairement obtenu est celui qui se forme le plus rapidement. Toujours en raisonnant sur des réactions élémentaires, c'est le chemin réactionnel qui passe par l'état de transition le moins énergétique qui conduit au produit majoritaire.



L'analyse de l'interaction entre réactants correspond au début de la réaction alors que c'est l'ordre énergétique des états de transition qui conditionne la sélectivité. La méthode qui va suivre repose donc sur le non croisement des profils réactionnels entre l'état initial et l'état de transition.

On cherche à prévoir quel sera, sous contrôle cinétique, le produit majoritaire. La structure des états de transition n'étant pas accessible, il nous faut élaborer des modèles de réactivité.

*Remarque complémentaire : La méthode ne s'appliquerait donc légitimement qu'aux réactions sous contrôle cinétique orbitaire à état de transition précoce, donc nettement exergoniques selon le postulat de Hammond (rappel en annexe).*

## II.1.b. Analyse des interactions

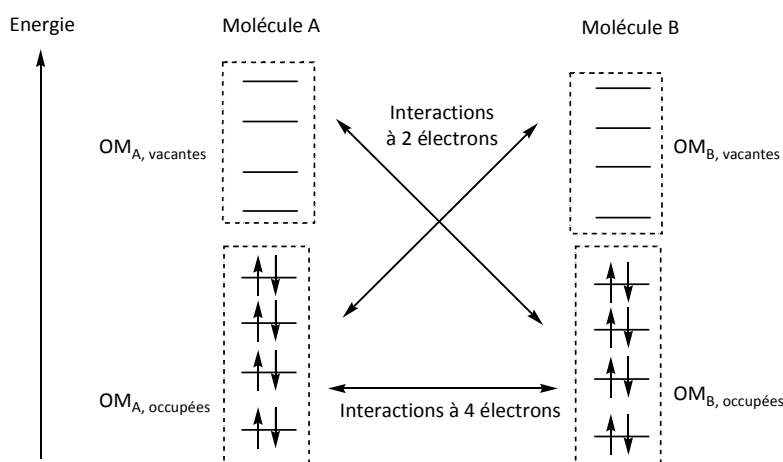
Lors de l'approche de deux réactants A et B, on peut écrire la variation totale d'énergie  $\Delta E$  comme la somme de trois termes :

$$\Delta E = \Delta E_{orb,rep} + \Delta E_{orb,attr} + \Delta E_{electro}$$

Avec :

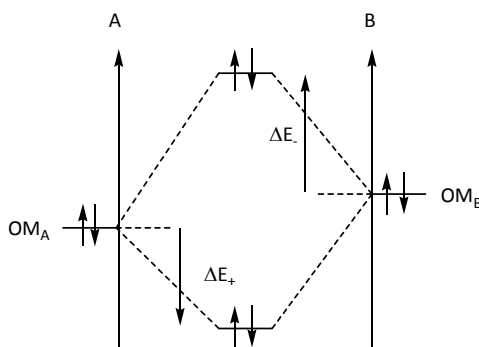
- un terme  $\Delta E_{orb,rep}$  qui correspond aux interactions orbitales répulsives ;
- un terme  $\Delta E_{orb,attr}$  qui correspond aux interactions orbitales attractives ;
- un terme  $\Delta E_{electro}$  qui correspond aux interactions électrostatiques ;

Pour aider à la visualisation, on place les niveaux d'énergie des OM des réactants A et B sur un diagramme. Dans le cas du schéma ci-après où A et B présentent chacun 8 OM, il faudrait rigoureusement traiter 32 interactions à deux électrons et 16 interactions à quatre électrons, ce qui fait un traitement beaucoup trop complexe ...



### ➤ Interactions répulsives de nature orbitale

Ce sont les interactions entre orbitales occupées, elles mettent donc en jeu quatre électrons, ces interactions contiennent ce que l'on appelle couramment la **répulsion stérique**.



La variation d'énergie associée à cette interaction est  $\Delta E_{4e} = 2 \times \Delta E_+ + 2 \times \Delta E_-$ . Or, on a toujours  $|\Delta E_-| > |\Delta E_+|$  donc  $\Delta E_{4e} > 0$ . Par conséquent, une interaction orbitale à quatre électrons est déstabilisante donc répulsive. Le terme  $\Delta E_{orb,rep}$  est la somme de toutes les énergies d'interaction répulsives à quatre électrons :

$$\Delta E_{orb,rep} = \sum \Delta E_{4e}$$

En valeur absolue, le terme  $\Delta E_{orb,rep}$  est généralement très supérieur aux deux autres. Néanmoins, en pratique, ce terme varie très peu d'un chemin réactionnel à l'autre, de sorte que les informations pertinentes doivent être recherchées dans les deux autres termes.

**Approximation 1** : Pour une série homologue de réactions, l'énergie d'interaction répulsive à quatre électrons n'est pas discriminante et peut être considérée comme constante, elle n'est donc pas prise en compte.

*Par exemple, lors de l'examen de la réactivité des halogénoalcanes vis-à-vis d'une même amine, il est raisonnable de considérer que la variation de l'énergie de répulsion entre l'amine et un halogénoalcane reste limitée passant de RCl à RBr ou à RI.*

➤ **Interactions de nature électrostatique : contrôle cinétique de charge ou orbitaire ?**

Ces interactions sont attractives entre charges de signes opposés, répulsive entre charges de mêmes signes.

Selon le type d'interaction qui prédomine (électrostatique ou orbitaire), on va distinguer deux types de contrôle cinétique :

- Contrôle cinétique de charge ou coulombien si  $\Delta E_{orb,attr} \ll \Delta E_{electro}$
- Contrôle cinétique orbitaire si  $\Delta E_{orb,attr} \gg \Delta E_{electro}$

Bien souvent, les interactions coulombiennes sont fortement atténuées par la présence du solvant et sont en général négligeables entre espèces neutres. Elles pourront cependant devenir discriminantes, notamment si l'une des espèces est chargée, comme dans la compétition substitution nucléophile – élimination.

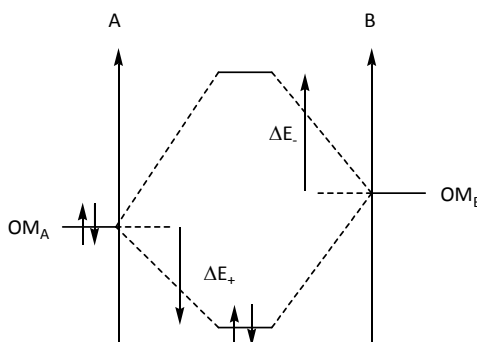
**Remarque** : En pratique, pour un certain nombre de réactions, le contrôle de charge et le contrôle orbitaire prévoient le même produit majoritaire. Il peut alors être délicat de déterminer l'effet prépondérant.

Dans la suite du cours, nous nous placerons systématiquement sous **contrôle cinétique orbitaire**.

Dans ce cadre, c'est l'analyse des interactions attractives de nature orbitaire qui va nous permettre d'interpréter ou de prédire la sélectivité d'une transformation chimique.

➤ **Interactions attractives de nature orbitaire**

Ce sont les interactions à deux électrons (ou un électron dans le cas des radicaux).



Cette interaction est stabilisante donc attractive.

La variation d'énergie associée à cette interaction est  $\Delta E_{2e} = 2 \times \Delta E_+ < 0$ . Par conséquent, une interaction orbitaire à deux électrons est stabilisante donc attractive.

Le terme  $\Delta E_{orb,attr}$  est la somme de toutes les énergies d'interaction attractives à deux électrons :

$$\Delta E_{orb,attr} = \sum \Delta E_{2e}$$

On peut montrer que l'énergie de stabilisation de la combinaison liante des OM<sub>A</sub> et OM<sub>B</sub> est proportionnelle au carré du recouvrement entre ces OM et inversement proportionnelle à leur différence d'énergie :

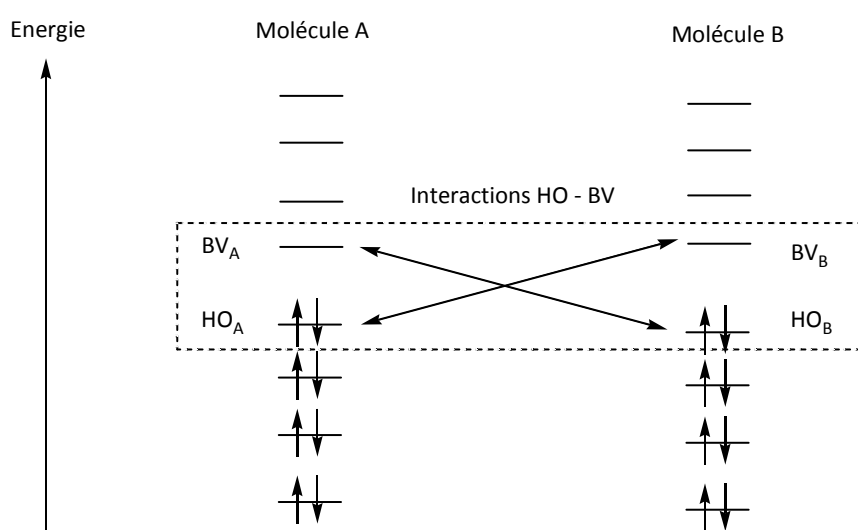


$$\Delta E_{2e} \propto \frac{S_{ab}^2}{E_{OM_A} - E_{OM_B}}$$

### II.1.c. Approximation des orbitales frontalières

Pour les interactions à deux électrons, lorsque  $S_{AB}$  est trop faible ou que  $\Delta E_{OM_A-OM_B}$  est trop élevée, l'interaction entre  $OM_A$  et  $OM_B$  peut être négligée. Le critère énergétique nous conduit à négliger les interactions entre OM éloignées en énergie. Il en résulte **l'approximation des orbitales frontalières** proposée par Fukui en 1952 (prix Nobel de chimie en 1981).

**Approximation des orbitales frontalières** : Les interactions à considérer en priorité sont celles qui se développent entre la HO de A et la BV de B et réciproquement.



Malgré cette réduction importante du nombre d'interactions à examiner, l'approximation des OF permet une rationalisation de plusieurs aspects de la transformation chimique dans un cadre unifié et possède un pouvoir prédictif satisfaisant.

*Les OM sont calculées pour des molécules isolées, le solvant n'est donc pas pris en compte. Cela conduit notamment à des valeurs des énergies exagérées pour les ions, mais qui conservent un caractère comparatif.*

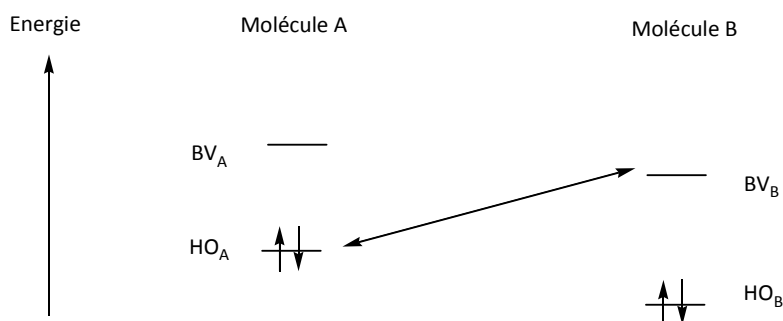
### Méthode

Ces interactions à deux électrons entre OF provoquent une stabilisation :  $\Delta E_{2e} \propto \frac{S_{ab}^2}{E_{OM_A} - E_{OM_B}}$

- Dans un premier temps, le terme énergétique nous permet de sélectionner la(les) interaction(s) entre OF à prendre en compte (partie II.2.)
- Dans un second temps, le terme de recouvrement permet de prédire la sélectivité (partie II.3.).

## II.2. Electrophilie et nucléophilie

Lors d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, il y a un transfert d'électrons du nucléophile vers l'électrophile. Dans ce cas, les OF du nucléophile étant plus énergétiques que celles de l'électrophile, il ne reste généralement qu'une seule interaction à prendre en compte.



D'un point de vue orbitalaire, une interaction  $HO_A - BV_B$  correspond à un transfert électronique de A vers B. L'interaction prépondérante est celle entre la HO du nucléophile A et la BV de l'électrophile B.

On comprend bien que l'interaction est d'autant plus efficace (stabilisante) que  $HO_A$  et  $BV_B$  sont proches en énergie. On peut proposer une « définition orbitalaire » de nucléophile et d'électrophile.

- Un nucléophile possède une HO « haute » en énergie, il est d'autant plus fort qu'elle est haute en énergie.
- Un électrophile possède une BV « basse » en énergie, il est d'autant plus fort qu'elle est basse en énergie.

## II.3. Principe de recouvrement maximal

Une fois l'interaction prépondérante sélectionnée ( $HO_{\text{Nucléophile}} \leftrightarrow BV_{\text{électrophile}}$  dans de nombreux cas), l'application de ce principe permet de prévoir la régiosélectivité ou la stéréosélectivité d'une réaction.

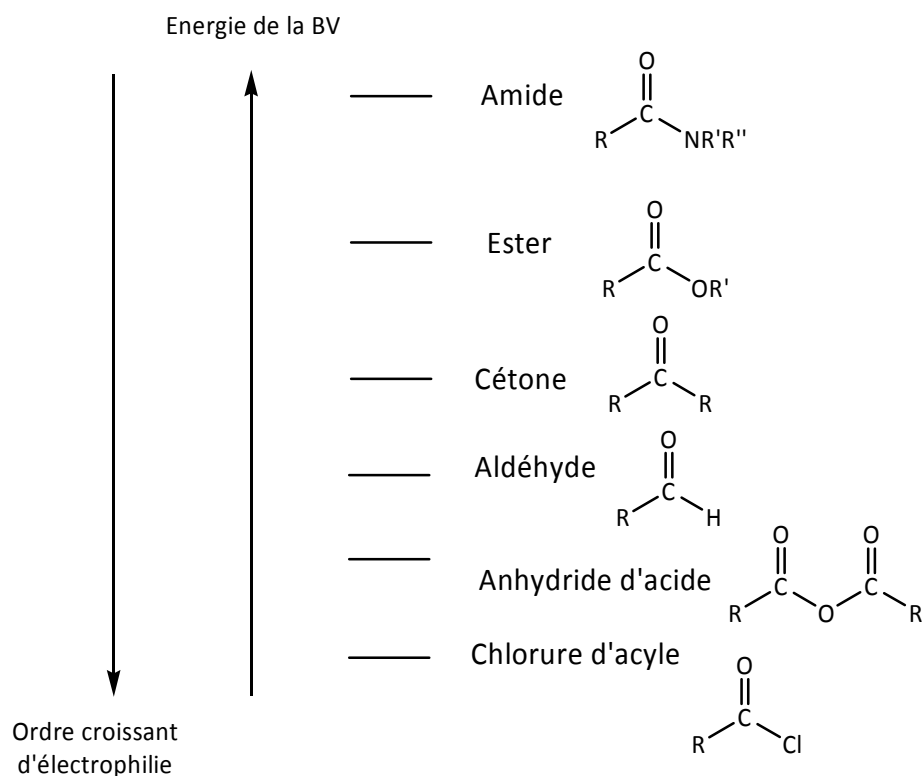
L'approche des réactants la plus favorable est celle qui maximise le recouvrement entre les orbitales frontalières.

## II.4. Application à la réactivité de composés organiques

### II.4.a. Addition nucléophile sur le groupe carbonyle

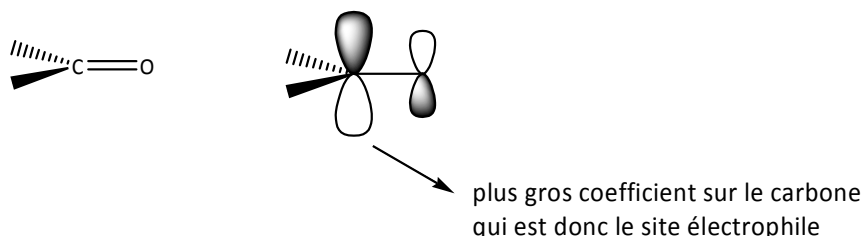
Lors d'une addition nucléophile, le groupement carbonyle joue le rôle d'électrophile et interagit alors *via* sa BV.

Pour un électrophile, plus la BV est basse en énergie, plus elle interagit fortement avec la HO d'un nucléophile. Il en résulte qu'en première approximation, un électrophile est d'autant plus fort que sa BV est basse en énergie. On peut donc comparer l'électrophilie des différents composés carbonylés en comparant l'énergie de leur BV.



L'analyse de la BV permet d'identifier le site électrophile et de prédire si la réaction est stéréosélective ou non. Grâce au principe de recouvrement maximal, on peut identifier le site électrophile comme étant l'atome qui présente le plus fort coefficient dans la BV : ici l'atome de carbone.

Allure de la BV pour la liaison C=O

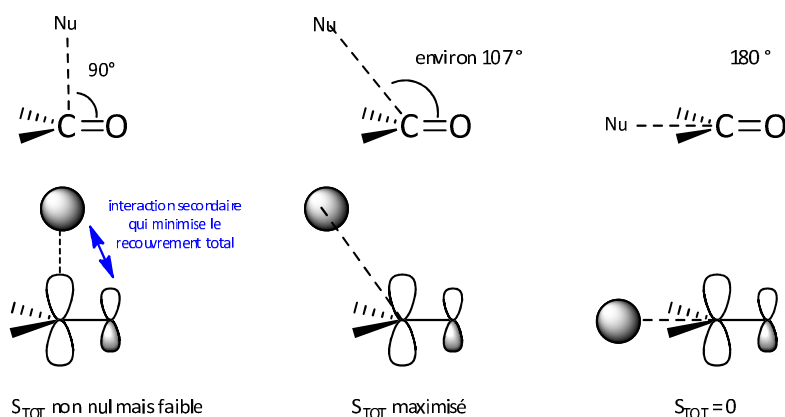


#### La réaction est-elle stéréosélective ?

Imaginons un nucléophile qui pourrait approcher par l'une ou l'autre des deux faces et dont la HO interagirait avec la BV du groupe carbonyle. La BV est antisymétrique par rapport au plan moléculaire, de sorte qu'en valeur absolue, le recouvrement entre cette orbitale et la HO du nucléophile est identique pour les deux approches. Rappelons que l'énergie de stabilisation est proportionnelle au carré du recouvrement. La réaction est donc non stéréosélective.

### Complément : Quel est l'angle d'approche le plus favorable ?

Modélisons la HO du nucléophile par une orbitale s pour visualiser trois situations correspondant à trois angles d'approche différents : 90°, 180° et un angle intermédiaire entre ces deux valeurs, proche de 107°, c'est l'angle de Dunitz Burgi).

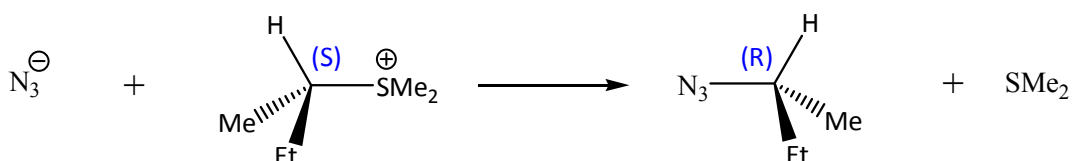


### II.4.b. Stéréosélectivité des $S_N$

Intéressons-nous à la stéréosélectivité des réactions de substitution nucléophile monomoléculaire  $S_N1$  et bimoléculaire  $S_N2$ .

#### Substitution nucléophile bimoléculaire $S_N2$

##### ➤ Résultats expérimentaux

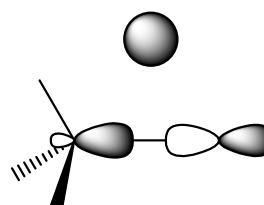
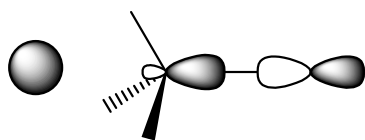


Cette réaction est-elle sous contrôle cinétique coulombien ou orbitalaire ?

##### ➤ Interprétation

Approche avec inversion de configuration

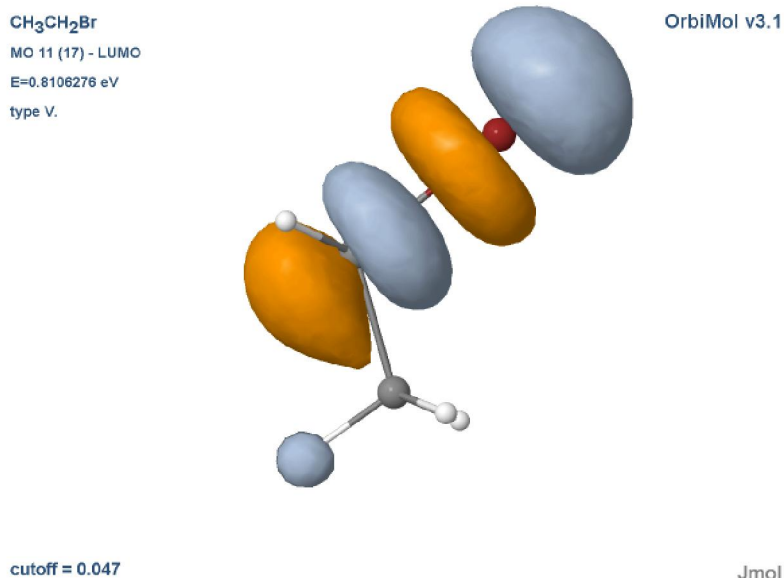
Approche avec rétention de configuration



##### Remarques :

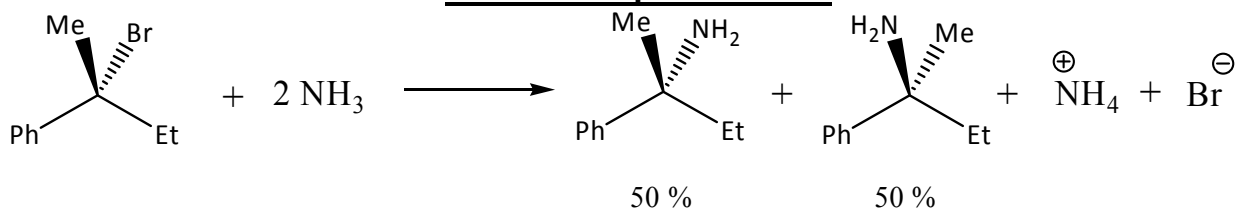
- La  $S_N2$  se fait difficilement lorsque le carbone électrophile est encombré à cause d'interactions déstabilisantes à 4 électrons, c'est pourquoi les halogénoalcane primaires sont plus réactifs selon le mécanisme  $S_N2$  que les secondaires, eux-mêmes plus réactifs que les tertiaires.
- Sur orbimol : On peut voir que la BV de l'électrophile se développe aussi légèrement sur les protons  $\beta$ , ce qui suggère une possibilité de E2 compétitive.

Pour aller un peu plus loin : Regardons la BV de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  calculée par la méthode AM1 avec ORBIMOL.

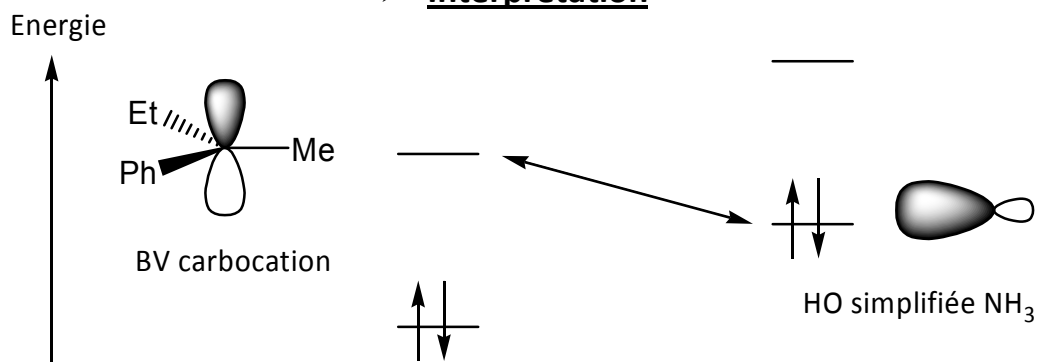


## Substitution nucléophile monomoléculaire $\text{S}_{\text{N}}1$

### ➤ Résultats expérimentaux

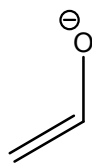


### ➤ Interprétation

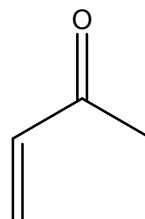


## II.4.c. Régiosélectivité d'une $A_N$ sur une $\alpha$ -énone

La création de liaisons carbone-carbone est un enjeu essentiel en chimie organique. Le coumaphène, ou warfarine, est un anti-coagulant, dont une étape de la synthèse met en jeu une réaction entre un énolate et une  $\alpha$ -énone.



énolate



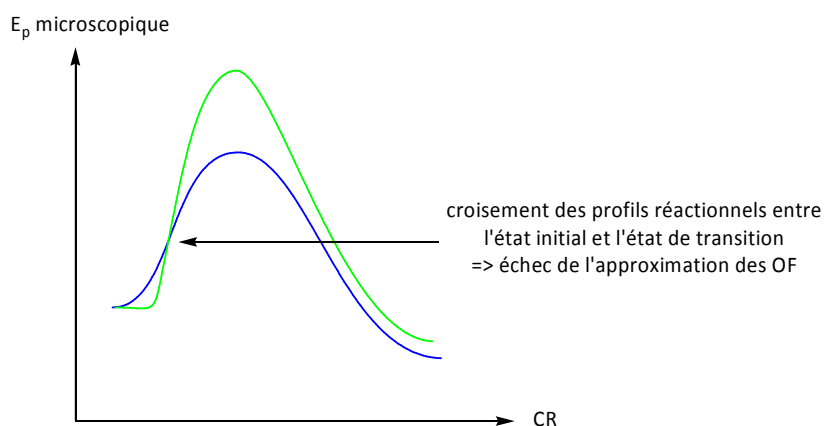
$\alpha$ -énone

Application : Utiliser l'approximation des OF pour prédire la régiosélectivité de cette réaction d'addition nucléophile. Vous devez trouver les orbitales sur ORBIMOL pour répondre.

Remarque : On admet que l'interaction de l'atome qui porte le plus gros coefficient (en valeur absolue) dans la HO du nucléophile avec l'atome qui porte le plus gros coefficient (en valeur absolue) dans la BV de l'électrophile est celle qui maximise le recouvrement.

## II.5. Limites de validité du modèle

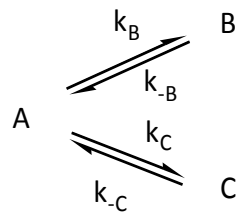
- L'approximation des OF est d'autant plus valable que dans chaque espèce, le niveau de la HO est plus élevé que celui des autres OM occupées, que le niveau de la BV est plus bas que celui des autres OM vacantes.
- Dans le cas où la HO est simplement occupée (notée alors SO), c'est-à-dire que le nucléophile est un radical, il faut généralement tenir compte de la HO-1.
- Cette méthode décrit l'interaction à partir des réactants. On peut alors espérer donner une bonne description des interactions qui se développent au début de la transformation, lorsque les déformations géométriques ne sont pas trop importantes. Au fur et à mesure que la réaction progresse, cette description devient de moins en moins bonne puisqu'une déformation géométrique des réactants est nécessaire pour obtenir le produit. **L'approximation des OF risque de se révéler défectueuse au niveau de l'état de transition, surtout si celui-ci a une géométrie qui ressemble à celle du produit (état de transition tardif).**



- Il s'agit d'une méthode qualitative, qui ne peut donc donner que des tendances. Elle ne permet pas de prévoir quantitativement la proportion de tel ou tel produit obtenu à l'issue d'une réaction.

## Annexes

### Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique



En utilisant les équations de la cinétique chimique (voir programme de sup), on peut montrer que le système d'équations différentiel qui régit l'évolution temporelle des concentrations est :

$$\begin{pmatrix} \frac{d[A]}{dt} \\ \frac{d[B]}{dt} \\ \frac{d[C]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_B - k_C & +k_{-B} & +k_{-C} \\ +k_B & -k_{-B} & 0 \\ +k_C & 0 & -k_{-C} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix}$$

Ci-dessous le code Python utilisé pour la résolution numérique.

```
k1 = ...
ki1 = ...
k2 = ...
ki2 = ...
ABC0 = [1, 0, 0]
t = np.linspace(0, 200, 10000)

def equations (ABC, t) :
    return ([-k1*ABC[0]+ki1*ABC[1] - k2*ABC[0] + ki2*ABC[2],
            k1*ABC[0] - ki1*ABC[1],
            k2 * ABC[0] - ki2 * ABC[2]])

ABC = odeint(equations, ABC0, t)
plt.subplot(2,1,1)
plt.plot(t, ABC)
plt.grid()
plt.legend((r'$[A](t)$', r'$[B](t)$', r'$[C](t)$'))
plt.xlabel('temps (s)')
plt.ylabel(r'concentrations $(\text{mol.L}^{-1})$')

plt.show()

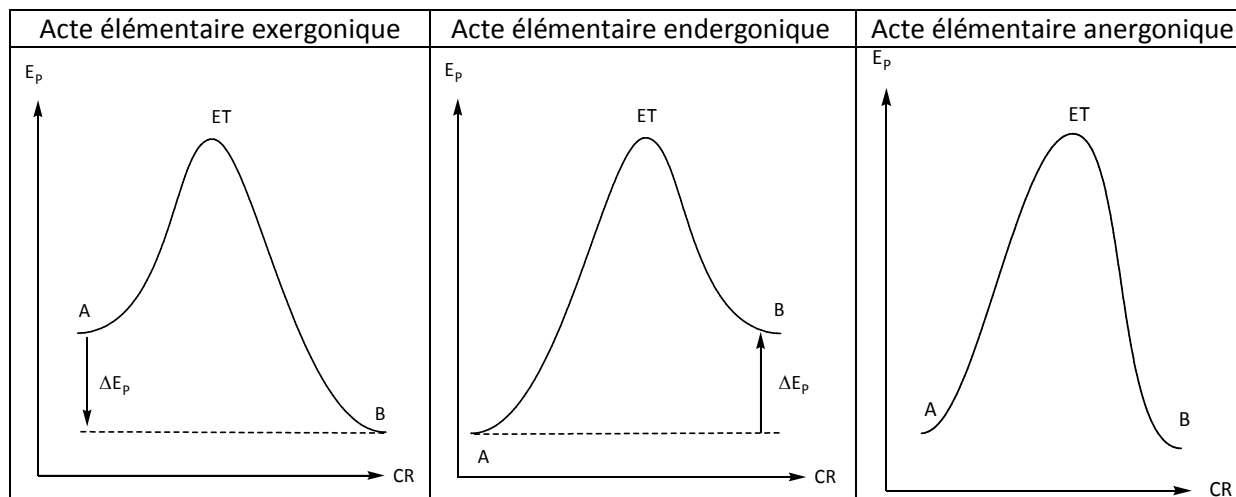
# On cherche les coordonnées du maximum de B = f(t)
B = ABC[:, 1]
Bmax = max (B)
# np.argmax retourne l'index du maximum
iBmax = np.argmax (B)
tmax = t[iBmax]
print ('La valeur maximale de [B] est', Bmax, 'mol/L')
print ('au temps t = ', tmax, 's')
```

## Postulat de Hammond

L'énergie de l'état de transition (non observable expérimentalement) étant un élément primordial dans la détermination des vitesses de réaction, les données relatives à la structure des états de transition sont essentielles pour la compréhension d'un mécanisme.

Les états de transition ont une durée de vie extrêmement faible et leur structure n'est pas observable expérimentalement. Le postulat de Hammond nous renseigne sur leur structure.

**Enoncé du postulat de Hammond :** Au cours d'un acte élémentaire, deux états successifs proches en énergie sont également proches en structure.



### Pour aller plus loin : A propos des interactions (non exigible)

Lors de l'approche de deux réactants A et B, trois types d'interaction se développent. L'énergie d'interaction totale s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{orb,rep} + \Delta E_{orb,attr} + \Delta E_{électro}$$

Les expressions des énergies sont données à titre informatif, elles ne seront pas exigées.

$$\Delta E_{orb,rep} = -\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}$$

$$\Delta E_{orb,attr} = \sum_r^{occ} \sum_s^{vac} - \sum_s^{occ} \sum_r^{vac} \frac{2 \times (\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}$$

$$\Delta E_{électro} = \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}$$

Avec :

- $q_a, q_b$  : populations électroniques dans les orbitales a et b ;
- $\beta, S$  : respectivement intégrales de résonance et de recouvrement ;
- $Q_k, Q_l$  : charges totales sur les atomes k et l ;
- $\epsilon$  : permittivité locale ;
- $R_{k,l}$  : distance entre les atomes k et l ;
- $C_{ra}, C_{sb}$  : coefficient de l'orbitale atomique a (b) dans l'orbitale moléculaire r (s) d'une espèce chimique ( $C_{ra}$ ) ou de l'autre ( $C_{sb}$ ) ;
- $E_r, E_s$  : énergie de l'orbitale moléculaire r (s) d'une espèce chimique ou de l'autre ;