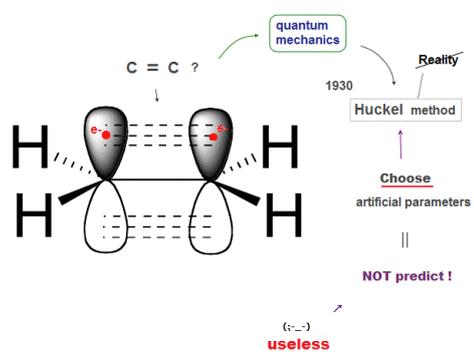


Chimie Quantique II



FIZIR MERIEM

Table des matières



Introduction	3
I - Objectifs spécifiques de ce chapitre et prés-requis nécessaires	4
II - Chapitre V. Méthode de Hückel (principe et application)	5
1. Principe de la méthode de Huckel	5
1.1. Introduction	5
1.2. Méthode d'orbitales moléculaires de Hückel	5
1.3. Théorie de Hückel simple sur les systèmes conjugués	5
1.4. Approximations de Hückel	7
1.5. Résoudre le déterminant séculaire	9
2. Applications de la méthode de Huckel	9
2.1. Diagramme de niveau d'énergie	10
2.2. Expression pour les orbitales moléculaires liantes et anti liantes	10
2.3. Évaluation de la constant C	10
2.4. Diagramme des OM de liant et d'anti-liant	11
III - Exercice d'évaluation	12
IV - Évaluation globale :Travaux dirigés n° 04 et stratégie d'orientation	13
Solutions des exercices	14
Glossaire	15
Abréviations	16
Bibliographie	17
Webographie	18

Introduction



La méthode de Hückel ou méthode d'orbitales moléculaires de Hückel (HMO pour Hückel molecular orbital method), proposée par Erich Hückel, est une méthode de CLOA^{p.16} ^{AA} pour déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons π dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme les systèmes éthylène, benzène, cyclopropényle et butadiène en introduisant un ensemble d'approximations(1)^{p.18} ^{BB}. Ces approximations seront présentées dans ce chapitre.



Chapitre V. Méthode de Hückel (principe et application)



Principe de la méthode de Hückel	5
Applications de la méthode de Hückel	9

1. Principe de la méthode de Hückel

1.1. Introduction

En mécanique quantique, deux théories ont été proposées pour déterminer les fonctions d'onde :

La théorie de l'orbitale moléculaire et la théorie de la liaison de valence^{p.15} .

Pour nombreuse systèmes électroniques, les équations d'onde de Schrödinger ne peuvent pas être résolues exactement. Par conséquent, ces deux méthodes ne sont que des méthodes d'approximation.

Selon la théorie de OM, tout comme les atomes ont des orbitales atomiques, les molécules auraient des orbitales moléculaires, les OM ont de nombreuses fonctions électroniques et sont désignées par le symbole ψ .

Les OM et leurs énergies sont obtenus en utilisant la méthode d'approximation LCAO.

Dans cette théorie/approximation, les orbitales atomiques se combinent linéairement pour former un ensemble d'orbitales liantes et antiliantes.^{(2)^{p.18}}

1.2. Méthode d'orbitales moléculaires de Hückel

La méthode de Hückel ou méthode d'orbitales moléculaires de Hückel (HMO pour Hückel molecular orbital method), proposée par Erich Hückel en 1930, est une méthode de CLOA pour déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons π dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme les systèmes éthylène, benzène, cyclopropényle et butadiène en introduisant un ensemble d'approximations.

1.3. Théorie de Hückel simple sur les systèmes conjugués

Les composés organiques insaturés ayant des doubles et simples liaisons alternées sont appelés



molécules conjuguées. Dans ces molécules, chaque atome de C est hybridé sp².

Les électrons dans les trois orbitales hybrides sp² sont impliqués dans la formation de trois liaisons σ avec trois atomes voisins dans le plan de la molécule/plan moléculaire.

Les orbitales 2p_z non hybridées sont perpendiculaires au plan de la molécule et se recouvrent latéralement pour former des liaisons pi.(3)^{p.17} ☹

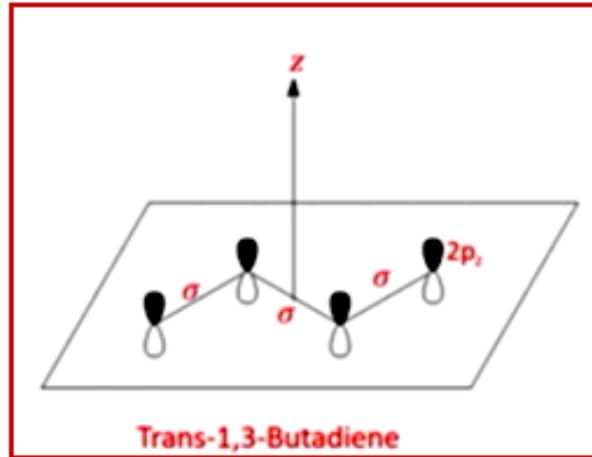


Figure.5.1 molécule de butadiène

- Le plan moléculaire est le plan xy.
- Les liaisons σ sont présentes dans le plan moléculaire.
- Les orbitales 2p_z non hybridées sont perpendiculaires au plan moléculaire et donc les liaisons π formées par le recouvrement latéral de ces orbitales 2p_z seront dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule contenant les liaisons σ .
- Puisque les électrons σ et π sont présents dans deux plans mutuellement perpendiculaires, l'interaction entre les deux types d'électrons est considérée comme négligeable dans les molécules planes conjuguées.
- Par conséquent, les OM σ et π dans un système conjugué peuvent être traités indépendamment l'un de l'autre.
- Les orbitales moléculaires π sont construites en prenant la combinaison linéaire des orbitales atomiques 2p_z de chaque atome de C dans la molécule conjugué.
- Considérons un système d'hydrocarbure non saturé avec des liaisons doubles et simples alternées.
- S'il y a n atomes de C dans ce système, chacun contribuant une orbitale 2p_z vers la formation de OM π , alors selon l'approximation LCAO, le OM est écrit:
- $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$
- Ou bien,

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

- $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ sont les OAs 2pz des 1, 2, ..., n atomes, respectivement.
- c_1, c_2, \dots, c_n sont des paramètres variables par rapport auxquels l'énergie du système doit être minimisée.
- Les coefficients et les énergies de ces MO sont obtenus en résolvant les équations séculaires

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

Où $j = 1, 2, \dots, n$

$$\langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle = H_{ij}$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij}$$

- L'ensemble des équations séculaires est obtenu par la méthode de la variation.
- La condition pour la solution non triviale des équations séculaires est que le déterminant séculaire doit être nul

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

où

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

1.4. Approximations de Hückel

Huckel a introduit un ensemble d'approximations qui sont les suivantes :

1. Les termes H_{ii} sont appelés intégrales de Coulomb.

H_{ii} représente approximativement l'énergie d'un électron dans l'orbite 2pz de l'atome C.

Puisque nous ne traitons que des atomes de carbone, toutes ces intégrales sont égales et désignées par le symbole α .

2. Les termes H_{ij} sont appelés intégrales de résonance.

H_{ij} représente l'énergie de l'interaction entre deux électrons i et j .

Si les atomes i et j ne sont pas directement liés, $H_{ij} = 0$

Si les deux atomes i et j sont liés directement. H_{ij} est fini.

Toutes ces intégrales sont supposées être égales et désignées par le symbole β

3. Les intégrales S_{ii} sont les intégrales de normalisation. $S_{ii} = 1$

4. Les intégrales S_{ij} sont appelées intégrales de recouvrement et sont négligées. $S_{ij} = 0$.

- Si nous introduisons ces approximations dans le déterminant séculaire,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \text{ it becomes}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$H_{ii} = \alpha \quad H_{ij} = \beta \quad S_{ii} = 1 \quad S_{ij} = 0$

- Si on divise chaque terme du déterminant par β , on obtient :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E)/\beta & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & (\alpha - E)/\beta & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & (\alpha - E)/\beta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & (\alpha - E)/\beta \end{vmatrix} = 0$$

- Si on met $(\alpha - E)/\beta = x$, on obtient :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0$$

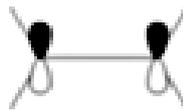
- Le déterminant nxn peut être résolu pour obtenir n valeurs d'énergie.

1.5. Résoudre le déterminant séculaire

- La facilité de résolution du déterminant séculaire dépend du nombre d'électrons π dans la molécule.
- Si une molécule a un petit nombre d'électrons π , le déterminant séculaire peut être résolu facilement.
- D'autre part, si une molécule a plusieurs électrons π , la solution directe du déterminant serait extrêmement difficile et fastidieuse.
- Par exemple, un logiciel numérique doit être utilisé pour résoudre le déterminant séculaire du naphthalène qui a 10 électrons π .(4)^{p.17} ☹

2. Applications de la méthode de Huckel

☞ Exemple : Simple Hückel calcul des orbitales moléculaires (Éthylène)



- La molécule d'éthylène a deux orbitales pz perpendiculaires au plan de la molécule.
- Le déterminant séculaire 2x2 de ce système est :

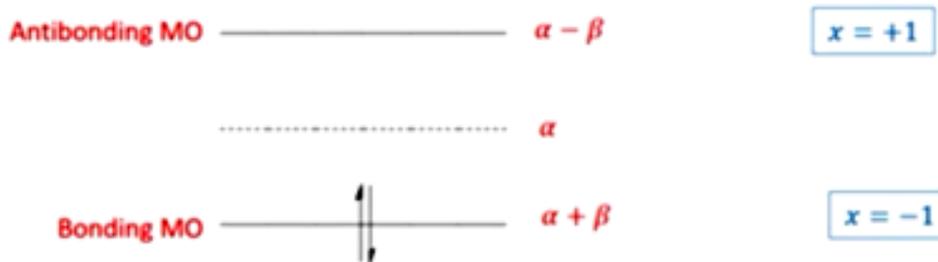
$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{where} \quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

- Si nous développons ce déterminant, nous obtenons:

- Si $x = -1$. $\alpha - E/\beta = -1$, $\alpha - E = -\beta$ $E_1 = \alpha + \beta$
- Si $x = +1$. $\alpha - E/\beta = +1$, $\alpha - E = \beta$ $E_2 = \alpha - \beta$
- Puisque α et β sont négatifs, $E_1 < E_2$ et donc E_1 correspond à OM liante et E_2 au OM antiliantes.

2.1. Diagramme de niveau d'énergie

- Les deux électrons pi de l'éthylène occuperont l'OM liante d'énergie $\alpha + \beta$.
- Énergie total des électrons π : $E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$ $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$.
- 2α est l'énergie des deux électrons dans les orbitales $2p_z$ de carbone isolé.
- Par conséquent, l'énergie de liaison π de l'éthylène est $2\alpha + 2\beta - 2\alpha = 2\beta$. (5)^{p.17} ☞



2.2. Expression pour les orbitales moléculaires liantes et anti liantes

- Si les deux orbitales p_z en éthylène sont désignés comme ϕ_1 et ϕ_2 , selon l'approximation LCAO le OM est écrit :
- Les équations séculaires correspondant au déterminant séculaire sont :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

- Si $x = -1$, à partir de équation 2, $-C_1 + C_2 = 0$ donc $C_1 = C_2 = C$
- Puisque la valeur de $x = -1$ correspond au OM liante, l'équation peut être écrite ainsi:

2.3. Évaluation de la constant C

- La condition de la normalisation d'OM liante est :

$$\langle \Psi_{\text{bonding}} / \Psi_{\text{bonding}} \rangle = 1$$

$$\langle C(\phi_1 + \phi_2) / C(\phi_1 + \phi_2) \rangle = 1$$

$$C_2 \left[\left(\frac{\phi_1}{\phi_1} \right) + \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right) + \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right) + \left(\frac{\phi_2}{\phi_2} \right) \right] = 1$$

$$C_2 [1+0+0+1]=1$$

$$2 C_2 = 1 \quad C_2 = 1/2 \quad C = 1/\sqrt{2}$$

- Donc MO liante correspondant à l'énergie $E_1 = a + b$ est donnée par l'équation (6)^{p.17} :
- De même, le MO anti-liant correspondant à l'équation $E_2 = a - b$ est donné par l'équation

2.4. Diagramme des OM de liant et d'anti-liant

- Le diagramme des OM de liant et d'anti-liant est représentée dans la figure.5.2.

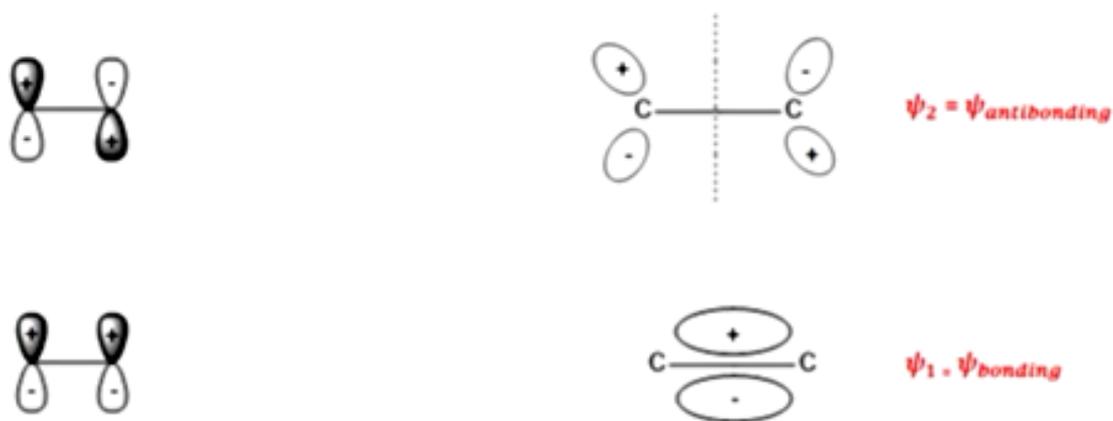
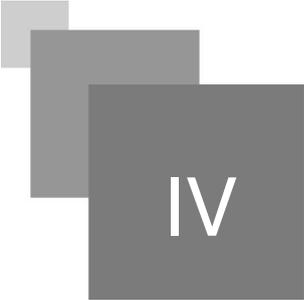


Figure.5.2 Diagramme des OM de liant et d'anti-liant

Évaluation globale : Travaux dirigés n° 04 et stratégie d'orientation



IV

[cf.]

- En cas d'échec, l'étudiant doit revenir et réviser ce chapitre encore fois de ce module.
- Consulter le video suivant pour comprendre mieux ce chapitre.

[cf.]

Glossaire

La théorie de la liaison de valence

La théorie de la liaison de valence se base sur la tendance qu'un atome central dans une molécule est susceptible de former des liaisons par paire électronique en accord avec des contraintes géométriques comme l'indique la règle de l'octet, approximativement

Abréviations



CLOA : Combinaison linéaire des orbitales atomiques

Bibliographie

IV

Structure électronique des molécules. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel - Structure électronique des molécules cours et exercices corrigés. De Yves Jean, François Volatron Dunod. 1994.

Hückel théorie pour les Chimistes organiques, C. A. Coulson, B. O'Leary et R. B. Mallion, Academic Press, 1978

Utilisation de la théorie des orbitales moléculaires Huckel dans l'interprétation des spectres visible de Teintures polyméthine: Une expérience de premier cycle chimie physique, D. Bahnick, A. J. Chem. Educ. 1994, 71, 171

Hückel théorie et la spectroscopie photoélectronique, E. vonNagy-Felsobuki, I. J. Chem. Educ. 1989, 66, 821

Webographie



<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/7.MoleculesConjuguees.pdf>

http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf_chimie/huckel.pdf