

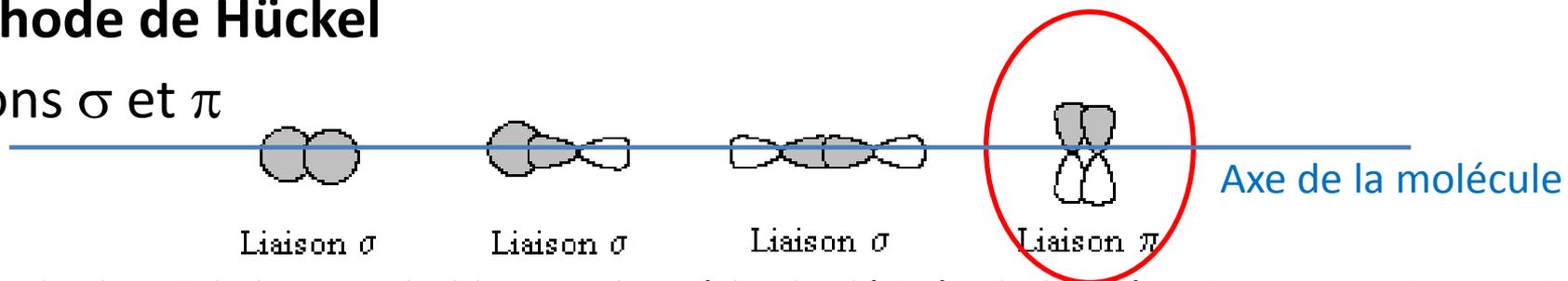
L3 CHIMIE : Atomistique et physico-chimie quantique (APCQ).

- **12h de COURS (8 séances)**
- **12 h de TD (8 séances)**
- **6 h de TP (8 séances)**

- I. Les propriétés de l'atome d'hydrogène** – Equation de Schrödinger – Fonctions d'onde – Notions d'orbitales atomiques.
- II. Les atomes à plusieurs électrons** – configuration électronique – termes spectraux - moment cinétique – spin – niveau d'énergie électronique – spectroscopie atomique – interaction spin-orbite
- III. Chimie quantique: Liaisons moléculaires** – fonction d'onde et orbitale moléculaire – LCAO – molécule H₂
- IV. Méthode de Hückel** – liaisons σ et π - Hétéroatomes - Aromaticité

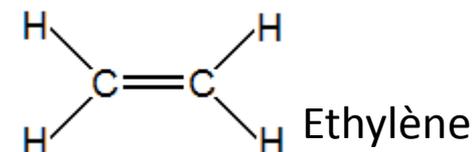
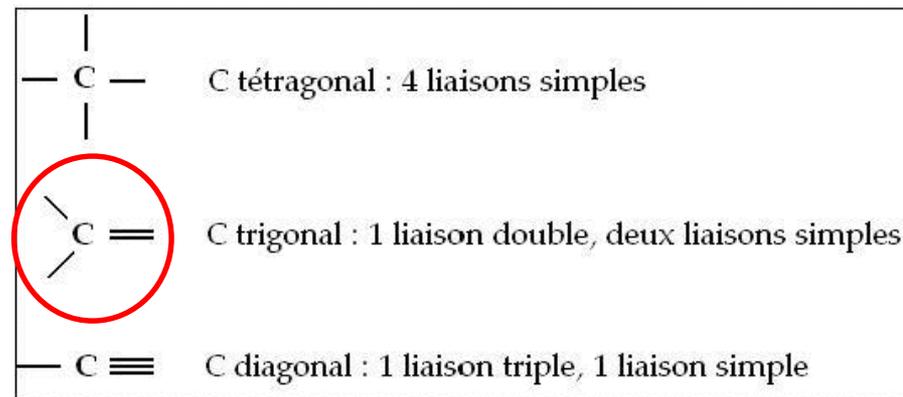
IV. Méthode de Hückel

A. liaisons σ et π



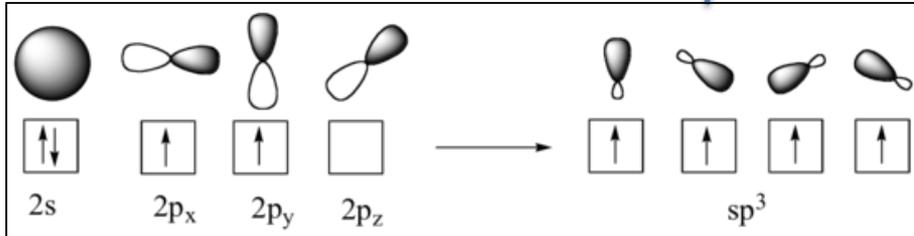
- La méthode de Hückel est probablement la méthode dérivée de la mécanique quantique qui a eu le plus de succès auprès des chimistes, du fait de sa simplicité d'utilisation et de la qualité des résultats obtenus. A l'origine, elle ne s'applique que dans une catégorie très limitée de molécules organiques : les molécules planes ne comportant que des carbones hybridés sp^2 , donc en géométrie trigonale, avec trois angles de 120° , une double liaison et deux liaisons simples.

- La principale simplification consiste à ne considérer **que les orbitales 2pz (perpendiculaires au plan de la molécule) des carbones** et donc à n'étudier que la formation des liaisons π . Par la suite, la méthode a été adaptée aux situations plus générales : on peut traiter les molécules contenant des hétéroatomes (N, O,..) en hybridation sp^2 sans modifier notablement les approximations de départ. La méthode de Hückel a été ensuite enrichie afin de tenir compte des liaisons σ et de l'ensemble des orbitales atomiques de valence.

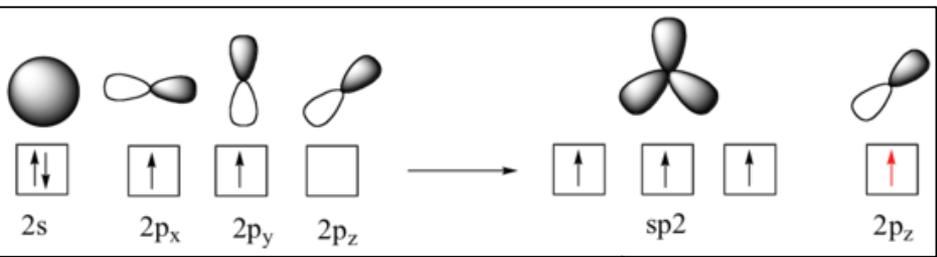


Hybridation: combinaison d'orbitale atomique d'un même atome donnant lieu à des liaisons moléculaires σ .

4 électrons σ

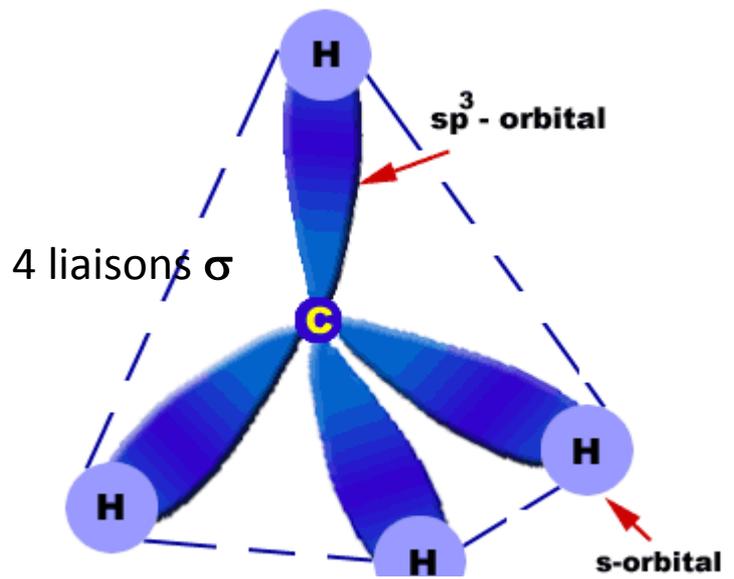


4 électrons de valence



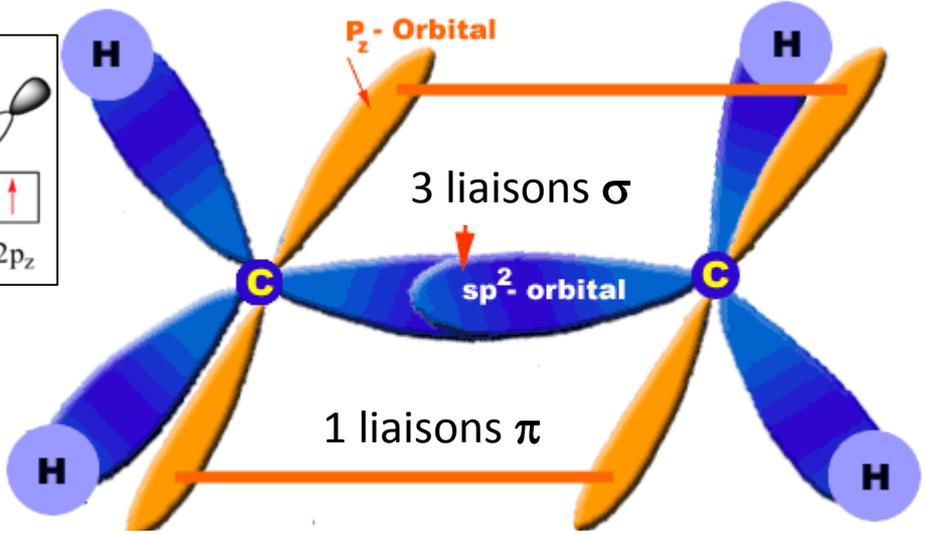
**3 électrons σ
1 électron π**

Géométrie tétraédrique



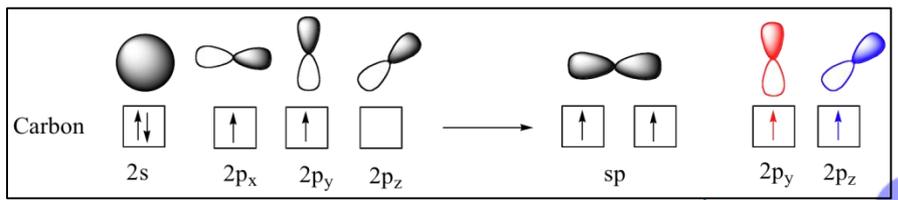
Orbitale sp^3 du carbone dans le méthane.

Géométrie trigonale plan



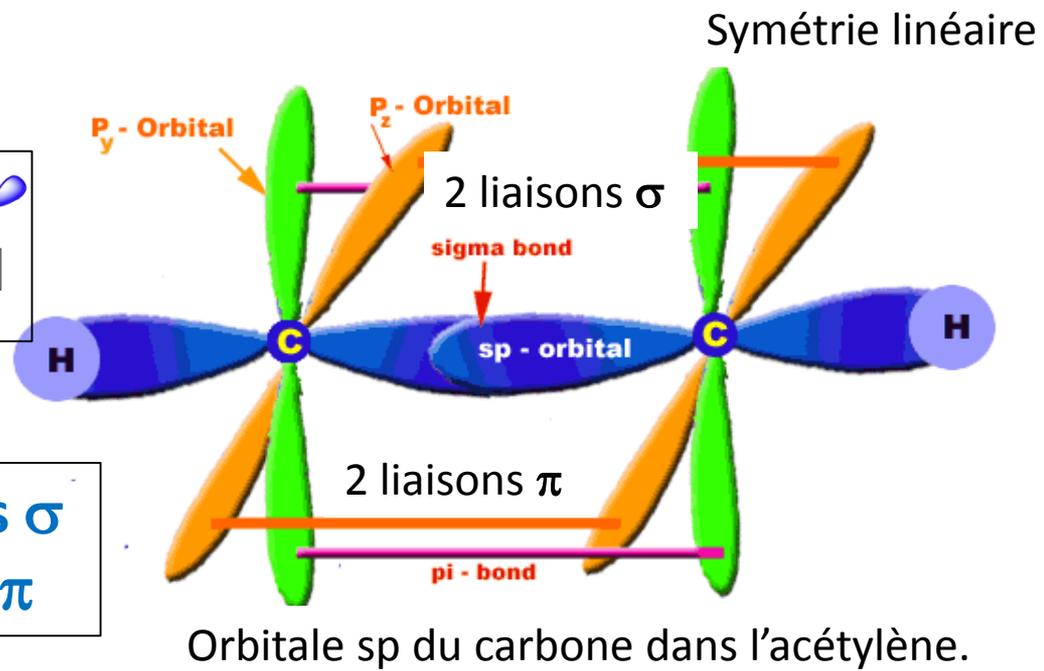
Orbitale sp^2 du carbone dans l'éthylène.

Hybridation: combinaison d'orbitale atomique d'un même atome donnant lieu à des liaisons moléculaires σ .



4 électrons de valence

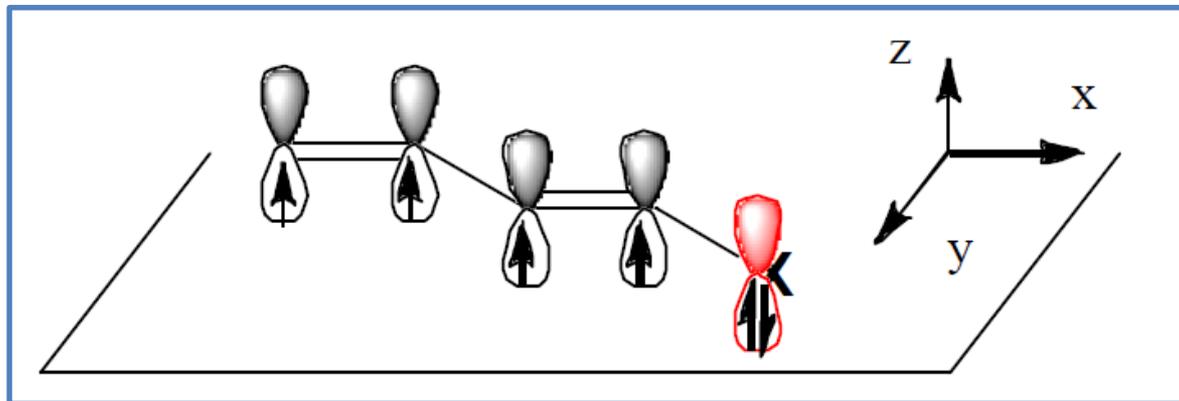
2 électrons σ
2 électrons π



O, N,!!!? On verra plus tard !

La méthode de Hückel simple avec des atomes de carbone

Pour développer la méthode de Hückel simple, on utilise la **méthode LCAO** avec un certain nombre de simplifications. Pour les molécules planes ne comportant que des carbones sp^2 chaque atome de carbone fournit **une orbitale pz** perpendiculaire au plan de la molécule, susceptible de former une orbitale moléculaire π .



- Chaque **carbone** apporte un électron pour la liaison π , et on ne tient pas compte des autres types de liaisons. Il n'y a donc qu'une seule orbitale localisée sur chaque **carbone**.
- Les intégrales coulombiennes H_{ii} sont notées α et elles sont égales pour tous les carbones.
- Les intégrales d'échange H_{ij} pour des atomes i et j adjacents sont notées β et elles sont toutes égales.
- Les intégrales d'échange H_{ij} sont nulles pour les carbones non adjacents
- L'intégrale de recouvrement S_{ij} est négligé car les recouvrements latéraux son faibles.

- Pour un système à deux atomes, on a un déterminant comme pour H_2 :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

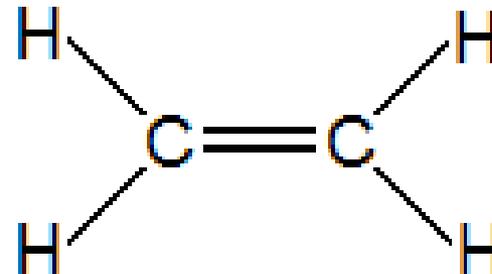
- Pour un système d'électron π à deux atomes de carbone, le déterminant devient:

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

Avec $H_{11} = H_{22} = \alpha$
 $H_{12} = \beta$
 $S_{12} = 0$

- **Le système π le plus simple est l'éthylène** : Il ne comporte que deux atomes de carbone liés. La méthode de Hückel permet de résoudre un système moléculaire comportant 6 atomes en ne prenant en compte que les deux orbitales pz de chacun des carbones.

On retrouve une combinaison linéaire de deux orbitales: $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$
 Cette fois ci, $\phi_1 = \phi_2 = p_z$



Ethylène

Les solutions de la méthode de Hückel simple pour l'éthylène.

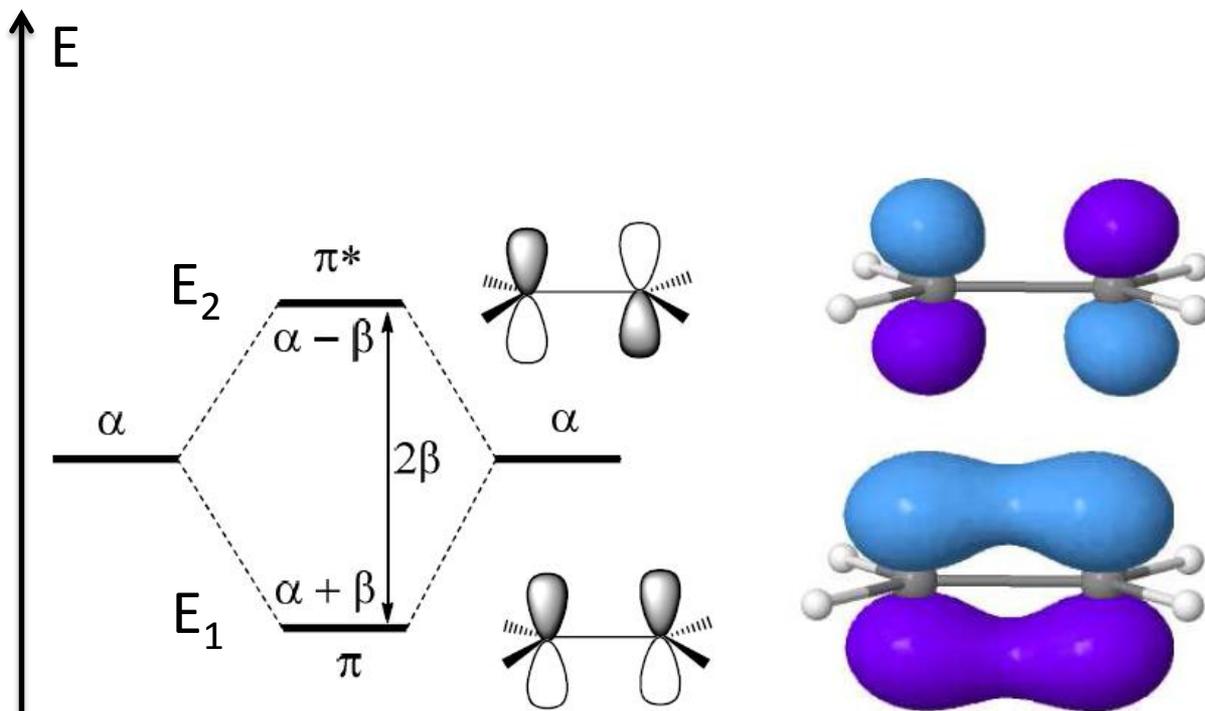
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad (\alpha - E)^2 = \beta^2 \quad \rightarrow \quad (\alpha - E) = \pm\beta$$

$$\rightarrow \begin{aligned} E_1 &= \alpha + \beta \\ E_2 &= \alpha - \beta \end{aligned}$$

- Les paramètres α et β étant négatif $E_1 < E_2$. Ce calcul est analogue à celui effectué pour H_2 . On obtient aussi de orbitales moléculaires analogues, mais cette fois ci de type π . une orbitale liante π et une anti-liante π^* .

$$\pi = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\pi^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_2)$$



Remplissage électronique et énergie d'un système π .

- Remplissage des électrons avec les électrons π disponible, c'est-à-dire un électron par carbone.
- L'énergie du système E_π est égale à la somme des énergies des électrons π . Pour l'éthylène on trouve:

$$E_\pi (\text{éthylène}) = 2E_1 = 2(\alpha + \beta)$$

- On définit l'énergie de stabilisation E_s comme la différence entre l'énergie du système π et l'énergie d'un système dissocié composé d'atomes de carbones isolés ou de fragment de la molécule initiale.

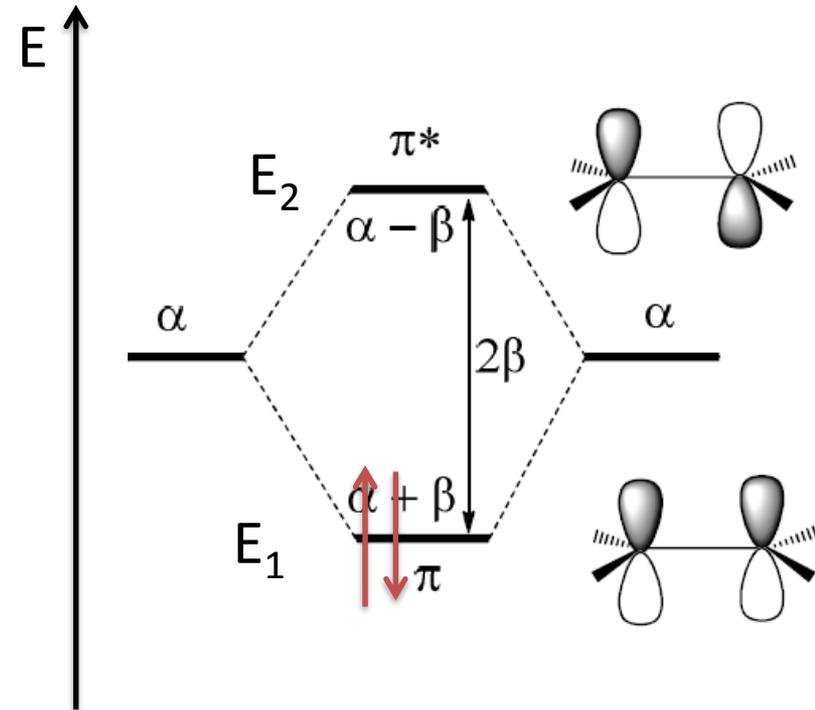
Dans le cas de l'éthylène:

$$E_s (\text{éthylène}) = 2E_1 - 2\alpha = 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta$$

Lorsque $E_s < 0$, la molécule est stable par rapport à un système d'atome isolé.

Etant donné que $\beta < 0$, $E_s(\text{éthylène}) < 0$. La molécule est stable.

On peut aussi comparer l'énergie de stabilisation de deux molécules pour en déduire laquelle est la plus stable.

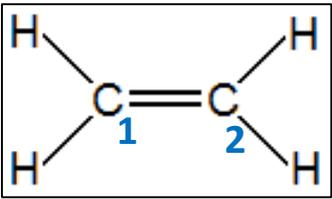


$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

Densité électronique, charge atomique d'un système π .

On numérote les C:



$$\pi^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_2) \quad E_2$$

$$\pi = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_2) \quad E_1$$

$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$
 $c_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$

- Lorsqu'un électron participe à une O.M, sa charge se répartit en q_1 et q_2 sur les atomes 1 et 2: $q_1 = c_1^2$ et $q_2 = c_2^2$
 - Pour un atome n° i , on définit **la densité de charge π** comme la somme des c_i^2 sur tous les électrons π occupant une O.M sachant que les c_i, c_j, \dots etc sont spécifiques à une O.M donné.
- Pour l'éthylène : $q_1 = 2c_1^2 = 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$ et $q_2 = 2c_2^2 = 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$

(l'égalité de q_1 et de q_2 est évidente pour des raisons de symétrie) \Rightarrow on montre ainsi que les électrons π sont équitablement répartis dans l'état fondamental de l'éthylène.

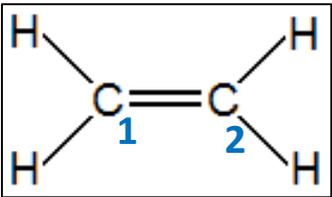
Une répartition non symétrique indique une polarité.

On définit aussi la **charge π net atomique $Q_i = p_i - q_i$** où p_i est le nombre d'électrons apportés par l'atome considéré. Pour l'éthylène on a $Q_1 = Q_2 = 1 - 1 = 0$: la liaison π ne modifie pas la répartition des électrons sur les carbones qui restent neutres.

La charge atomique peut devenir négative ou positive mais la somme des charges de tous les atomes de la molécule doit rester nulle (neutralité de la molécule).

Indice de liaison et indice de valence libre d'un système π .

On numérote les C:



$$\pi^* = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 - \phi_2)$$

$$\pi = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 + \phi_2)$$

E_2

E_1

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$



- On définit l'indice de liaison P_{ij} entre deux carbones n° i et j comme la somme sur tous les électrons des produits $c_i c_j$. A priori on définit un indice de liaison entre deux atomes voisins.

Pour l'éthylène, il n'y a qu'un seul indice de liaison : $P_{12} = 2 c_1 c_2 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$

Une valeur de 1 signifie une liaison π complète (double liaison). Une valeur entre 0 et 1 indique l'importance de la délocalisation de la liaison π . Une valeur de 0 signifie une orbitale non liante, et si l'indice de liaison est négatif alors l'orbitale est anti-liante.

- On définit aussi l'indice de valence libre pour chaque atome i : $F_i = 1,732 - \sum_j P_{ij}$
Somme sur toutes les liaisons entre un atome j et l'atome i

Pour l'éthylène : $F_1 = F_2 = 1,732 - 1 = 0,732$

A venir dans le cours : Les grandeurs telles que la densité de charge, l'indice de liaison et l'indice de valence libre permettent de faire des prévisions intéressantes sur la réactivité chimique de ces composés.