

LC 2 : Méthode de Hückel et applications - EI : Formules de Coulson

Présenté par Valentin

19 juin 2022

Introduction pédagogique

Niveau L3

Prérequis

- Equation de Schrödinger
- Mécanique quantique (opérateur, bra-ket, normalisation)
- Orbitales atomes hydrogénoïdes
- Chimie orbitalaire : OA, OM, diagrammes, recouvrement

Difficultés

- Calculs théoriques
- Résolution de systèmes d'équations
- α et β négatifs

Biblio

- Chaquin, Jean et Volatron, cours de Martin Vérot

Activités liées possibles

- TD Application de la méthode de Huckel à des molécules plus complexes (éthanol, butadiène)
- TP Informatique : utilisation de Hulis

Introduction

Comportement des molécules. Dans le passé, à partir des résultats expérimentaux. Avec l'outil quantique on va prévoir

Diagrammes OA et OM : valeurs approximatives (pas de valeur vraiment, allure des diagramme principalement). On va essayer d'obtenir des valeurs (coefficients et énergies)

1 Positionnement du problème

1.1 Équation de Schrodinger

$$H\psi = E\psi$$

On cherche les couples ψ , E qui sont solutions, qui ont un sens physique (normalisable).

On a vu comment résoudre pour des hydrogénoïdes. Pour des molécules ou des atomes polyélectroniques on a besoin d'approximations

1.2 Approximations

Born Oppenheimer : On considère les noyaux immobiles lors de l'études.

$$\psi(\vec{r}, \mathbf{R}) = \Phi_{el}(\vec{r})X(\mathbf{R})$$

Approximation orbitalaire : $\Phi_{el}(e_1, e_2, \dots, e_n) \approx \Phi_1(e_1) \times \dots \times \Phi_n(e_n)$

Théorie LCAO : $\phi_i \approx \sum_j c_j \chi_j$ (troncature sur les orbitales de valence)

2 Méthode de Huckel

Calcul pour des systèmes π conjugués

2.1 Déterminant séculaire

Cf cours Martin.

2.2 Méthode de Hückel simple

Valable si on considère seulement une OA par atome. On prend l'exemple du butadiène. Définition de l'intégrale coulombienne, de l'intégrale de résonance et recouvrement.

2.3 Paramètre

- $\alpha = h_{jj}$ caractéristique de l'atome
- β caractéristique de la liaison

Tableau avec les différentes valeurs de α et β . Ils sont négatifs.

3 Applications de la méthode de Huckel

3.1 Calcul pour l'éthène

calcul de E et des coefficients

3.2 Formules de Coulson

Polyène linéaire C_nH_{2n+2}

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$$

$$c_{ij} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ij\pi}{n+1}\right)$$

Cercles de Frost

4 Questions

- Termes de Schrödinger ?
- Fonction d'onde ? Physiquement ? Densité de présence $|\Psi|^2$
- Longueur des liaisons
- Cyclobutadiène stable ? Antiaromatique L'énergie des électrons π du cyclobutadiène est plus haute que celle de son équivalent à chaîne ouverte, le butadiène-1,3. Il se dimérise par une réaction de Diels-Alder à 35 K (238 °C). La forme monomérique a été étudiée à plus haute température en la piègeant dans une matrice isolante, un gaz noble en l'occurrence. Pas vraiment carré = rectangle
- Difficulté théorique ?
- Justification Fukui ?

— Applications Diels-Alder

$$\frac{2j\pi}{n}$$

— lien maths avec cercles de Frost : e n racines de l'unité

— Bra-ket ? Pas nécessaires

— signes de α et β : stabilisations électrostatique (α) et ??

5 Debrief

Partie application trop faible

Indices de liaisons, énergie de delocalisation, HO BV, Charges partielles

Bien expliquer les notations

Autre plan Intro : Schrodinger et approximations

I. Méthode de Hückel

A. Déterminant séculaire

B. Huckel simple et paramètres

II. Détermination du système conjugués

A. Calcul pour l'éthène

B. Formules de Coulson

III. Application à la réactivité Diels-Alder, moduler avec un oxygène ajouté