



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

TD3 - Exemples d'application de la méthode de Huckel

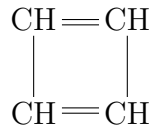
Roberto Marquardt

Transcrit par
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 6 2021

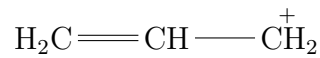
1. Donner les représentations de Lewis des formes mésomères des composés suivants et faire éventuellement apparaître les charges formelles. Dans chaque composé, combien y a-t-il d'électrons π ?

A) cyclobutadiène C_4H_4



Il y a 4 électrons π .

B) cation allyl $C_3H_5^+$



Il y a 2 électrons π .

2. Pour chaque composé, établir les matrices pour le calcul des énergies orbitales correspondant aux liaisons π conjuguées selon la méthode de Hückel.

A)

$$h = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

B)

$$h = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

3. Donner les expressions des énergies orbitales en fonction des paramètres α et β ; en supposant $\alpha < 0$ et $\beta < 0$ dans cette étude, les donner par ordre croissant d'énergie pour chaque composé.

A) On fait la substitution suivante :

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

Alors on écrit le déterminant de la matrice séculaire :

$$D(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^2(x^2 - 4) = x^2(x + 2)(x - 2)$$

Les solutions de $D(x) = 0$ sont alors $x = 0$ et $x = \pm 2$ on remarque que les orbitales moléculaires pour lesquelles $x = 0$ sont doublement dégénéré. On trouve alors :

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad E_2 = \alpha \quad E_3 = \alpha \quad E_4 = \alpha - 2\beta$$

B) Avec la même substitution que précédemment,

$$D(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 2) = x(x - \sqrt{2})(x + \sqrt{2})$$

Les solutions de $D(x) = 0$ sont alors $x = 0$ et $x = \pm\sqrt{2}$. On trouve alors :

$$E_1 = \alpha + \beta\sqrt{2} \quad E_2 = \alpha \quad E_3 = \alpha - \beta\sqrt{2}$$

4. En supposant que la transition HOMO-LUMO se trouve à environ 250 nm, pour les deux composés, donner les valeurs des paramètres β en eV.

A)

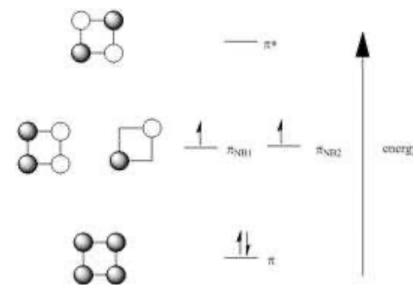
$$\beta = -\frac{hc}{2\lambda_{LH}} = -\frac{10^{-25}}{250 \times 10^{-9}} = -4 \times 10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} = -4 \times 10^{-19} \text{J} = -2.5 \text{ eV}$$

B)

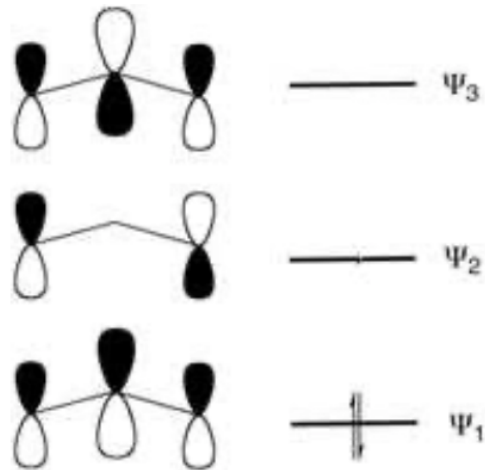
$$\beta = -\frac{hc}{\sqrt{2}\lambda_{LH}} = -3.5 \text{ eV}$$

5. Représenter les orbitales moléculaires.

A) Pour le cyclubutadiène C_4H_4 :



B) Pour le cation allyl C_3H_5^+ :



6. Donner le spin de l'état fondamental.

- A) C'est un triplet, le spin de l'état fondamental est -1 .
- B) C'est un singulet, le spin de l'état fondamental est nul.