

ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE

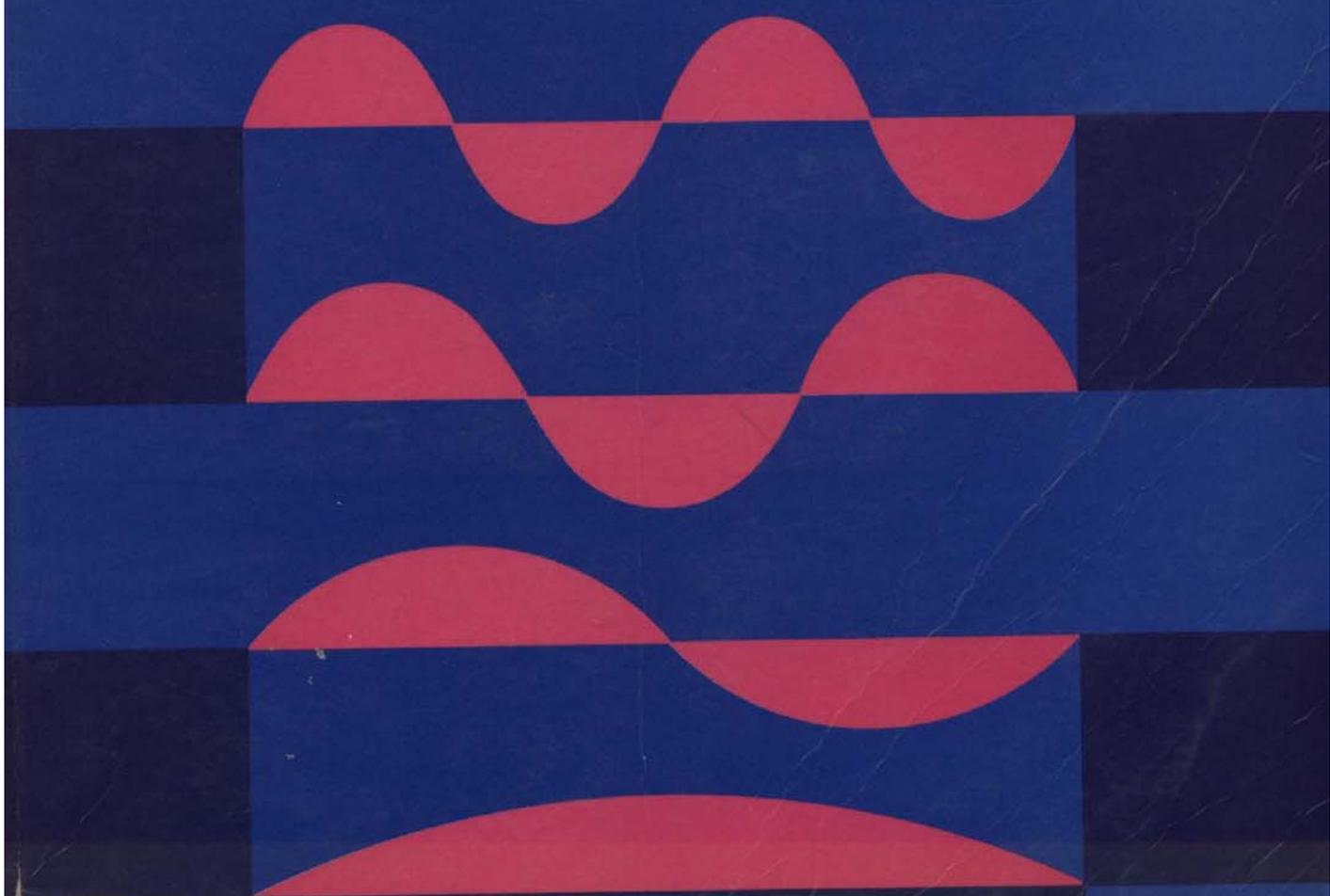
20046

Scab

Bernard VIDAL

# chimie quantique

de l'atome à la théorie  
de Hückel



MASSON 

# TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.....	IX
-------------------	----

## CHAPITRE I : FONDEMENTS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

I. Définitions.....	1
II. Dualisme onde-corpuscule.....	2
III. Application de l'aspect corpusculaire de la lumière : loi de l'absorption lumineuse (loi de Beer-Lambert).....	4
IV. Quelques hypothèses et quelques postulats de la mécanique quantique.....	9
A. Hypothèse de L. de BROGLIE.....	9
B. Postulat de M. BORN.....	10
C. Relations de W. HEISENBERG. Largeur des transitions.....	10
1. Enoncé des Relations de Heisenberg. 2. Conséquence des relations de Heisenberg : largeur des transitions.	
D. Elargissements non strictement liés aux relations de HEISENBERG	16
E. Postulat de SCHRÖDINGER.....	17
1. Equation de Schrödinger. 2. Opérateur hamiltonien. Fonctions propres et valeurs propres pour des électrons n'interagissant pas. 3. Fonctions propres de systèmes dégénérés. 4. Orthogonalité des fonctions propres. 5. Application de l'équation de Schrödinger à l'atome d'hydrogène. 6. Atomes polyélectroniques	

## CHAPITRE II : COMPLEMENTS DE MECANIQUE QUANTIQUE

I. Qu'est-ce qu'un opérateur ?.....	35
II. Construction d'un opérateur en mécanique quantique.....	39
III. Fonction d'onde et valeur moyenne.....	41
IV. Conséquence de la non commutation.....	44
V. Les opérateurs hermitiques.....	47
VI. Rappel d'éléments de calcul.....	50
A. Nombres complexes.....	50
B. Equations différentielles.....	52
VII. Extension du produit scalaire.....	53
A. Le produit scalaire.....	53
B. Extension du produit scalaire.....	55
VIII. Théorème variationnel.....	57

## CHAPITRE III : LA PARTICULE DANS UN Puits DE POTENTIEL

I. Caractère ondulatoire d'un électron sur un segment.....	63
II. Résolution classique de l'équation de SCHRÖDINGER pour un électron sur un segment.....	68

III.	L'électron dans un espace à trois dimensions.....	72
IV.	L'électron sur un cercle.....	74
V.	Application du modèle de l'électron dans un puits de potentiel.....	80
A.	Stabilisation des systèmes $\pi$ par délocalisation.....	80
B.	Répartition des électrons $\pi$ le long de la chaîne du butadiène.....	81
C.	Répartition des électrons $\pi$ le long du cycle benzénique.....	83
D.	Spectroscopie électronique du benzène.....	84
E.	Spectroscopie des polyènes conjugués.....	87
VI.	Particule dans un puits de potentiel dont une paroi est finie : barrière de potentiel.....	90
VII.	Succès du modèle de la particule dans un puits de potentiel..	95
A.	Utilisation du modèle.....	95
B.	Illustration de la méthode variationnelle par le modèle de la particule sur un segment.....	96

#### CHAPITRE IV: NATURE ELECTRONIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE

I.	Les orbitales moléculaires.....	103
II.	L'ion moléculaire $H_2^+$ .....	105
A.	Les orbitales moléculaires de l'ion $H_2^+$ .....	105
B.	L'intégrale variationnelle.....	108
C.	Energies correspondant à $\psi_S$ et $\psi_A$ .....	110
D.	Description de la liaison dans $H_2^+$ .....	116
E.	Extension du modèle de $H_2^+$ à quelques cas simples.....	121

#### CHAPITRE V: VIBRATION DE LA LIAISON

I.	Description d'un phénomène de vibration.....	123
A.	Description qualitative.....	123
B.	Description fondée sur la loi de Hooke.....	124
C.	Recherche approchée de l'énergie quantique de vibration.....	127
D.	Masse réduite.....	130
II.	Conséquence de la quantification de l'énergie de vibration	131
A.	Les niveaux d'énergie de vibration.....	131
B.	Absorption de la lumière et vibration.....	133
C.	Exemple de la cyclopentanone.....	140
	1. Spectre ultraviolet (UV). 2. Spectre infrarouge (IR)	
III.	Paramètres affectant les fréquences de vibration.....	143
IV.	Paramètres affectant les intensités relatives des bandes de vibration dans une transition électronique (principe de Franck-Condon).....	146
A.	Point d'élongation et de compression extrême de la liaison.....	146
B.	Principe de FRANCK-CONDON.....	147
V.	La spectroscopie RAMAN.....	154

**CHAPITRE VI : ROTATION. MOMENTS CINÉTIQUES. SPIN**

I.	Quantification de l'énergie de rotation.....	161
II.	Incidence de la rotation sur les spectres de vibration et les spectres électroniques.....	164
III.	Le moment cinétique.....	171
IV.	L'équation de SCHRÖDINGER et la rotation.....	173
	A. Quantification des moments cinétiques.....	173
	B. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	180
	C. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	182
	D. Multiplicité de spin.....	184

**CHAPITRE VII : HYBRIDATION ET STRUCTURE**

I.	Hybridation sp (ou : digonale).....	189
II.	Hybridation sp du carbone. Cas de l'acétylène.....	195
	A. Les orbitales sp de l'atome de carbone.....	195
	B. Couplage des orbitales sp dans l'acétylène.....	196
III.	Hybridation sp <sub>2</sub> (ou : trigonale).....	198
IV.	Hybridation sp <sub>2</sub> du carbone dans l'éthylène.....	200
V.	Cas du butadiène et du benzène.....	201
VI.	Hybridation sp <sub>3</sub> (ou tétraédrique, ou tétragonale).....	203
	A. Schéma général.....	203
	B. Exemples d'hybridation sp <sub>3</sub> .....	204
	1. Cas du carbone. 2. Cas de l'azote 3. Inversion de l'azote	
VII.	Hybridation du carbone dans la molécule CH <sub>2</sub> .....	209
VIII.	Hybridation du carbone dans les carbanions et les carbocations.....	213

**CHAPITRE VIII : LES ORBITALES MOLECULAIRES DES SYSTEMES  $\pi$ .  
LA THEORIE DE HÜCKEL**

I.	Elaboration d'un déterminant séculaire.....	217
II.	Système $\pi$ de la molécule d'éthylène.....	220
III.	Problème posé par la molécule d'hydrazine.....	224
IV.	Le système allylique.....	226
V.	Densité de probabilité électronique, ordre de liaison, indice de valence libre.....	230
VI.	Retour au système allylique.....	233
	A. Le cation allyle.....	233
	B. Le radical allyle.....	235
	C. L'anion allyle.....	237
VII.	Le système cyclopropényle.....	238
VIII.	La molécule de butadiène.....	243
IX.	La molécule de cyclobutadiène.....	248
X.	Le système cyclopentadiényle.....	254

XI. La molécule d'hexatriène.....	257
XII. La molécule de benzène.....	260
XIII. Remarques concernant la spectroscopie des polyènes linéaires et du benzène.....	265
A. Les polyènes linéaires.....	265
B. La molécule de benzène.....	267
XIV. Le cycle de FROST et MUSULIN.....	268
XV. Molécules avec hétéroatomes.....	270
A. La molécule de méthanal et les composés carbonylés.....	271
B. La molécule de pyrrole.....	275
XVI. Spectroscopie des diènes conjugués et des fonctions carbonyles conjuguées.....	279

**CHAPITRE IX : APPLICATIONS DE LA THEORIE DE HÜCKEL :  
PREVISION DES PROPRIETES PHYSIQUES, CHIMIQUES ;  
PHARMACOLOGIE QUANTIQUE ; LA VISION**

I. Critique de la théorie de HÜCKEL.....	287
II. Corrélation des propriétés physiques.....	288
III. Réactivité chimique.....	291
A. Indices statiques de réactivité.....	291
B. Indices de localisation.....	295
IV. Pharmacologie quantique.....	299
A. Carcinogénèse par les hydrocarbures aromatiques.....	299
B. Molécules antifongiques.....	305
C. Caractère antibactérien des dérivés du nitrofuranne.....	306
D. Les hallucinogènes.....	307
V. Chimie de la vision.....	311
A. Description du mécanisme de la vision.....	312
B. Isomérisation autour d'une double liaison.....	314
C. Isomérisation d'un polyène traitée par la méthode de l'électron libre.....	322
VI. Rayonnement actuel de la méthode de HÜCKEL.....	323

**EN GUISE DE CONCLUSION :**

REFLEXION SUR LA NATURE DE LA CONNAISSANCE SCIENTIFIQUE.....	331
APPENDICES.....	339
UNITES.....	344
POUR ALLER PLUS LOIN.....	345
INDEX.....	347

# chimie quantique

de l'atome à la théorie  
de Hückel

**Bernard VIDAL**

« Les concepts quantiques imprègnent toute la chimie, ils en constituent la base », Bernard Vidal souligne dans cet ouvrage la relation fondamentale entre la liaison chimique et la distribution des électrons au sein des édifices moléculaires. Il montre que l'étude de la liaison chimique à l'échelle électronique requiert un formalisme approprié à cet ordre de grandeur : celui de la mécanique quantique.

Issue de cette double approche, la chimie quantique décrit la distribution électronique et ses conséquences sur la géométrie des molécules, ainsi que sur les interactions des molécules entre elles et avec leur environnement. Elle permet ainsi une analyse relativement fine des structures et de la réactivité moléculaires.

Ce cours introduit d'abord les notions de base de la mécanique quantique, puis analyse la nature électronique de la liaison chimique. Les concepts essentiels de la chimie quantique sont alors développés : vibration de la liaison et de la molécule dans son ensemble, rotation moléculaire et hybridation (concept souvent négligé, mais utile au chimiste praticien). Deux chapitres sont consacrés à la théorie de Hückel, permettant de modéliser certains mécanismes de liaison chimique. L'auteur décrit plusieurs applications de cette théorie, dont il souligne l'intérêt et les limites. Ces applications concernent en particulier les propriétés physiques des molécules et leur réactivité, ainsi que quelques exemples en biochimie (rarement abordés dans le cadre de l'enseignement).

Destiné aux étudiants en 2<sup>e</sup> cycle de chimie, cet ouvrage leur propose une vision intégrée et accessible d'une discipline souvent présentée de manière disparate ou abstraite. C'est pourquoi le formalisme mathématique n'est exposé que lorsqu'il est indispensable à la compréhension du propos et fait l'objet de compléments permettant une mise à niveau éventuelle. En outre, chaque chapitre est assorti de quelques textes de réflexion, extraits d'ouvrages classiques de philosophie et d'épistémologie, qui contribueront à élargir la perspective critique du lecteur.

*Bernard Vidal est professeur à l'université de La Réunion, où il dirige le département de chimie.*

