Université El-oued
Faculté des sciences exacte
Département de chimie
1ère Master

2017/2018

Examen de chimie organique quantique

Question de cours (vrai/faux) :(06pts)

1. L'équation de Schrödinger en unite atomique est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(x,y,z)-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

2. L'operateur hamiltonien s'écrit, dans l'hypothèse ou la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron:

$$\mathrm{H}=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right]+\sum_{i<j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

3. L'operateur hamiltonien s'écrit, dans l'hypothèse ou la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron :

$$\mathrm{H}=\sum_i\left(-\frac{1}{2}\Delta_i-\frac{Z}{r_i}\right)+\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}$$

4. L'orbitale frentiere HOMO est l'orbitale le plus bas occupe .
5. La methode LCAO c'est une methode d'approximation.
6. Dans la methode de huckel Le nombre d'electron d'un atome est le nombre des coefficient

EXERCICE :(14pts)

Etudie le radicale allyle par la méthode de Huckel.

$1^{ère}$ Master

Module : Chimie organique quantique

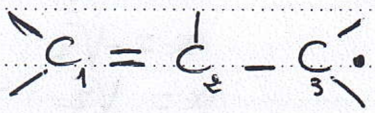
Question de cours : 06(Pts)

1 ⟶ F   4 ⟶ V
2 ⟶ V   5 ⟶ V
3 ⟶ V   6 ⟶ F

Exercice

l'étude de la molécule par la méthode de Huckel :

1. La structure



0,5

0,5

2- La base d'orbitale atomique $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$

3- nbre d'é π est 3

4- Le déterminant $\det = \sum_{j=1}^{n} C_{ij}\,(H_{jk} - ES_{jk}) = 0$ 0,5

$\Rightarrow (H_{jk} - ES_{jk}) = 0$ 0,5

$$\Rightarrow \det \begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} \end{vmatrix} = 0$$ 0,5

$H_{ii} = \alpha$ 0,25

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & \text{si les atome lié} \\ 0 & \text{si non} \end{cases}$$ 0,25 0,25

0,25

$S_{ii} = 1$ 0,25

$S_{ij} = 0$

$$\Rightarrow \det = \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$ 0,25

5- Calcul d'energie des Orbitale moleculaire

On pose $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ 0,5

$$\Rightarrow \det = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad 0,5$$

$$\Rightarrow x(x^2 - 1) - x = 0 \Rightarrow x(x^2 - 2) = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x = 0 & 0,5 \\ x = \sqrt{2} & 0,5 \\ x = -\sqrt{2} & 0,5 \end{cases}$$

pour $x = 0 \Rightarrow E = \alpha$ 0,25

$x = -\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 0,25

$x = \sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 0,25

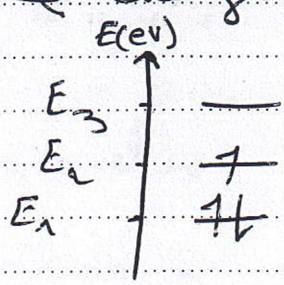
α et β sont des valeur negatif de energie

$\Rightarrow$ $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 0,25

$E_2 = \alpha$ 0,25

$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 0,25

6- Diagramme energetique



0,5

$E_\pi = 2E_1 + E_2$

$E_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ 0,5

7 Calcul des Coefficient (C_{ij})

On a $\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} = 0$ 0,25

avec $\sum_{i=1}^{3} C_i^2 = 1$ 0,25

$\Rightarrow \quad C_1 = \dfrac{1}{\sqrt{x^4 - x^2 + 2}}$ 0,5

$C_2 = \dfrac{-x}{\sqrt{x^4 - x^2 + 2}}$ 0,5

$C_3 = \dfrac{(x^2 - 1)}{\sqrt{x^4 - x^2 + 2}}$ 0,5

8 Representation des Orbitale moleculaire

pour $x_1 = -\sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{1}{2}$ 0,25

$C_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ 0,25

$C_3 = \frac{1}{2}$ 0,25

$\Psi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$ 0,25

pour $x_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ 0,25

$C_2 = 0$ 0,25

$C_3 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$ 0,25

$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$ 0,25

pour $x_3 = \sqrt{2}$ $\quad C_1 = \frac{1}{2}$ 0,25

$C_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$ 0,25

$C_3 = \frac{1}{2}$ 0,25

$\Psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$ 0,25