

Chapitre X

Une application qualitative de la théorie orbitale

La méthode de Hückel

En 1933, Hückel propose une méthode quantique de description de la partie π du nuage électronique des molécules planes conjuguées. Il s'agit d'un modèle simplifié à l'extrême, dans lequel les électrons sont considérés comme des particules indépendantes (sans interactions mutuelles). Les équations de Hückel reposent sur un opérateur hamiltonien construit à partir de la topologie moléculaire, et incluant des paramètres empiriques (ajustés de façon à reproduire certains résultats expérimentaux). Ce modèle fournit donc des informations uniquement qualitatives. Il permet de comparer les propriétés électroniques de molécules similaires (polyènes linéaires ou cycliques) et d'établir des lois de tendance.

I - La méthode de Hückel

I.1. L'approximation π

La méthode de Hückel implique l'approximation π . Cette approximation permet de réduire la complexité des problèmes de chimie quantique en supposant que l'on peut traiter séparément les électrons σ et π . Les électrons σ sont les électrons décrits par des orbitales moléculaires σ doublement occupées et localisées sur les liaisons ; les électrons π sont portés par des orbitales moléculaires délocalisées sur l'ensemble de la molécule, issues des orbitales atomiques 2p perpendiculaires au plan moléculaire. L'approximation π ne s'applique donc qu'aux systèmes strictement insaturés ou conjugués, dans lesquels électrons π jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes physico-chimiques.

I.2. Modèle de Hückel et approximation LCAO

On cherche à déterminer la meilleure fonction d'onde Ψ de $2N$ électrons π sous la forme d'un déterminant de Slater constitué d'orbitales moléculaires orthonormées doublement occupées :

$$\Psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_N \bar{\varphi}_N|$$

Cette fonction est prise comme approximation de l'état fondamental des électrons π . L'approximation LCAO permet de développer linéairement les orbitales moléculaires φ_i sur la base de M orbitales atomiques χ_p ($M \geq N$) :

$$\varphi_i = \sum_p^M C_{pi} \chi_p$$

Dans l'approximation de Hückel, on se limite à **une orbitale de base par atome conjugué**. Si la molécule est placée dans le plan xOy, l'orbitale de base est l'orbitale $2p_z$. La dimension M de la base est donc égale au nombre d'atomes conjugués de la molécule.

Les orbitales moléculaires décrivant l'état fondamental de la molécule sont celles qui conduisent à l'énergie la plus basse. Elles sont solutions d'un système d'équations linéaires qui peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{h} \mathbf{C} = \epsilon \mathbf{S} \mathbf{C}$$

où $\mathbf{h}$ est la matrice de Hückel et $\mathbf{S}$ la matrice des recouvrements. ϵ la matrice diagonale donnant les énergies des OM. Chaque colonne i de la matrice $\mathbf{C}$ représente l'OM φ_i , c'est à dire que les éléments de cette colonne sont les coefficients C_{pi} du développement de l'OM φ_i dans la base des OA χ_p . La résolution de cette équation permet de déterminer $\mathbf{C}$ et ϵ .

I.3. Construction de la matrice des recouvrements

La détermination des éléments S_{pq} de la matrice des recouvrements est réalisée dans l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap – Recouvrement Différentiel Nul) qui consiste à écrire que tout produit d'orbitales atomiques du type $\chi_p \chi_q$ est nul si p est différent de q . On écrit alors :

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau = \delta_{pq} \text{ où } \delta_{pq} \text{ est le symbole de Kronecker : } \delta_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{si } p = q \\ 0 & \text{si } p \neq q \end{cases}$$

La matrice $\mathbf{S}$ est donc égale à la matrice identité $\mathbf{I}$. Le système d'équations peut alors s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{h} \mathbf{C} = \epsilon \mathbf{I} \mathbf{C} = \epsilon \mathbf{C}$$

C'est une équation aux valeurs propres de la matrice $\mathbf{h}$. Il suffit donc de diagonaliser cette matrice pour obtenir les coefficients LCAO et les énergies des OM.

I.4. Construction de la matrice de Hückel

La matrice de Hückel est construite à partir de la topologie moléculaire et à l'aide de paramètres empiriques (ajustés sur l'expérience).

Termes diagonaux :

$$h(p, p) = \alpha$$

α est l'intégrale de Coulomb de l'atome p . Elle représente l'énergie moyenne de l'orbitale χ_p dans le champ moléculaire.

Termes non diagonaux :

Si les atomes p et q ne sont pas liés chimiquement : $h(p, q) = h(q, p) = 0$

Si les atomes p et q sont liés chimiquement : $h(p, q) = h(q, p) = \beta$

β est appelée intégrale de résonance ou intégrale de transfert. Elle est caractéristique de la liaison $p-q$. C'est aussi un paramètre empirique.

Remarque : Dans l'approximation ZDO, tous les recouvrements entre OA sont négligés, y compris les recouvrements entre deux OA portées par des atomes liés chimiquement. Cela peut paraître absurde a priori, puisque la formation d'une OM est liée au recouvrement existant entre les OA. En fait, la méthode de Hückel tient compte du recouvrement de manière indirecte au travers des intégrales β .

Pour un carbone hybridé sp^2 , les paramètres couramment utilisés sont : $\alpha_C = -11,22$ eV et $\beta_{CC} = -2,39$ eV. Les paramètres relatifs aux hétéroatomes sont déterminés à partir de α_C et β_{CC} par les relations :

$$\alpha = \alpha_C + \delta(p) \cdot \beta_{CC}$$

$$\beta = \gamma(p,q) \cdot \beta_{CC}$$

Les paramètres $\delta(p)$ et $\gamma(p,q)$ sont respectivement caractéristiques de l'atome p et de la paire atomique (p,q). Un exemple de valeurs des paramètres est donné dans le tableau suivant pour quelques éléments de la seconde période :

Atome X	$\delta(p)$	Paire C-X	$\gamma(p,q)$
C	0,00	C-C	0,00
N2	-0,51	C-N2	1,02
N3	-1,37	C-N3	0,89
O1	-0,97	C-O1	0,66
O2	-2,09	C-O2	1,06

Le chiffre suivant le symbole de l'atome indique la valence de l'atome :
1 = atome monovalent, 2 = atome divalent, 3 = atome trivalent.

Les paramètres peuvent cependant différer de ces valeurs suivant la molécule et le type d'étude que l'on désire mener. Par exemple, on n'utilisera pas les mêmes paramètres pour déterminer le potentiel d'ionisation d'une série de molécules ou les énergies de transition électroniques.

Le modèle de Hückel est donc un modèle extrêmement simple dans lequel interviennent uniquement deux paramètres empiriques. Ce modèle ne peut dans ces conditions prétendre fournir des résultats quantitativement corrects. Seul importe ici l'aspect qualitatif, qui permet de comparer des molécules similaires (ex: polyènes linéaires ou cycliques) et d'établir des lois de tendance.

I.5. Energie totale, indices de liaison, indices de charge

Les effets bielectroniques étant négligés, les électrons π peuvent être considérés comme indépendants et l'énergie totale est simplement la somme des énergies individuelles. L'énergie de l'état fondamental s'écrit donc comme la somme des énergies des orbitales φ_i pondérées par le nombre d'occupation n_i ($n_i \leq 2$) :

$$E = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i \varepsilon_i$$

où N_{occ} est le nombre d'orbitales moléculaires occupées. Les énergies orbitales peuvent s'exprimer en fonction des paramètres. Pour une OM normalisée, on a :

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i dV$$

En remplaçant l'OM par son développement sur la base des OA, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E = \sum_{p=1}^M P_{pp} \alpha_p + \sum_{p=1}^M \sum_{q \neq p}^M P_{pq} \beta_{pq}$$

Les éléments P_{pq} sont les éléments de la matrice densité de premier ordre. Ils sont appelés *indices de liaison* si $p \neq q$ et *indices de charge* si $p = q$:

$$P_{pq} = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i C_{pi} C_{qi}$$

Cette matrice densité permet de calculer la densité électronique totale $\rho_{el}(\vec{r})$:

$$\rho_{el}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M P_{pq} \chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r})$$

Les éléments de la matrice densité fournissent une indication quant à la répartition spatiale du nuage électronique : plus P_{pq} est grand plus la densité électronique est forte sur la liaison $p-q$; plus P_{pp} est grand plus la densité électronique est forte sur l'atome p . On associe P_{pp} à la population de l'OA $2p_z$ de l'atome p dans la molécule. Considérant que chaque carbone fournit un seul électron π , la charge nette du carbone est alors :

$$Q_p = 1 - P_{pp}$$

Un hétéroatome (N, O, ...) peut cependant fournir plus d'un électron π .

I.6. Energie d'ionisation

Le potentiel d'ionisation s'obtient en faisant la différence entre l'énergie du système ionisé ($n-1$ électrons π) et celle du système neutre (n électrons π) :

$$I = E(M^+) - E(M)$$

Nous avons vu plus haut que dans la méthode de Hückel, l'énergie totale est la somme des énergies des orbitales occupées. En notant ε_i l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron i , il vient donc :

$$I = \sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i = -\varepsilon_n$$

Ainsi, le potentiel d'ionisation est au signe près l'énergie de l'orbitale à laquelle on arrache cet électron. Pour le potentiel de première ionisation, il s'agit de l'énergie de la plus haute orbitale occupée, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

I.7. Energie de résonnance

Pour un système conjugué composé de N liaisons π , l'énergie de résonnance traduit la stabilisation du système par rapport à un système virtuel composé de N liaisons π indépendantes, identiques à celle de l'éthylène. Dans le modèle de Hückel, l'énergie de la molécule d'éthylène vaut : $2 \cdot (\alpha + \beta)$. Si E est l'énergie totale du système conjugué, l'énergie de résonnance est donnée par :

$$E_{res} = E - 2 \cdot (\alpha + \beta)$$

I.8. Estimation des longueurs de liaison

La comparaison avec les valeurs expérimentales a permis d'établir une relation *semi-empirique* entre longueur et indice de liaison :

$$R_{pq} = a + b \cdot P_{pq}$$

La longueur de la liaison C–C dans la molécule d'éthylène est $R_{pq} = 1,34 \text{ \AA}$. Le calcul de l'indice de liaison à partir de la méthode de Hückel donne : $P_{pq} = 1$ (cf. section II). De même, dans la molécule de benzène, $R_{pq} = 1,39 \text{ \AA}$. Un calcul Hückel donne : $P_{pq} = 0,666$. On obtient donc les deux équations $1,34 = a + b \times 1$ et $1,39 = a + b \times 0,666$ (cf. section IV), dont la résolution permettent de déterminer les coefficients a et b :

$$R_{pq}(\text{\AA}) = 1,49 - 0,15 \cdot P_{pq}$$

Cette formule permet d'estimer de manière satisfaisante des longueurs de liaison dans les molécules conjuguées, notamment les molécules polycycliques. Ce bon accord théorie/expérience, ainsi que sa simplicité de formelle et sa facilité de mise en œuvre informatique, fut la raison principale du succès de la méthode de Hückel.

II. Exemple 1 : La molécule d'éthylène

II.1. Résolution de l'équation de Hückel

Dans la molécule d'éthylène, chaque atome de carbone est porteur d'un électron π . Les OM sont développées sur la base des deux OA π portés par les carbones :

$$\begin{cases} \varphi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{21}\chi_2 \\ \varphi_2 = C_{12}\chi_1 + C_{22}\chi_2 \end{cases}$$

La matrice de Hückel est donc de dimension 2×2 , et s'écrit :

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

Les orbitales moléculaires et les énergies associées sont obtenues par résolution de l'équation matricielle :

$$h C = \varepsilon C$$

Par exemple, pour l'OM φ_1 , on a :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \end{pmatrix} = \varepsilon \cdot \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \end{pmatrix}$$

On obtient finalement le système d'équations pour les deux OM :

$$\begin{cases} (\alpha - \varepsilon) \cdot C_{11} + \beta \cdot C_{21} = 0 \\ \beta \cdot C_{12} + (\alpha - \varepsilon) \cdot C_{22} = 0 \end{cases}$$

Ce système admet une solution si et seulement si le déterminant ci-dessous s'annule :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

On obtient donc deux solutions distinctes :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \text{ et } \varepsilon_2 = \alpha - \beta.$$

On reporte les deux solutions possibles dans le système d'équations :

$$\begin{cases} (\alpha - \varepsilon_1) \cdot C_{11} + \beta \cdot C_{21} = 0 \\ \beta \cdot C_{12} + (\alpha - \varepsilon_2) \cdot C_{22} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\beta \cdot C_{11} + \beta \cdot C_{21} = 0 \\ \beta \cdot C_{12} + \beta \cdot C_{22} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_{11} = C_{21} = a \\ C_{12} = -C_{22} = b \end{cases}$$

La résolution de l'équation de Hückel donne donc l'expression générale des deux OM et des énergies associées :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= a(\chi_1 + \chi_2), \quad \varepsilon_a = \alpha + \beta \\ \varphi_2 &= b(\chi_1 - \chi_2), \quad \varepsilon_b = \alpha - \beta \end{aligned}$$

Par ailleurs, les deux OM doivent satisfaire la condition de normalisation :

$$\begin{cases} \int \varphi_a^* \varphi_a dV = \int \varphi_a^2 dV = 1 \\ \int \varphi_b^* \varphi_b dV = \int \varphi_b^2 dV = 1 \end{cases}$$

En reportant l'expression de l'OM φ_1 dans la première équation, on obtient :

$$\int a^2 \cdot (\chi_1 + \chi_2)^2 dV = a^2 \left(\int \chi_1^2 dV + \int \chi_2^2 dV + \int \chi_1 \cdot \chi_2 dV \right) = 1$$

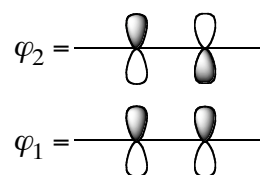
D'après l'approximation ZDO, on obtient :

$$a^2 \cdot (1 + 1 + 0) = 1 \text{ soit } a = 1/\sqrt{2}$$

En procédant de la même manière pour l'OM φ_2 , on trouve : $b = 1/\sqrt{2}$.

Finalement, on obtient l'expression des deux OM et des énergies associées :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 1/\sqrt{2} (\chi_1 + \chi_2), \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta \\ \varphi_2 &= 1/\sqrt{2} (\chi_1 - \chi_2), \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \end{aligned}$$



II.2. Analyse spectroscopique

Dans l'état fondamental, les deux électrons π occupent l'orbitale φ_1 , de plus basse énergie. L'énergie totale de la molécule est donc :

$$E_0 = 2 \cdot \varepsilon_1 = 2 \cdot (\alpha + \beta)$$

Le premier état excité correspond au passage d'un électron de l'orbitale φ_a vers l'orbitale φ_b . L'énergie totale est alors :

$$E_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (\alpha + \beta) + (\alpha - \beta) = 2\alpha$$

L'énergie de transition entre ces deux états est donnée par :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = 2\alpha - 2(\alpha + \beta) = -2\beta$$

Le potentiel d'ionisation est égal à la valeur absolue de l'énergie de la HOMO, dans l'état fondamental :

$$I = -(\alpha + \beta)$$

II.3. Charges partielles, indices de liaison

Chaque atome de carbone est porteur d'un électron π . La charge partielle portée par le carbone p est donné par :

$$Q_p = 1 - P_{pp} = 1 - \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i C_{pi}^2$$

ce qui donne pour l'état fondamental :

$$Q_1 = 1 - 2 \times C_{11}^2 - 0 \times C_{12}^2 = 1 - 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

$$Q_2 = 1 - 2 \times C_{21}^2 - 0 \times C_{22}^2 = 1 - 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

et pour le premier état excité :

$$Q_1 = 1 - 1 \times C_{11}^2 - 1 \times C_{12}^2 = 1 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

$$Q_2 = 1 - 1 \times C_{21}^2 - 1 \times C_{22}^2 = 1 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

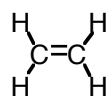
L'indice de liaison entre les carbones 1 et 2 est donné par :

$$P_{12} = \sum_{i=1}^{Nocc} n_i C_{1i} C_{2i}$$

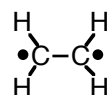
ce qui donne :

- pour l'état fondamental : $P_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 0 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1$
- pour le premier état excité : $P_{12} = 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0$

Dans l'état fondamental, on trouve bien une pure liaison covalente π , représentée par le deuxième trait dans le schéma de Lewis :

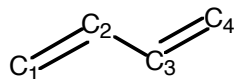


Dans l'état excité, l'indice de liaison est nul, ce qui correspondrait au schéma suivant :



III. Exemple 2 : La molécule de butadiène

Les OM sont développées sur la base des 4 OA π portés par les carbones :



$$\varphi_i = \sum_{p=1}^4 C_{pi} \chi_p$$

La matrice de Hückel est donc de dimension 4×4 , et s'écrit :

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

La résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$(\mathbf{h} - \varepsilon) \mathbf{C} = 0$$

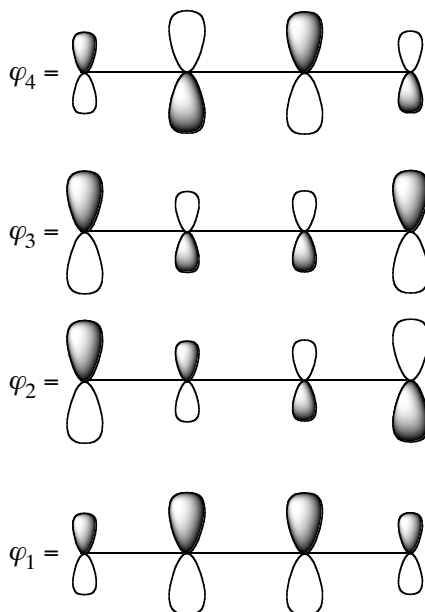
conduit aux résultats suivants :

$$\varphi_1 = 0,37\chi_1 + 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 + 0,37\chi_4 \text{ avec } \varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$\varphi_2 = 0,60\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 - 0,60\chi_4 \text{ avec } \varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta$$

$$\varphi_3 = 0,60\chi_1 - 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,60\chi_4 \text{ avec } \varepsilon_3 = \alpha - 0,618\beta$$

$$\varphi_4 = 0,37\chi_1 - 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 - 0,37\chi_4 \text{ avec } \varepsilon_4 = \alpha - 1,618\beta$$



Représentation schématique des orbitales du butadiène.

Dans l'état fondamental, les deux premières OM sont doublement occupées. Le calcul des indices de liaison donne :

$$P_{12} = \sum_{i=1}^2 n_i C_{1i} C_{2i} = 2 \times 0,37 \times 0,60 + 2 \times 0,60 \times 0,37 = 0,888$$

$$P_{23} = \sum_{i=1}^2 n_i C_{2i} C_{3i} = 2 \times 0,60 \times 0,60 + 2 \times 0,37 \times (-0,37) = 0,44$$

$$P_{34} = \sum_{i=1}^2 n_i C_{3i} C_{4i} = 2 \times 0,60 \times 0,37 + 2 \times (-0,37) \times (-0,60) = 0,888$$

On retrouve donc l'alternance de liaisons simples et doubles, bien que l'on ait utilisé la même valeur de l'intégrale de résonnance β entre les carbones 1–2 et 2–3. L'utilisation de deux valeurs différentes du paramètre β différenciant a priori les liaisons simples et les liaisons doubles permettrait néanmoins de raffiner le modèle. La matrice de Hückel serait alors de la forme :

$$h = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_1 & 0 & 0 \\ \beta_1 & \alpha & \beta_2 & 0 \\ 0 & \beta_2 & \alpha & \beta_1 \\ 0 & 0 & \beta_1 & \alpha \end{pmatrix}$$

avec $|\beta_1| > |\beta_2|$

IV. Exemple 3 : La molécule de benzène

La molécule de benzène comporte 6 atomes , chacun porteur d'un électron π . Les OM sont donc développées sur la base des 6 OA 2pz portées par les carbones :



$$\varphi_i = \sum_{p=1}^6 C_{pi} \chi_p$$

La matrice de Hückel est donc de dimension 6×6 , et s'écrit :

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

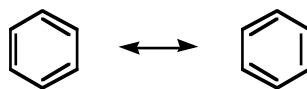
La résolution du système d'équations séculaires permet d'obtenir les OM et leur énergie associée. Dans l'état fondamental, les trois premières OM sont doublement occupées, les trois dernières sont vacantes. Les énergies orbitales et les coefficients LCAO sont rassemblés dans le tableau suivant :

	1	2	3	4	5	6
	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - 2\beta$
1	-0.408	0.000	-0.577	0.000	0.577	0.408
2	-0.408	-0.500	-0.289	-0.500	-0.289	-0.408
3	-0.408	-0.500	0.289	0.500	-0.289	0.408
4	-0.408	0.000	0.577	0.000	0.577	-0.408
5	-0.408	0.500	0.289	-0.500	-0.289	0.408
6	-0.408	0.500	-0.289	0.500	-0.289	-0.408

Le calcul des indices de liaison à partir des coefficients LCAO donne :

$$P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{45} = P_{56} = P_{61} = 0.666$$

Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux indiquant que dans la molécule de benzène, toutes les distances C–C sont égales. Un unique schéma de Lewis donne donc une représentation erronée de l'organisation du nuage électronique. Une représentation qualitativement exacte des liaisons chimiques est donnée par les deux formules limites :



ou encore par la notation symbolique :



L'énergie totale de la molécule de benzène dans l'état fondamental est donnée par :

$$E_{\text{benzène}} = 2 \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) = 6\alpha + 8\beta$$

Energie de résonance

L'énergie de résonance E_R est définie comme la différence entre l'énergie de la structure hypothétique dans laquelle les trois liaisons doubles sont parfaitement localisées, et l'énergie $E_{\text{benzène}}$ calculée. Dans l'approximation de Hückel, l'énergie d'une liaison double est égale à l'énergie de la molécule d'éthylène, $2\alpha + 2\beta$. Le benzène comportant 3 doubles liaisons, l'énergie de résonance est donc donnée par :

$$E_R = 3E_{\text{éthylène}} - E_{\text{benzène}} = -2\beta$$