

Remarque – Du fait des conditions exceptionnelles de l'année 2020 : pas d'expériences possibles et passage en 30 min avec 30 min de questions.

Ressources utilisées

- CHAQUIN, Chimie organique, une approche orbitale
- ATKINS, Chimie physique
- Cours de M. VÉROT, Chimie orbitale (pour l'agrégation)

Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Spectroscopies UV-Visible [L1]
- Orbitales atomiques [L2]
- Orbitales moléculaires [L2]
- Mécanique quantique (hamiltonien moléculaire, équation de SCHRÖDINGER et déterminant séculaire) [L3]

Difficultés Cours d'application de la mécanique quantique à la chimie, difficulté par l'abstraction que cela représente. Pour cela, sera visée pour les élèves la connaissance des approximations/hypothèses ainsi que l'application de la méthode de HÜCKEL simple uniquement (pas tout le raisonnement y menant).

Dans un cours précédent, les élèves auraient pu revoir l'utilisation de la mécanique quantique pour décrire un système chimique, une molécule, pour arriver aux équations séculaires et au déterminant séculaire associé. Ce dernier sera l'objet central de ce cours.

En TD, on pourra reprendre les exemples de polyènes conjugués, par exemple le butadiène traité très vite ici, et étendre l'étude aux annulènes ; aussi, la prise en compte des hétéroatomes pourra être étudiée pour rationaliser des données déjà rencontrées en réactivité en chimie organique.

Introduction

Molécules conjuguées (butadiène, benzène, furane...), apport de LEWIS et mésomérie faible... β -carotène : molécule absorbant dans le visible, comment l'expliquer ?

S'intéresser aux niveaux énergétiques de la molécules : à l'aide des orbitales et de la théorie des orbitales moléculaires. Déjà vue en L2, apport significatif par rapport à LEWIS sur les liaisons intramoléculaires ; ici, application dans un cadre particulier qui est celui des molécules conjuguées.

Objectifs

Décrire les molécules conjuguées par des diagrammes orbitales.

1 Vers la méthode de HÜCKEL

1.1 Cadre de l'étude

Équation de SCHRÖDINGER, approximations :

- approximation de BORN-OPPENHEIMER ;
- approximation monoélectronique ;
- troncature CLOA.

Permet d'arriver, comme vu au cours précédent au déterminant séculaire [que l'on écrit par notation simplifiée, en explicitant les notations $h_{i,j}$ et $S_{i,j}$].

Le résoudre permet d'atteindre les énergies du système. Comment l'utiliser, notamment dans le cas des molécules conjuguées, pour obtenir ces énergies ?

1.2 Paramétrisation et méthode de HÜCKEL simple

Paramétrisation pour HÜCKEL simple, intégrales coulombienne et de résonance ; pour les seules orbitales du système π considérées.

Hypothèse sur le recouvrement, nul pour des atomes différents.

2 Énergies du système π

2.1 Cas de l'éthylène et du butadiène

Méthode (quasi-)systématique :

- tracer la molécule et numéroter les atomes dans celle-ci ;
- écrire le déterminant séculaire, colonne par colonne ;
- résoudre le déterminant égal à 0 ;
- décompter les électrons dans le système π et remplir le diagramme orbitalaire.

Explicitation du déterminant séculaire pour l'éthylène, colonne par colonne ; résultats et tracé du diagramme orbitalaire. Faire une remarque : la stabilisation et la déstabilisation ont la même énergie : nous savons que c'est faux ! la déstabilisation est en général plus importante que la stabilisation.

Projeter diagramme orbitalaire pour le butadiène.

Faire deux remarques :

- sur le diagramme du ATKINS, pour le butadiène, on remarque qu'on a accès aux coefficients des orbitales atomiques ! cela signifie qu'après résolution du déterminant séculaire, qui donne les énergies des orbitales, on peut aller plus loin, et résoudre le système d'équations pour connaître l'allure des orbitales ;
- l'écart entre la HO et la BV est plus faible pour le butadiène que pour l'éthylène ! cela rejoint les données expérimentales (λ pour les deux molécules) et nous amène à comprendre le cas du β -carotène : la conjugaison rapproche les orbitales HO et BV, l'écart énergétique diminue et donc la longueur d'onde absorbée augmente.

2.2 Généralisation pour les polyènes conjugués

Formule de COULSON pour les polyènes conjugués.

2.3 Stabilisation et énergie de délocalisation

Énergie du système π pour l'éthylène et le butadiène ; montrer qu'il y a une différence entre deux éthylènes et un butadiène (de l'ordre de $0,48\beta$) en faveur d'une stabilisation du butadiène.

On appelle cette énergie une énergie de délocalisation : la conjugaison stabilise davantage le système !

Conclusion

Retour sur la méthode de HÜCKEL ici uniquement pour les molécules conjuguées, « simple ».

Ouverture sur le fait qu'on a seulement utilisé les énergies avec la résolution du déterminant séculaire, mais qu'on peut avoir l'information sur les coefficients des orbitales moléculaires, peut être utile pour étudier la réactivité...

Ouverture sur le fait qu'elle ne prend pas en compte la répulsion électronique et ne permet pas de déterminer la géométrie de molécules : pour cela, aller vers d'autres techniques, avec la chimie informatique en tête.

Questions

| **Remarque** – Pas dans l'ordre.

Questions	Réponses
Disciplinaire	
Vous avez présenté trois molécules conjuguées initialement, que peut-on dire de leur conjugaison ?	Linéaire, aromatique, aromatique.
Quel critère pour l'aromaticité ?	
Approximation monoélectronique, pouvez-vous revenir dessus, compléter ce que vous avez dit ?	Approximation d'un électron dans un champ moyen, et équivalence entre les électrons.
Pourquoi on fait cette approximation monoélectronique ?	Répulsion électronique, entre les électrons, terme en $\frac{1}{r_{i,j}}$ dans le hamiltonien électronique.
Pourquoi on peut faire cette approximation ainsi ?	Électrons interchangeable ? (indiscernables ?)
Comment pourriez-vous présenter ça dans un cursus étudiant, pour la première fois ?	Avec une notion d'écrantage, écrantage de SLATER par exemple...
La CLOA est-elle une approximation ?	Non, il s'agit de la troncature de la CLOA qui en est une (jurée peu convaincue, pas su l'expliquer mieux).
Vous en avez parlé, alors question dessus : comment on passe, finalement, de l'équation de SCHRÖDINGER au déterminant séculaire ?	Le déterminant séculaire est le déterminant associé au système de n équations à n inconnues qui résulte des approximations portées sur l'équation de SCHRÖDINGER.
Ok mais qu'est-ce qui permet concrètement de passer de l'une à l'autre ? y a-t-il un principe derrière cela ?	Le principe variationnel (?)

Ensuite, pourquoi on cherche à ce que le déterminant soit nul ?

Déterminant associé au système de n équations à n inconnues : en cherche une solution non-triviale, il faut donc que le déterminant de la matrice associée au système soit nul. (ce sont des restes de maths auxquelles on finit par croire comme en une religion, je n'ai plus aucun souvenir de pourquoi...)

Quelle signification a l'intégrale coulombienne, à quoi correspond-elle ?

Quelle hypothèse ou approximation fait que la déstabilisation et la stabilisation sont identiques ?

L'approximation que $S = 0$ pour deux atomes différents ; valeurs de l'ordre de 0,2 pour les recouvrements π et 0,6 pour les recouvrements σ ?

Comment, par quelle moyen, peut-on atteindre les coefficients des orbitales moléculaires ?

Résolution, diagonalisation (?)

Pédagogie

Sur la représentation du furane [qui n'a qu'un seul doublet non-liant sur l'oxygène, ndlr], que pouvez-vous faire remarquer, qui pourrait ou non gêner les étudiant-es selon le niveau ?

Un seul doublet non liant, alors que rigoureusement il faudrait en noter deux. Ici, c'est pour signifier le fait qu'un seul doublet non liant intervient dans la conjugaison (aromatique ici).

Comment sont comptés les électrons à prendre en compte dans le système π ?

Dans le cadre ce qui est présenté, uniquement des carbones donc un électron par atomes ; dans un cadre plus général, qui serait l'objet de la suite, introduire les hétéroatomes et la possibilité, par exemple pour l'oxygène, d'apporter un doublet non liant dans le système π et donc deux électrons.

Qu'est-ce que savent les élèves sur les molécules conjuguées ?

Critère de conjugaison et critère (arbitraire, en partie) pour absorber dans le visible (depuis la L1).

Dans la leçon, α_i est passé en α un moment... pourquoi ?

Allé trop vite, spécifier qu'on ne travaille qu'avec des atomes de carbone ici.

Et si ce n'est pas le cas ?

Tableau sur la paramétrisation pour les hétéroatomes ou autres en fonction du α du carbone.

Comment passer du déterminant séculaire en paramétrage α et β ou x aux solutions des énergies ?

Résolution analytique, écriture du polynôme associé et recherche des racines.

Vous parlez d'une méthode quasi-systématique, pourquoi ?

Quasi-systématique pour deux raisons principales : en dehors des polyènes conjugués, il faut faire attention aux cycles (déterminant plus seulement tridiagonal) et aux hétéroatomes (paramètres différents et nombre d'électrons à prendre en compte différent).

Avec ce que vous avez présenté, les élèves pourraient souhaiter calculer λ pour l'absorption (HO vers BV) ; quels problèmes cela pourrait amener ? que dire là dessus ?	Ici seulement donné des paramètres, exprimer λ en fonction de la différence d'énergie qui est de 2β ...
Pourquoi ne considérer qu'un seul doublet pour l'oxygène dans le furane ?	Une seule orbitale dans le système π , l'autre en est perpendiculaire ?

Didactique

Les élèves, en L3, auraient-ils déjà vu la notion de déterminant séculaire ?	Oui, mais elle est rappelée ici car l'objet est de résoudre.
Cours qui se placerait dans quelle séquence, quelle période de l'année ?	Dans un cours de chimie orbitalaire, après un premier cours menant au déterminant séculaire avec les approximations explicitées (en termes de mécanique quantique) ; en fin d'année (second semestre) puisque nécessite un bagage de mécanique quantique non négligeable, qui est généralement apporté en début de L3.
Les élèves auraient-ils déjà vu ce qu'est la méthode de HÜCKEL ou pas du tout ?	Non.
Vues les questions de mes collègues, qu'est-ce que vous voudriez apporter à votre cours, en particulier à la première partie ?	Plus de clarté sur les orbitales à prendre en compte, ce qu'est le système π , qui mériterait une vraie présentation.
Pourquoi n'avoir donné aucune valeur de α ?	Parce que je n'en connais pas...
Expliquer ou rationaliser la paramétrisation des α pour d'autres groupes/atomes que le carbone ?	Rationalisation du α pour les atomes plus électro-négatifs, intégrale coulombienne (si correspond à l'énergie de l'orbitale ?) plus basse (d'énergie plus faible).
Pourquoi finalement enseigner la méthode de HÜCKEL simple si vous dites vous-même qu'elle donne des résultats moins bons que la méthode des fragments ?	Système π uniquement, plus simple à traiter, et plus facilement généralisable (formules de COULSON...).

Commentaires par le candidat

Remarque – J'ai hésité à utiliser HuLiS, qui n'était pas installé... le professeur préparateur était prêt à m'aider à l'installer puisqu'il est libre, mais j'ai préféré continuer sans.

Jury composé de deux professeurs de classes préparatoires aux grandes écoles et d'une maîtresse de conférence. Chaque membre a posé 10 min de questions à la suite. Tous très cordiaux, attentifs mais impassibles.

Les jurés étaient souriants, parfois riant de certaines questions/réponses.

Très destabilisé par le sujet, j'ai perdu beaucoup de temps en préparation à reprendre mes marques en mécanique quantique (même si la bibliographie était immédiate) et à mettre au point un plan. Aussi, j'ai eu peu de temps pour préparer l'introduction pédagogique, les pré-requis et les questions.

Remarque – Le sujet était donné comme suit :

- Domaine – Liaisons intra- et intermoléculaires
- Sous-sujet – Théories de la liaison intramoléculaire
- Sujet – Molécules conjuguées : méthode de HÜCKEL

Le professeur préparateur a insisté sur le fait que le sujet était le troisième point ; je n'ai donc traité que celui-ci, comme un élément imposé prenant toute la leçon. Je ne savais pas s'il s'agissait d'une erreur sachant que « Théories » était au pluriel dans le sous-sujet.