

LP43 : LA MOLÉCULE, STABILITÉ, ÉNERGIE (L2)

Prérequis

- notions de mécanique quantique
- oscillateur harmonique
- chimie des molécules (mésomérie)

Idées directrices à faire passer

- la délocalisation des électrons est à l'origine de la cohésion moléculaire
- l'étude exacte est impossible et nécessite des approximations
- le mouvement des noyaux explique une partie des propriétés, en particulier spectroscopiques

Commentaires du jury

- il faut clairement dégager l'origine de la liaison chimique
- il faut des ODG et des discussions physiques

Bibliographie

- [1] Mécanique quantique : tome 2, Aslangul, De Boeck
- [2] Mécanique quantique, Feynman, Dunod
- [3] BUP n°574, "Systèmes à deux états"
- [4] Chimie organique, Grecias, Dunod

Introduction [1] : Suivre le début du chapitre 28 (Aslangul).

- molécule = structure complexe
- pour noyaux et électrons, énergies du même ODG mais masse différente
- par conséquent, on peut supposer que les électrons tournent "rapidement" autour des noyaux qui restent quasi fixes
- comparer l'ODG des énergies mises en jeu à la physique nucléaire

I Quelques échelles d'énergie

1 Energie électronique [1]

- présenter par analyse dimensionnelle sans le facteur numérique
- donner ODG
- donner la constante de temps associée
- c'est l'énergie de première ionisation !

2 Energie de vibration et rotation des noyaux [1]

- prendre d'emblée l'exemple de la molécule diatomique
- présenter le potentiel de vibration et ODG de l'énergie de dissociation
- donner l'énergie de vibration, l'ODG et le temps caractéristique associé
- conclure sur les énergies caractéristiques : $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$

3 Conséquences en spectroscopie [1]

- c'est aussi la fréquence des émissions/absorptions associées à ces transitions
- donner les domaines spectraux associés à chaque type d'énergies
- application en analyse (chimie, physique des matériaux...)
- dans le cas de la rotation, l'énergie thermique permet de passer d'un état à l'autre -> libre rotation

II La molécule la plus simple H_2^+ [2] et [3]

1 Position du problème

- approximation de Born-Oppenheimer
- donner les états de la base découplée
- écrire la matrice des états couplés (couplage par échange d'un électron)
- utiliser le BUP pour expliciter le terme de couplage en fonction de la distance
- Remarque : ne pas faire la résolution complexes type couplage de deux puits quantique

2 Etats propres et énergie propre [3]

- ne pas parler LCAO pour le moment
- suivre le BUP pour la résolution propre et rapide du système
- expliquer en quoi cela constitue un effet tunnel

3 Stabilité de H_2^+ : prise en compte des effets coulombiens [2] et [3]

- Sommer l'énergie de délocalisation et l'énergie coulombienne d'interaction des noyaux
- cette somme présente un minimum pour l'état symétrique, qui est donc un état liant
- commentaires physiques du BUP
- parler de H_2 moléculaire (expliquer la symétrisation pour des fermions et les considérations énergétiques associées)

III Edifices plus compliqués

1 Principe de la théorie LCAO [4]

- on introduit une théorie afin de traiter du cas général
- en fait le cas précédent aurait pu être traité de manière exacte. C'est le seul, il faut donc trouver des solutions!
- permet une analyse systématique des constructions moléculaires
- donner les principes de la méthode
- préciser les approximations

2 D'autres molécules diatomiques [3] et [4]

- appliquer la théorie LCAO à He_2 et expliquer son instabilité
- présenter le cas d'une molécule hétéroatomique (genre $Li-H$) et donner la valeur de l'énergie de l'état liant sans démonstration : c'est moins stable qu'une homoatomique, parler du caractère ionique de la liaison
- faire le diagramme d'énergie de O_2 sans démonstration, expliquer son caractère paramagnétique

3 Cas du benzène [3]

- présenter le modèle de Kékulé
- discuter de ce qu'il n'explique pas
- modéliser par un système à deux niveaux couplés
- même résolution : forte stabilisation de la molécule

Conclusion

- bilan : stabilisation par partages d'électrons, tient sur le couplage de deux états générant un état de plus basse et un état de plus haute énergie, nécessité de simplifications pour traiter de ces cas toujours non analytiques
- ouverture : parler de physique nucléaire : exactement le même principe mais d'autres forces bien plus énergétiques assurent la cohésion. Il y a toujours existence de particules médiatrices et l'équilibre s'établit entre interactions fortes et électrostatiques. On passe du domaine de la chimie à celui du nucléaire

Q/R

1. Dans le cas du benzène, comment mesure-on le split (qui est l'énergie de stabilisation) en énergie?
2. Que signifie énergie d'un électron, énergie d'une molécule?

3. Justifier que les hypothèses pour la molécule H_2^+ sont raisonnables. Différence d'énergie entre l'état 1s et 2s de l'hydrogène.

4. Quels paramètres dépendent de R dans la méthode LCAO