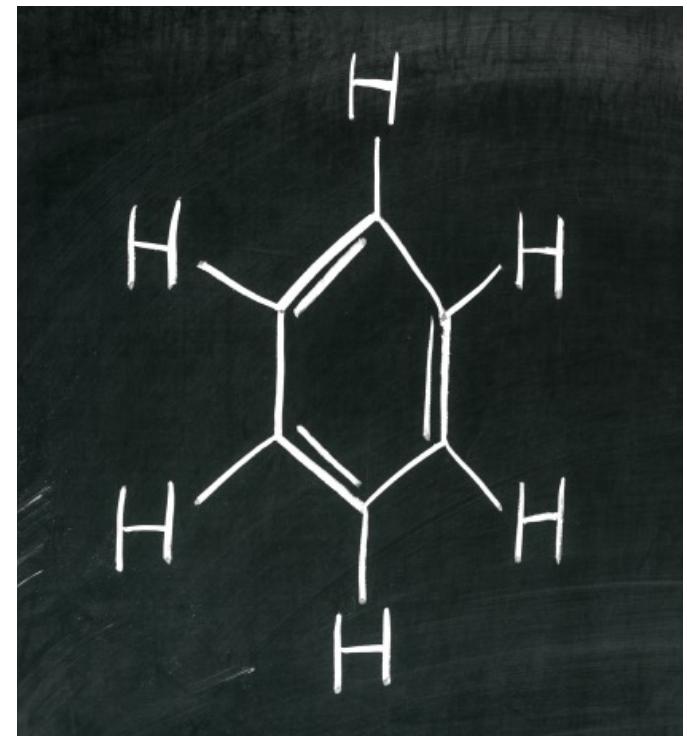




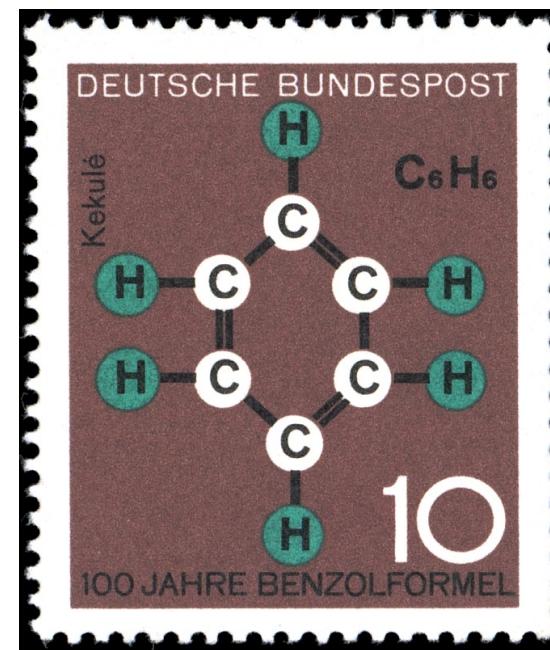
Société **Chimique** de France
Le réseau des chimistes

Histoire d'une rencontre avec la mécanique quantique

Denis Hagebaum-Reignier, Paris, le 10 décembre 2025



L'énigme du benzène (XIX^e)



Il y a 100 ans...

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

von

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXII.

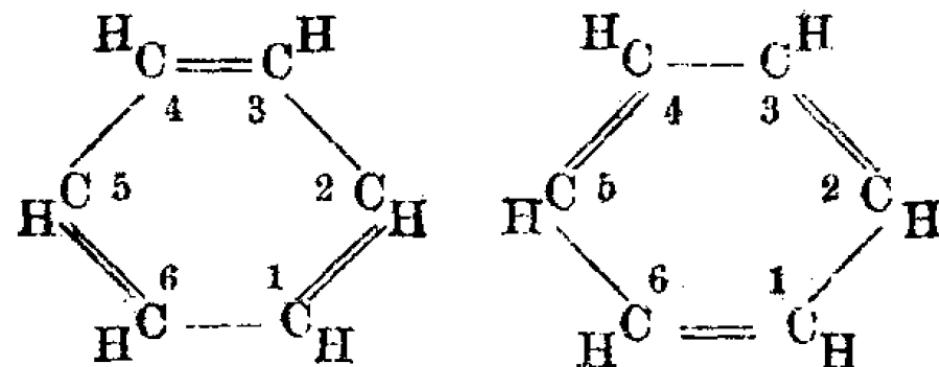
LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1872.

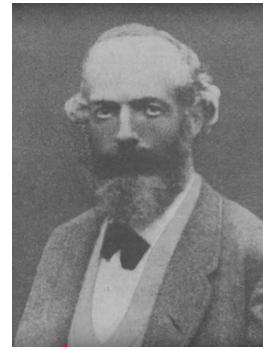
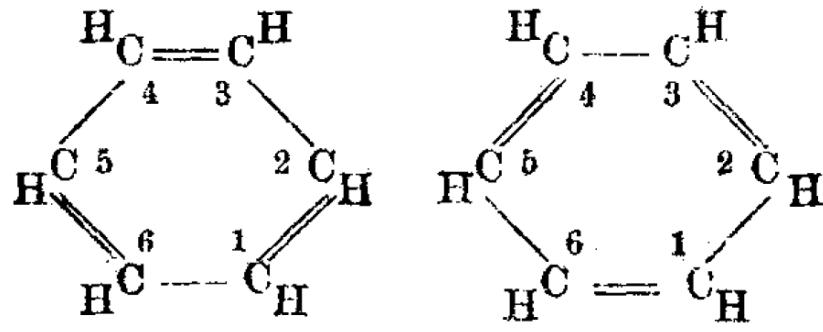
Ueber einige Condensationsproducte des
Aldehyds *)
von Aug. Kekulé.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. Februar 1872).



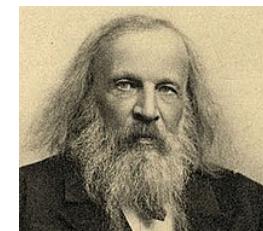
1872: Kekulé a proposé que le benzène a une structure symétrique unique, dans laquelle « chaque atome de carbone (...) a exactement la même relation avec ses deux voisins ». La proposition de Kekulé est que le **benzene est de symétrie D_{6h} !**



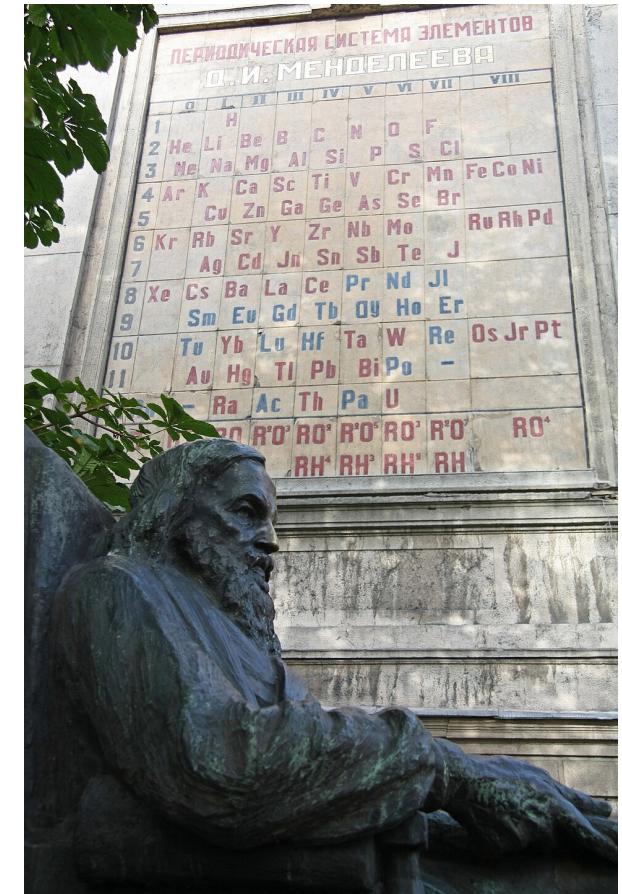
- Signification des « traits » dans les schémas de Kekulé ? Que sait-on de la liaison chimique en 1872 ?

- On connaît depuis peu la régularité des propriétés chimiques des éléments

→ Tableau de Mendeleiev (1869)



- On ne connaît toujours pas la structure des atomes



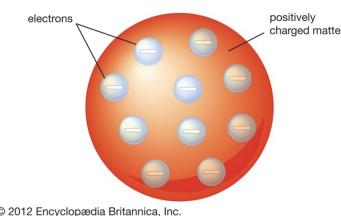
Naissance d'une théorie "classique" de la liaison chimique (1916)



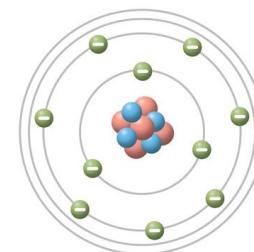
G.N. Lewis (1944)

L'électron entre en scène (1897)

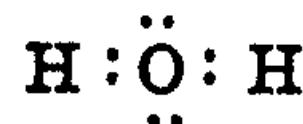
- **J.J. Thomson (1897)** : Découverte de l'électron
→ Premier modèle de l'atome « Plum pudding »



- Modèles atomiques de Bohr (1909), Rutherford (1912)
→ Existence d'un noyau, électrons sur des orbites



- **G.N. Lewis (1916)** : Modèle de la paire d'électrons et règle de l'octet



Le modèle de Lewis (1916)

- Issu d'observations expérimentales :
 - La plupart des composés stables ont un nombre pair d'électrons
 - Valence (nombre de liaisons) maximale de 4
- La liaison covalente : partage d'une paire d'électrons entre deux atomes.
- Règle de l'octet : les atomes se combinent de telle sorte à avoir 8 électrons dans leur couche de valence

Article : « L'atome et la molécule » dans *The Journal of the American Chemical Society* (1916)

[CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.]

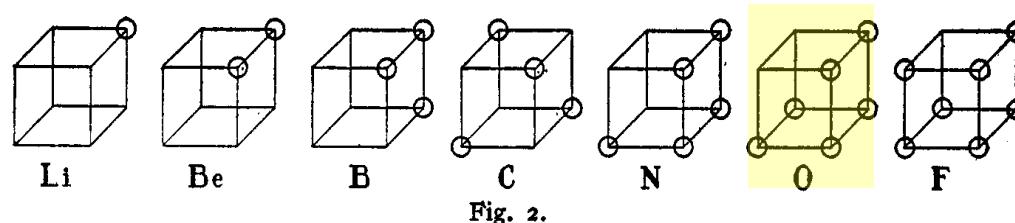
THE ATOM AND THE MOLECULE.

By GILBERT N. LEWIS.

Received January 26, 1916.

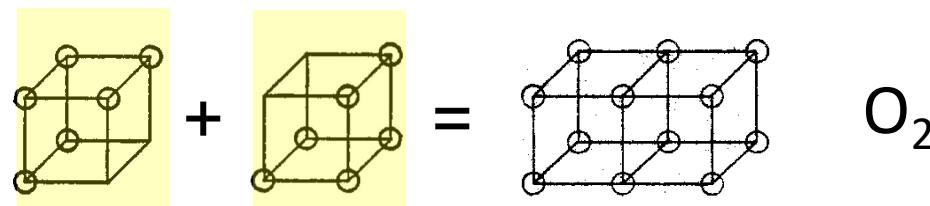
Le modèle de Lewis (1916)

- L'atome « cubique » : les électrons sont disposés aux sommets d'un cube

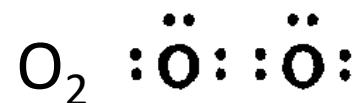


The Cubical Atom.

- Pour former des liaisons : on assemble les cubes en partageant les arêtes

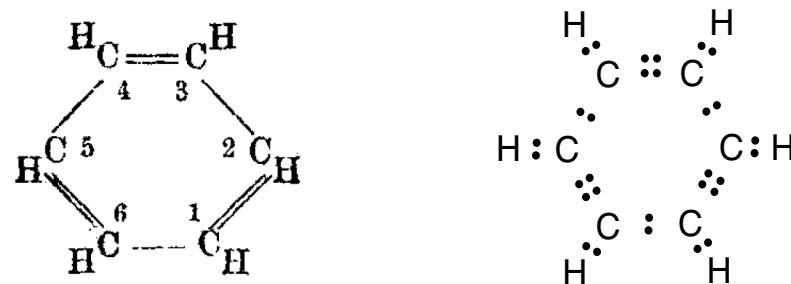


- Notation simplifiée d'une paire d'électrons : " ; "



L'impasse et la nécessité d'une nouvelle physique

On comprend mieux la nature des traits dans les schémas de Kelulé :



Mais... encore des questions non résolues :

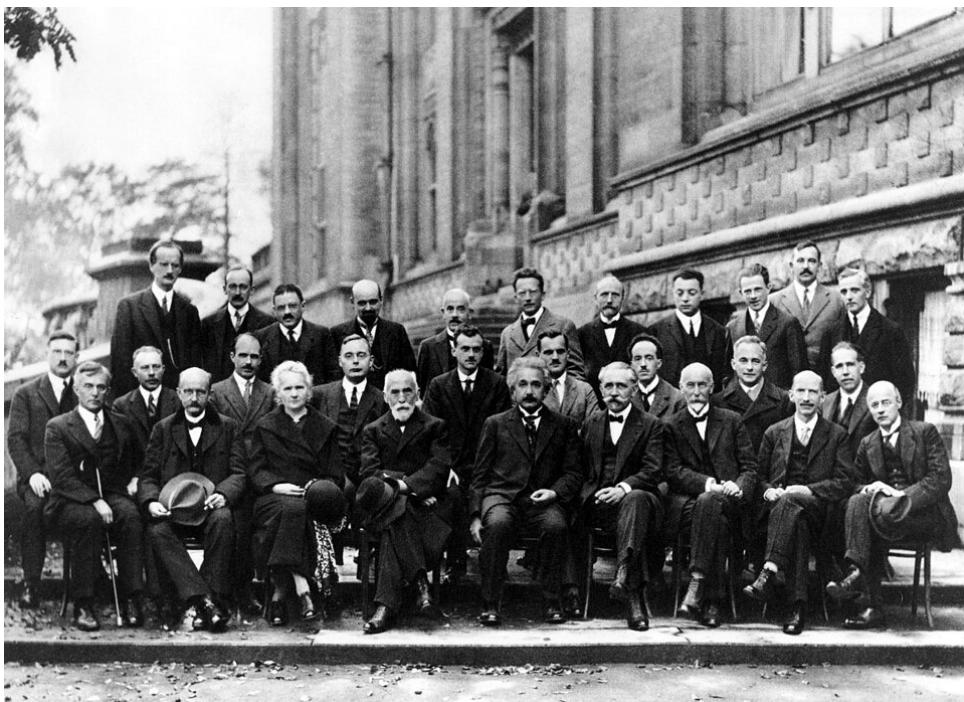
1. Pourquoi les électrons s'apparentent-ils malgré la répulsion coulombienne ?



2. Quelle est la source physique de la "stabilité" du benzène (aromaticité) ?

La réponse viendra de... la physique !

Emergence d'une nouvelle physique : la mécanique quantique (1901-1928)



Congrès Solvay
« Electrons et photons »
Bruxelles, 1927
(17 futurs prix Nobel)

Fondements de la mécanique quantique

- Comportement « étrange du monde microscopique » : **dualité onde-corpuscule** pour la **lumière** (Einstein, **1905**) comme pour la **matière** (de Broglie, **1923**)
- L'état d'un système physique est décrit par une **fonction d'onde** ψ , solution de l'**équation de Schrödinger** (**1926**) :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- **Principe de superposition** (Heisenberg, **1925**) :

si ψ_A et ψ_B sont les états accessibles du système, l'état réel est décrit par leur combinaison linéaire :

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

- A chaque **grandeur physique** A , on associe un **opérateur** \hat{A}
- Les résultats d'une **mesure** sont les **valeurs propres** a de \hat{A} : $\hat{A}\psi = a\psi$

Fondements de la mécanique quantique

- Les électrons sont **indiscernables**
- Les électrons ont un **spin** \uparrow ou \downarrow



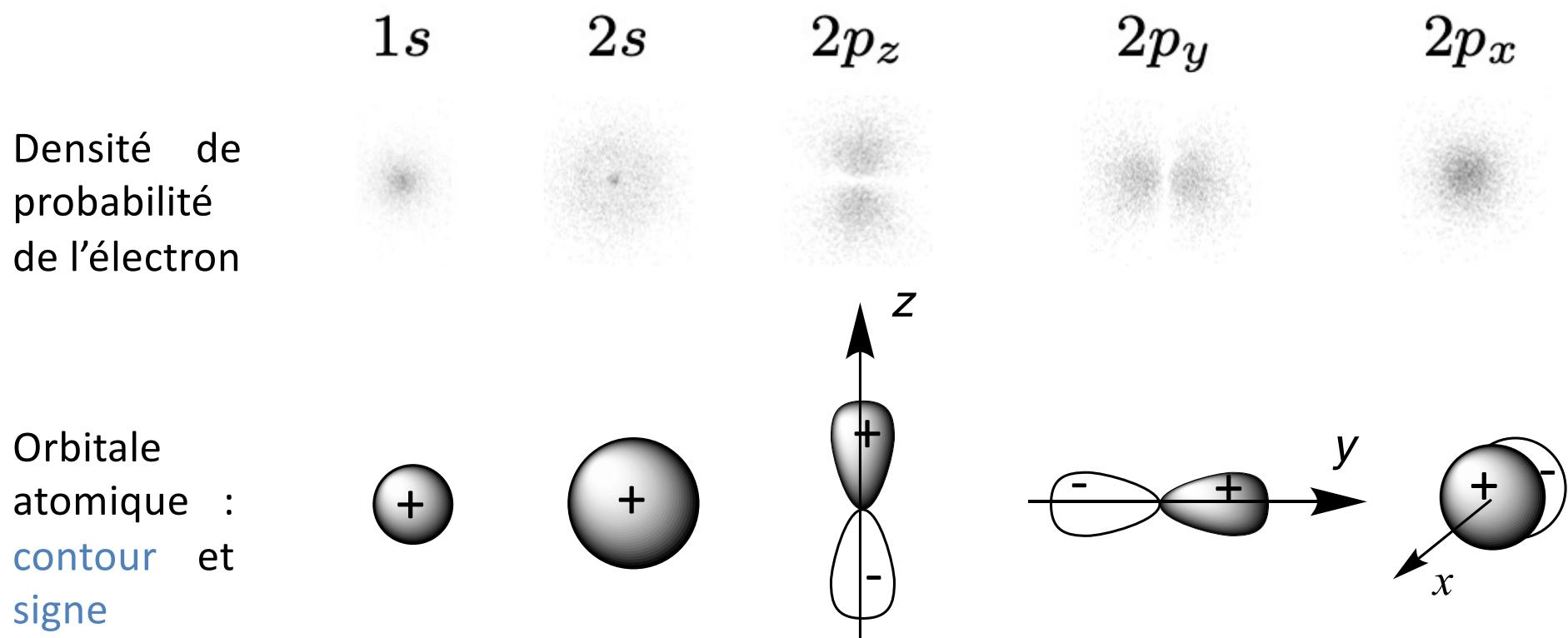
Tiré de J.L. Basdevant, J. Dalibard,
« Mécanique quantique »
Ed. Ecole Polytechnique, 2002, p.244

- **Principe de Pauli (1924) :**
deux électrons appariés doivent avoir des **spins opposés**

→ On remplace $:$ par $\uparrow \downarrow$

- Perte de la notion de trajectoire → **probabilité de présence**

Un nouvel objet pour décrire les électrons dans les atomes : l'orbitale atomique

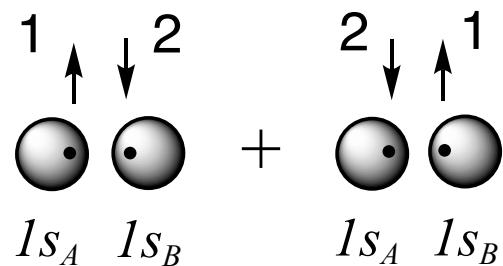


Naissance de la chimie quantique (1927)

- Première application de la théorie quantique à une molécule (H_2) :
→ le [modèle de Heitler-London \(1927\)](#)
- La fonction d'onde est la [superposition](#) de deux configurations :

A B
 $H : H$

devient



$$\psi_{HL} = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)$$

Lewis

Heitler-London

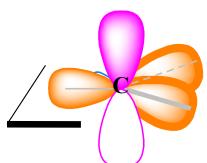
- **Conclusion :** La [liaison covalente](#) est la conséquence de l'[énergie d'échange](#).
→ Résout la contradiction apparente de la répulsion des électrons de la paire de Lewis

Les fondements de la théorie VB : Pauling (1930)

L. Pauling et J.C. Slater généralisent le modèle HL aux molécules polyatomiques :
→ théorie des liaisons de valence (*Valence Bond Theory*)

Trois concepts clés :

1. Hybridation des orbitales : équivalence des liaisons dans le molécules



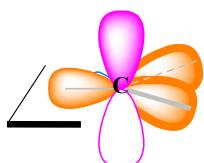
Hybrides sp^2
OA pure p_z

Les fondements de la théorie VB : Pauling (1930)

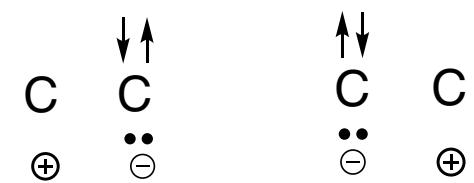
L. Pauling et J.C. Slater généralisent le modèle HL aux molécules polyatomiques :
→ théorie des liaisons de valence (Valence Bond Theory)

Trois concepts clés :

1. Hybridation des orbitales : équivalence des liaisons dans le molécules
2. Structures ioniques : quantification de la polarité des liaisons (échelle d'électronégativité)



Hybrides sp^2
OA pure p_z

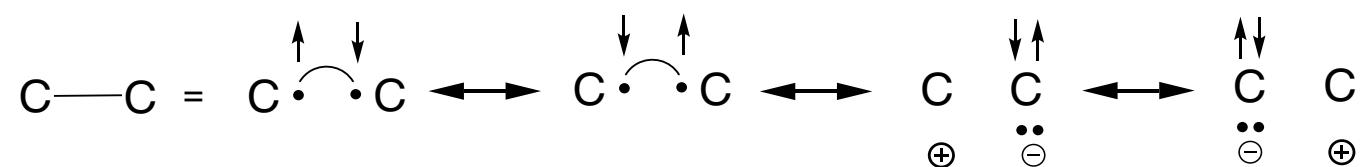


Les fondements de la théorie VB : Pauling (1930)

L. Pauling et J.C. Slater généralisent le modèle HL aux molécules polyatomiques :
→ théorie des liaisons de valence (Valence Bond Theory)

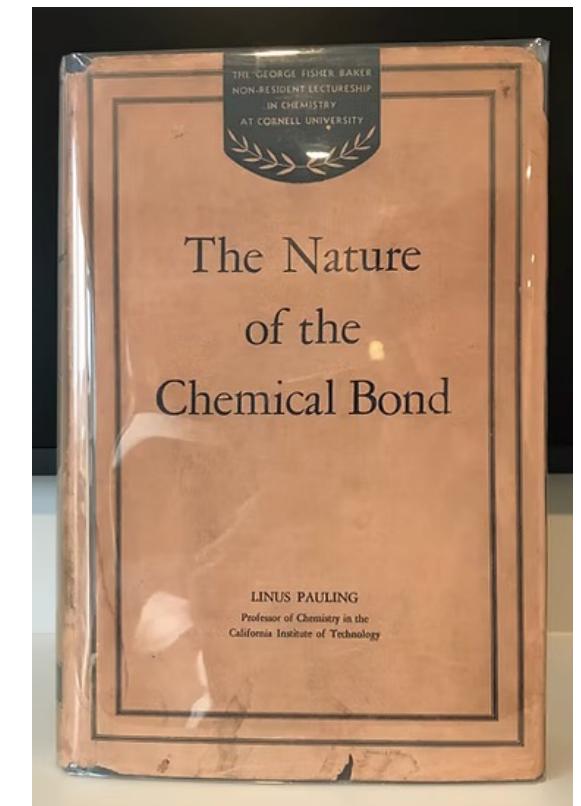
Trois concepts clés :

1. Hybridation des orbitales : équivalence des liaisons dans le molécules
2. Structures ioniques : quantification de la polarité des liaisons (échelle d'électronégativité)
3. Résonance : stabilisation fondamentale issue de l'échange entre électrons, que Pauling généralise au concept de résonance entre structures chimiques



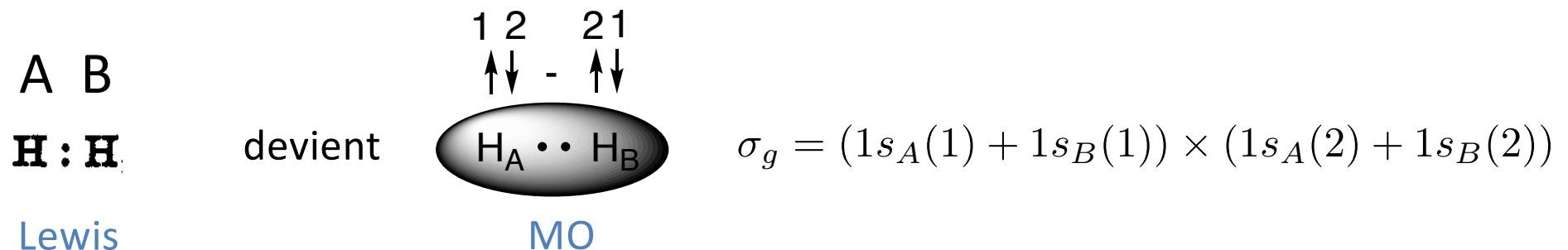
Les fondements de la théorie VB : Pauling (1930)

- L. Pauling, un chimiste qui applique des concepts de mécanique quantique pour comprendre la liaison chimique.
- « La nature de la liaison chimique » : 5 articles entre 1931 et 1933 et un livre en 1939 (600 pages), la « bible » pour des générations de chimistes !
- Théorie extrêmement féconde (explicative et prédictive) : liaisons covalentes, partiellement ioniques, liaisons à 1 et 3 électrons, énergies des liaisons, structures des cristaux, liaisons métalliques...
- S'appuie sur beaucoup de données de thermochimie
- Une vision localisée de la liaison qui parle aux chimistes



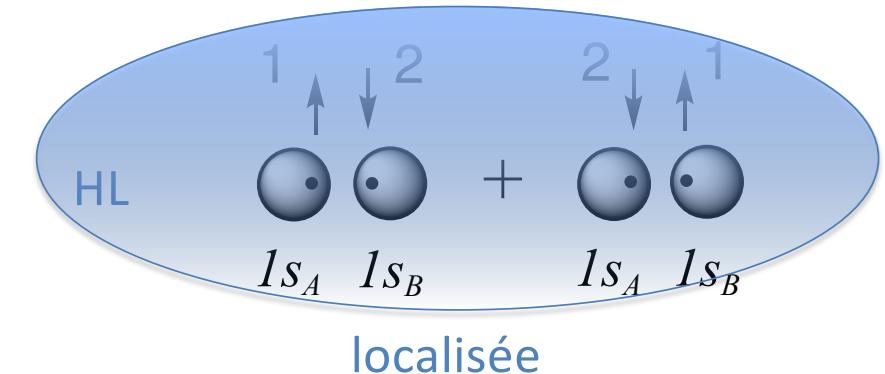
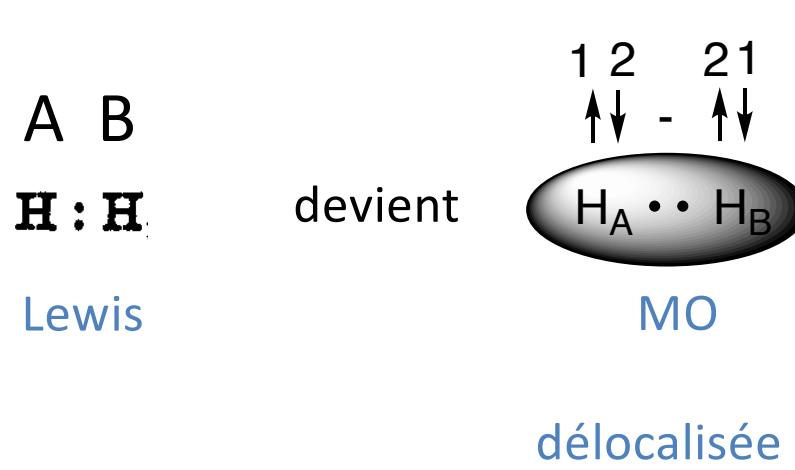
Une approche alternative à la théorie VB : la théorie des orbitales moléculaires (MO)

- R. Mulliken et F. Hund (1928 – 1932) introduisent la théorie des **Orbitales Moléculaires** (Molecular Orbitals, MO).
- Une **orbitale moléculaire** = **combinaison linéaire d'orbitales atomiques**
- Retour sur la molécule H_2 : les deux électrons sont décrits par une fonction **délocalisée** σ_g sur les deux atomes



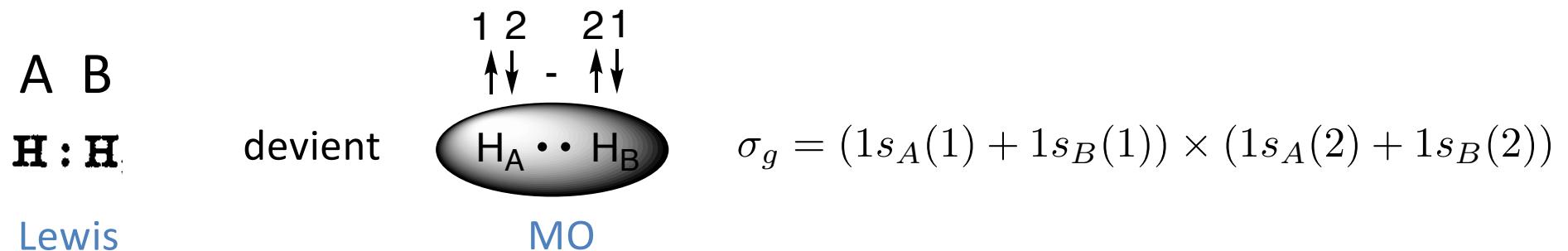
Une approche alternative à la théorie VB : la théorie des orbitales moléculaires (MO)

- R. Mulliken et F. Hund (1928 – 1932) introduisent la théorie des Orbitales Moléculaires (Molecular Orbitals, MO).
 - Une orbitale moléculaire = combinaison linéaire d'orbitales atomiques
 - Retour sur la molécule H_2 : les deux électrons sont décrits par une fonction délocalisée σ_g sur les deux atomes



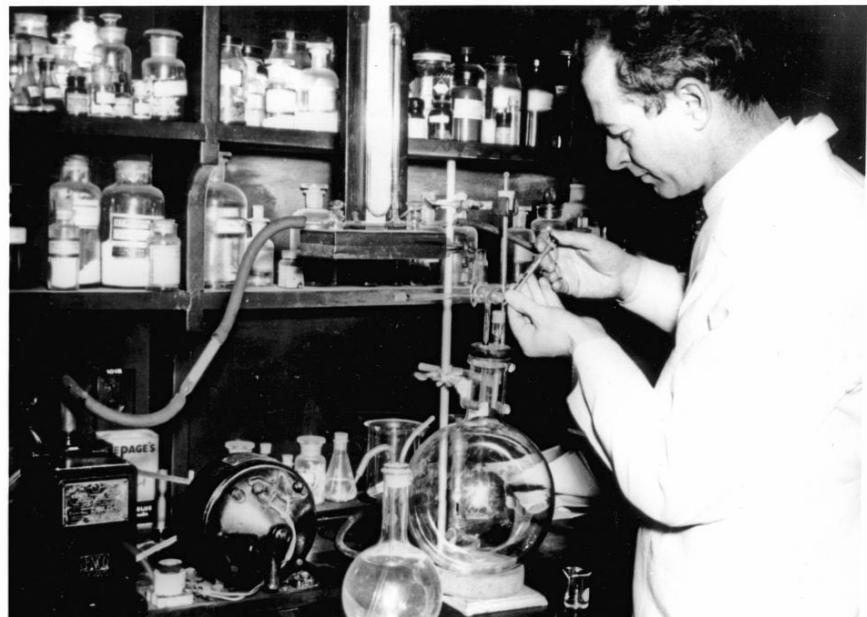
Une approche alternative à la théorie VB : la théorie des orbitales moléculaires (MO)

- R. Mulliken et F. Hund (1928 – 1932) introduisent la théorie des **Orbitales Moléculaires** (Molecular Orbitals, MO).
- Une **orbitale moléculaire** = **combinaison linéaire d'orbitales atomiques**
- Retour sur la molécule H_2 : les deux électrons sont décrits par une fonction **délocalisée** σ_g sur les deux atomes



- Hückel s'en empare et s'attaque au benzène : « Far too hard a nut to crack »

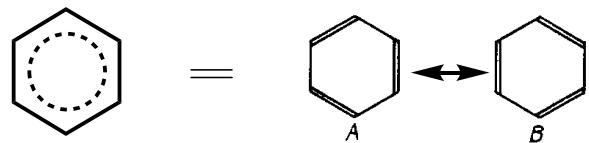
Le benzène et l'approche de Pauling : énergie de résonance (1933)



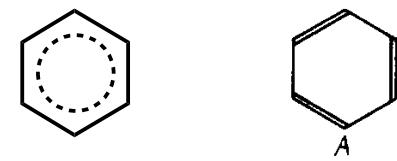
L. Pauling (1901 – 1994)
Prix Nobel de chimie (1954)

Energie de résonance : une première définition de l'aromaticité ?

- Généralisation : résonance dans la liaison -> la résonance entre **structures**
- Molécule : **superposition quantique** de toutes ses **structures limites** valides (formes **mésomères** ou formes **canoniques**).
- La structure réelle (**hybride de résonance**) est **plus stable** que n'importe quelle structure limite.
- Pauling propose une première **définition quantitative de l'aromaticité** à l'aide de **l'énergie de résonance (ER)** = stabilisation supplémentaire par rapport à une seule structure de Kekulé



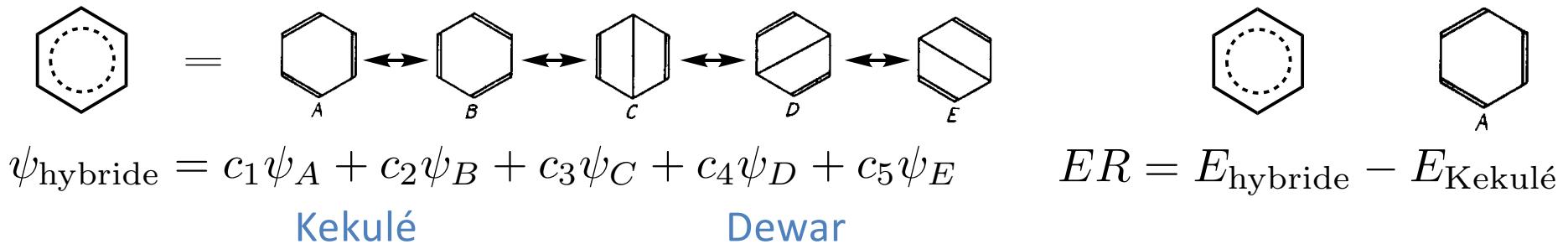
$$\psi_{\text{hybride}} = c_1(\psi_A + \psi_B)$$



$$ER = E_{\text{hybride}} - E_{\text{Kekulé}}$$

Energie de résonance : une première définition de l'aromaticité ?

- Généralisation : résonance dans la liaison -> la résonance entre structures
 - Molécule : superposition quantique de toutes ses structures limites valides (formes mésomères ou formes canoniques).
 - La structure réelle (hybride de résonance) est plus stable que n'importe quelle structure limite.
 - Pauling propose une première définition quantitative de l'aromaticité à l'aide de l'énergie de résonance (ER) = stabilisation supplémentaire par rapport à une seule structure de Kekulé



Energie de résonance : une première définition de l'aromaticité ?

- L'inclusion des deux formes de Kekulé (A,B) suffit à expliquer 80% de la stabilisation. Les formes de Dewar (C, D, E) expliquent les 20% restants.

$$\begin{vmatrix} (Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 \\ \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & (Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & (Q-W) & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & (Q-W) & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{2}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & \frac{1}{4}(Q-W)+3\alpha/2 & (Q-W) \end{vmatrix} = 0.$$

TABLE 1.

	Total energy	Resonance energy	$a : b$
Single Kekulé structure	$Q+1.5\alpha$	0	
Resonance between two Kekulé structures	$Q+2.4\alpha$	0.9α	1 : 0
Resonance among all five structures	$Q+2.6055\alpha$	1.1055α	1 : 0.4341

$$ER = Q + 2.4\alpha - (Q + 1.5\alpha) = 0.9\alpha$$

Deux paramètres :
 α : intégrale d'échange
 Q : intégrale coulombienne

Calcul VB

Energie de résonance : une première définition de l'aromaticité ?

- L'inclusion des deux formes de Kekulé (A,B) suffit à expliquer 80% de la stabilisation. Les formes de Dewar (C, D, E) expliquent les 20% restants.
- Expérimentalement : il utilise la chaleur de formation du benzène (E) et la compare à la somme (E') des énergies de liaison de 6 liaisons C-H+3 liaisons C-C+3 liaisons C=C : la différence est l'énergie de résonance ($1.62 \text{ eV} = 37.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$)

TABLE I.

	Total energy	Resonance energy	a : b
Single Kekulé structure	$Q + 1.5\alpha$	0	
Resonance between two Kekulé structures	$Q + 2.4\alpha$	0.9α	1 : 0
Resonance among all five structures	$Q + 2.6055\alpha$	1.1055α	1 : 0.4341

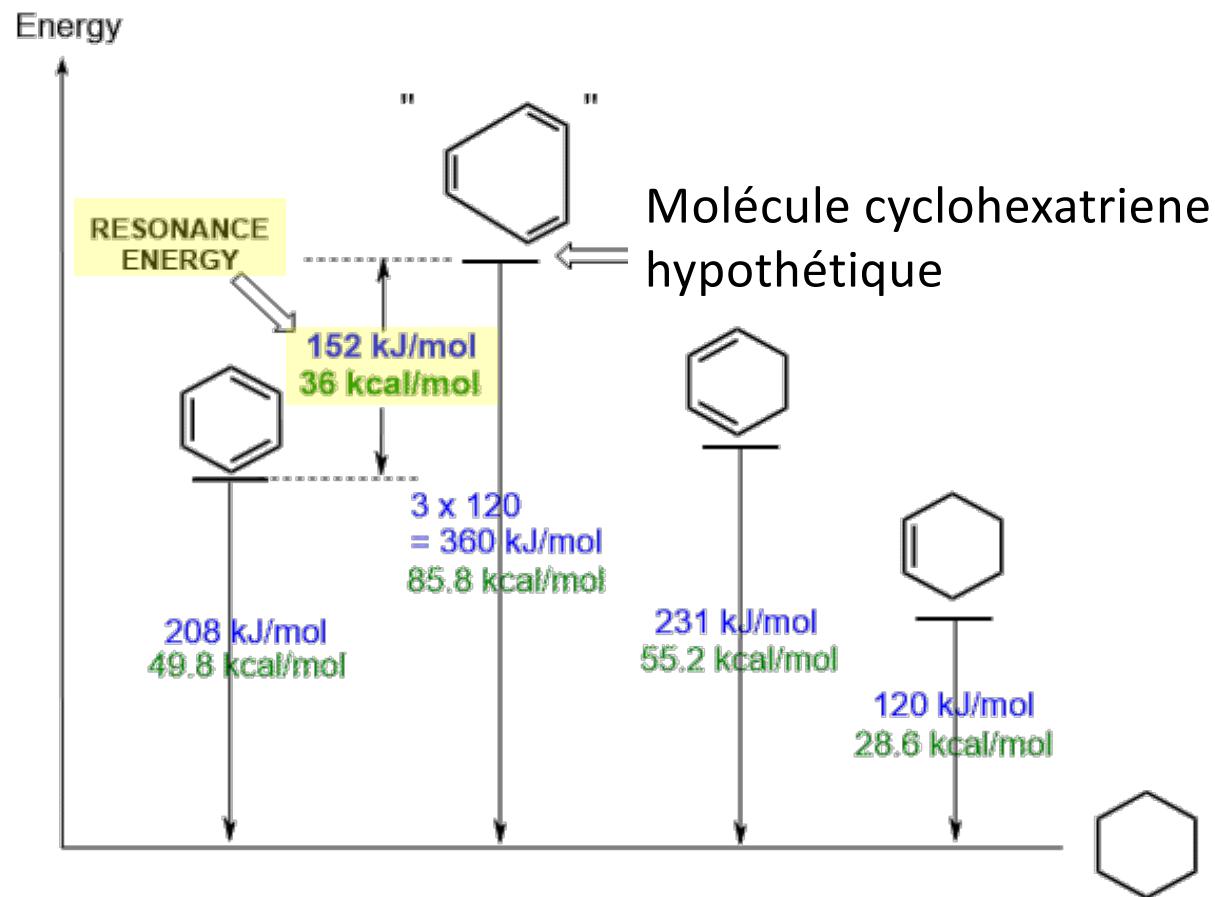
Calcul VB

TABLE II. Benzene and benzene derivatives.

Compound	Formula	E	E'	Resonance energy
Benzene	C ₆ H ₆	58.20	56.58	1.62 v.e.
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	70.58	68.88	1.70
Ethylbenzene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	82.90	81.18	1.72
Propylbenzene	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	95.27	93.48	1.79

Données expérimentales

Energie de résonance : une première définition de l'aromaticité ?



On obtient un résultat très similaire à partir des enthalpies d'hydrogénéation !

Le benzène et l'approche de Hückel : énergie de délocalisation et règle $4n + 2$ (1931)



E. Hückel
(1896 – 1980)

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration
des Benzols und verwandter Verbindungen^{1).}

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

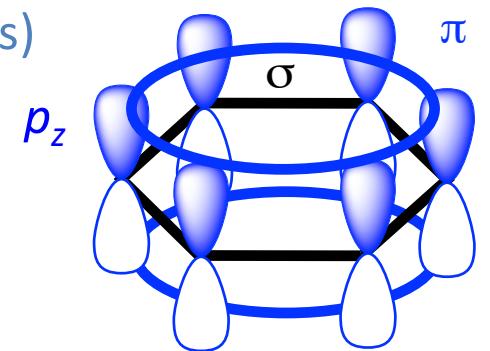
Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

« Contributions théoriques au problème du benzène
I. La configuration électronique du benzène et des composés
apparentés », *Zeitschrift für Physik* 70 (1931) 204

83 pages !

La théorie simplifiée d'Erich Hückel (HMO, 1931)

- Cadre général : systèmes conjugués (simples et doubles liaisons)
- Approximation majeure : la séparation $\sigma - \pi$
 - Les électrons σ forment un squelette statique.
 - Seuls les électrons π sont considérés via les orbitales p_z .
- Modèle très simple à deux paramètres α et $\beta (<0)$:
 - α (intégrale coulombienne) : énergie de l'électron sur un atome C isolé
 - β (intégrale de résonance) : énergie d'interaction entre deux atomes C voisins
- Ce modèle simple permet de résoudre les niveaux d'énergie du benzène à la main (!)
- Les électrons π sont intrinsèquement délocalisés



Nouvelle(s) définition(s) de l'aromaticité ?

- Energie de délocalisation (ED) : $ED = E_{\pi \text{ délocalisé}} - E_{\pi \text{ doubles liaisons}}$

$$E_{\pi \parallel} = 2\alpha + 2\beta$$



- ED pour le benzène : $ED = (6\alpha + 8\beta) - 3 \times (2\alpha + 2\beta) = 2\beta$
- L'aromaticité est la stabilité 2β , qui résulte de la délocalisation au sein du cycle
- Energie de délocalisation : l'équivalent en MO de l'énergie de résonance en VB

Nouvelle(s) définition(s) de l'aromaticité ?

- Energie de délocalisation (ED) : $ED = E_{\pi \text{ délocalisé}} - E_{\pi \text{ doubles liaisons}}$

$$E_{\pi \parallel} = 2\alpha + 2\beta$$



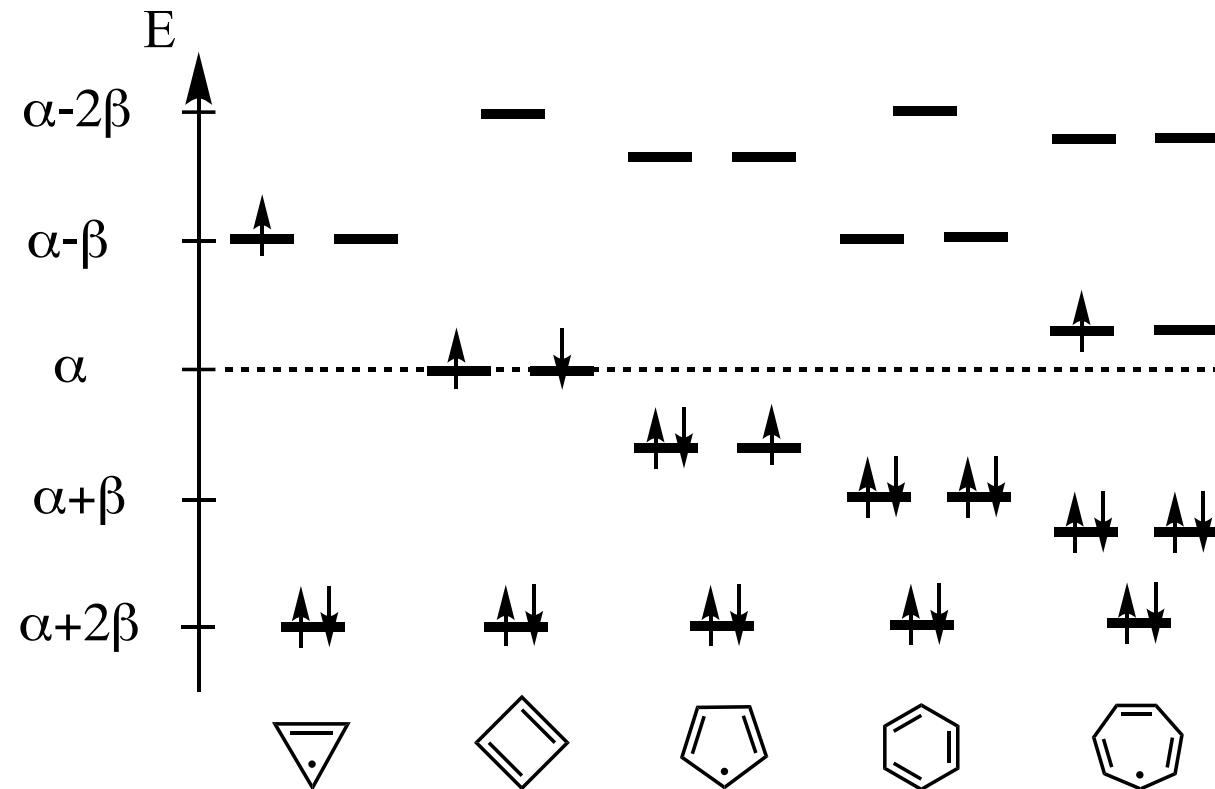
- ED pour le benzène : $ED = (6\alpha + 8\beta) - 3 \times (2\alpha + 2\beta) = 2\beta$
- L'aromaticité est la stabilité 2β qui résulte de la délocalisation au sein du cycle
- Energie de délocalisation : l'équivalent en MO de l'énergie de résonance en VB
- Conséquence de cette théorie : règle d'aromaticité

$4n + 2$ électrons $\pi \rightarrow$ aromatique (couches fermées, stable, $ED < 0$)

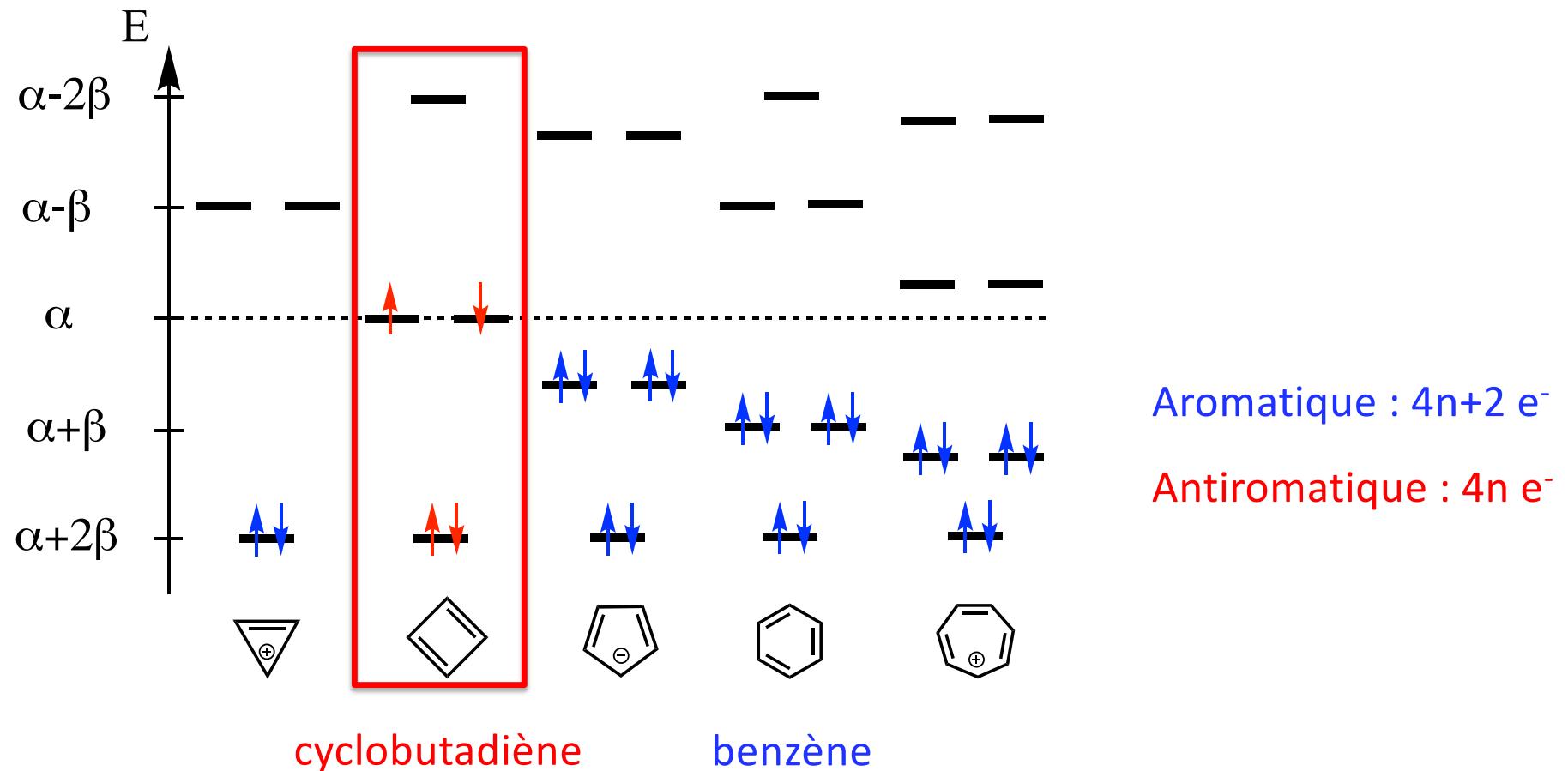
$4n$ électrons $\pi \rightarrow$ anti-aromatique (couches ouvertes, instable, $ED \geq 0$)

- Pouvoir prédictif de la règle $4n+2$: synthèse ultérieure de $C_8H_8^{2-}$, $C_5H_5^-$, $C_3H_3^+$, $C_7H_7^+$

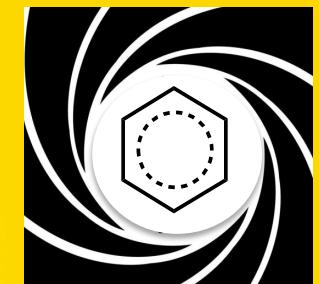
Nouvelle(s) définition(s) de l'aromaticité ?



Nouvelle(s) définition(s) de l'aromaticité ?



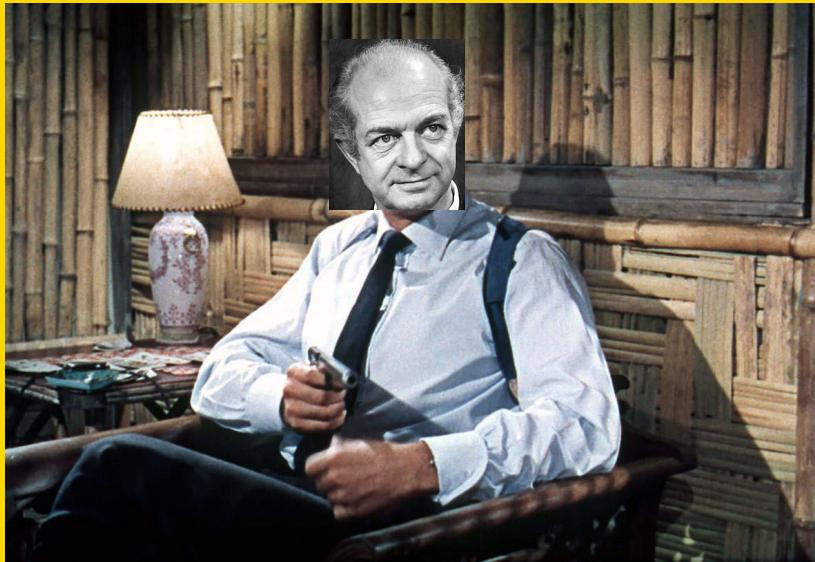
VB – MO : une rivalité qui inspire le cinéma (1962)



BOND

CONTRE

**DR.
MO**



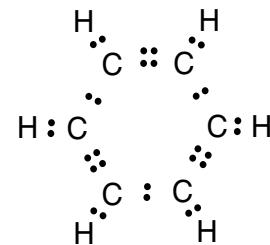
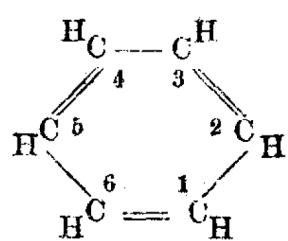
My name is BOND, Valence BOND



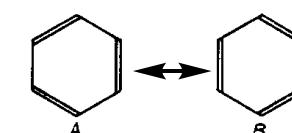
E. Hückel, alias Dr. MO

L'aromaticité du benzène : fin de l'histoire ?

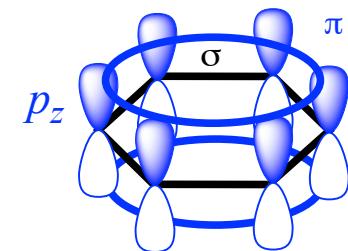
- De Kekulé à Pauling/Hückel : des dessins et des calculs... à la main !



=



A



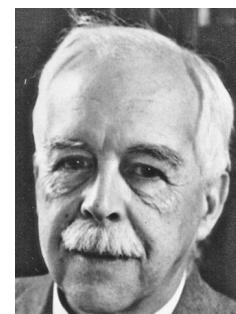
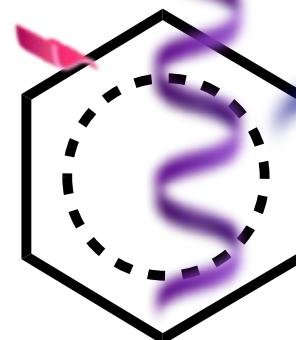
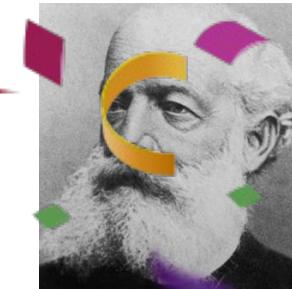
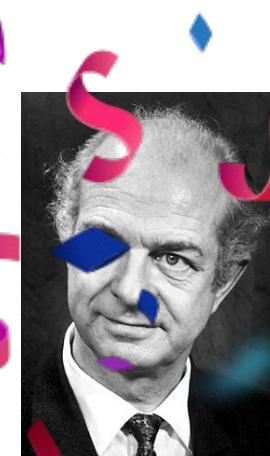
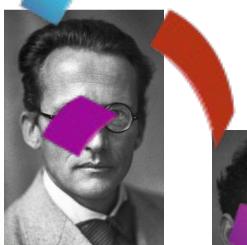
- Naissance de la **chimie computationnelle** : J.Pople et W. Kohn (1960-1970)
→ Résolution des équations sans les approximations simplificatrices.
- Méthodes ab initio, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
- **Chimie quantique moderne** : de nouveaux outils pour caractériser/redéfinir l'aromaticité

L'aromaticité du benzène : fin de l'histoire ?

L'histoire de l'aromaticité du benzène : une histoire emblématique de la **démarche scientifique**

- Observations expérimentales : héritage du XIXeme siècle
- Elaboration de modèles et théories : Lewis (paires d' e^-), Pauling (VB), Hückel (MO)
- Pouvoir **explicatif** vs **prédictif**, **qualitatif** vs **quantitatif** des théories
- Confrontation de « points de vue » **alternatifs** mais **complémentaires** et finalement équivalents... : hybridation, énergie de résonance, délocalisation, $4n+2$
- Une histoire non linéaire, accumulation et synthèse de travaux antérieurs
- Une histoire **transdisciplinaire** : expérimentateurs et théoriciens, chimistes et physiciens

Joyeux anniversaire Benzène !!!



Sur les épaules des géants...