

LC.2 Liaison Covalente

Lucie

Élément imposé – Comparaison de la théorie de la liaison de valence et des orbitales moléculaires

Niveau : L3

Pré-requis :

- Théorie orbitale (L2)
- Théorie de la liaison de valence (L3)
- Notions de chimie quantique (hamiltonien, notations, fonctions d'onde) (L3)

Difficultés :

- Distinguer les 2 théories
- Maitriser les outils de la mécanique quantique

Activité :

- TD/TP : calcul d'énergie de molécules simples
- TP découverte de Gaussian

Biblio :

- Introduction à la chimie quantique (Hilberty)
- Chimie³ (Burrous)

Plan proposé

1	Théorie des orbitales moléculaires	2
2	Théorie de la liaison de valence	2
3	Comparaison des théories	2

Intro pédagogique

Avant cette leçon : calcul quantique

Evaluation diagnostique pour vérifier la théorie et les outils de la mécanique quantique (Wooclap)

Aller lentement sur les calculs

Objectif : savoir quand utiliser chaque outil

Leçon

Intro

Théorie de la liaison de valence Pauling (orateur performant), puis remplacée par la théorie des orbitales moléculaires développée par Mulliken

Calcul de H₂

1 Théorie des orbitales moléculaires

Paires électroniques délocalisées sur toute la molécule

$\Psi = \Phi \times \alpha$ (spin up) ou $\Psi = \Phi \times \beta$ (spin down)

Mais on notera $\Psi = \Phi$ (spin up) ou $\Psi = \bar{\Phi}$ (spin down)

Hamiltonien électronique : contribution cinétique, attraction noyau-électron et répulsion électrons électrons

$$H^{el} = \sum -1/2\nabla^2 - \sum_k Z_k/R_{ik} + \sum_{i<j} 1/r_{ij}$$

$$H^{el} = h_i + \sum_{i<j} 1/r_{ij}$$

Solution produit de Hartree : $\Psi = \Phi\bar{\Phi}$

Donc $\Psi = 1/\sqrt{2}|| = |\Phi(1)\bar{\Phi}(2)|$

E_i énergie propre de Φ_i

... (à recopier)...

$E_{tot} = E^{el} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$ Chimiste matheux calculent en faisant varier la distance par ex

2 Théorie de la liaison de valence

Heitler et London

Une paire électronique est localisée. H_A - H_B possède une fonction Φ_A et une fonction Φ_B

$$\Psi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} (|\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A|)$$

$$H^{el} = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

$$E_{HL} = \langle \Psi_{HL} | H^{el} | \Psi_{HL} \rangle$$

Termes diagonaux : $\langle |\Phi_A\bar{\Phi}_B| | H^{el} | |\Phi_A\bar{\Phi}_B| \rangle = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab}$

Termes non diagonaux :

$$\langle |\Phi_A\bar{\Phi}_B| | H^{el} | |\Phi_B\bar{\Phi}_A| \rangle = 2h_{ab}S + K_{ab}$$

Spin des orbitales responsables de la liaison

3 Comparaison des théories

Construction de H₂ $\sigma_g = \Phi_A + \Phi_B$ et $\sigma_u = \Phi_A - \Phi_B$

$$\Psi_{HF} = |\sigma_g\bar{\sigma}_g| = |(\Phi_A + \Phi_B)(\bar{\Phi}_A + \bar{\Phi}_B)| = |\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A| + |\Phi_A\bar{\Phi}_A| + |\Phi_B\bar{\Phi}_B|$$

$|\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A|$ terme covalent : 50% (électrons partagés)

$|\Phi_A \overline{\Phi_A}| + |\Phi_B \overline{\Phi_B}|$ terme ionique : 50%
Liaison covalente ou ionique ? 80% covalent

Quand utiliser laquelle ?

- OM : délocalisation nécessaire
 - grosses molécules
 - aromaticité
- Liaison de valence : localisé
 - Mécanisme

Conclusion

Permettent toutes les 2 retrouver les énergies que l'on souhaite : les 2 sont liés, amènent à une description différente

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Liaison covalente ?</i>	Liaison où les électrons sont partagés
<i>Historiquement, premier modèle de la liaison covalente ?</i>	Lewis
<i>Lewis ?</i>	Théorie de la liaison de valence
<i>Modèle de Lewis</i>	Structures mésomères
<i>Méthane traité ?</i>	Calculs compliqués
<i>Modèle de Lewis de O₂</i>	Combien de célibataires combien de doublet
<i>Hybridation ?</i>	
<i>Dans la théorie de lv comment sont CH₄</i>	toutes eq
<i>Dans la théorie orbitale comment sont CH₄</i>	1 +3
<i>Dans la réalité comment on sait ?</i>	Ionisation, Koopmans donne l'énergie nécessaire pour arracher l'électron. On envoie photon énergie connu et on mesure l'énergie cinétique dans un champ magnétique ; Et on fait la différence
<i>Principe de déviation en chimie ?</i>	Spectro de masse
<i>Électron de valence arrachés</i>	UV

<i>Vraie fonction d'onde ?</i>	calcul compliqué en théorie de perturbation pour avoir hamiltonien complet
<i>Exemples de molécules simples qui montrent la différence</i>	O ₂ paramagnétique
<i>Dia et paramagnétique</i>	e- célib
<i>Nouvelle molécule particulière</i>	graphène = 1 feuillet de graphite très diamagnétique
<i>Toutes les molécules sont diamagnétiques ?</i>	
<i>théorème de Koopmann ?</i>	
<i>Qu'est ce qu'on approxime toujours sur la théorie des orbitales moléculaires et ionisation</i>	2nergie des orbitales dépend de la présence d'électrons
<i>Exemple de méca pas idéal pour Lewis donc orbitaire ?</i>	Diels-Alder
<i>TP ? Base de données ?</i>	Orbimol, gaussian
<i>Avogadro comment ?</i>	Champ de force, calculs électrostatiques
<i>Utiliser un champ de force plutot qu'un autre</i>	

Debrief

Que calculatoire dommage...

Théorie de la liaison de valence permet de théoriser Lewis. On commence par Lewis, règle de l'octet (localisé). Exemple de CH₄ bien !! Justification de tétravalent compliqué, mais 4 orbitales sp³ marche

Montrer des diagrammes orbitaires (orbimol)

Une orbitale correspond rarement à un doublet

HF bon choix aussi, orbitale = doublet, 2 non liantes dégénérées mais une non liante non dégénérée

Notion importante : localisé ou délocalisé

Mésomérie = petit + à Lewis, transition vers les OM

Modèle ni vrai ni faux : permet de décrire. **Notion de modèle en difficulté**

Avogadro champ de force : HF marche pour tout. Autre champ de force MMFF94 ne marche que pour les molécules organiques mais plus précis

Gimp

Toutes les molécules sont diamagnétiques : repoussées par les zones de champ fort (champ inhomogène). Paramagnétique = inverse

Graphène extrêmement diamagnétique

Calcul de l'indice de Liaison

B₂H₆ impossible en lewis mais ok en orbitaire CH₅⁺ idem

L. *Titre*

Ethene plan en Lewis impossible, hybridation possible

Théorie de la liaison de valence : hybridation

Expérience pour énergie des orbitales : spectres photoélectroniques

Conclusion : ouverture sur la réactivité

Plan : Lewis puis Liaison de valence (recouvrement d'orbitales pour faire des liaisons localisées) puis orbitales moléculaires (tout est délocalisé)