

## Compte-rendu

LC2

### Liaison covalente

**élément imposé : comparaison des théories de la liaison de valence et des orbitales moléculaires**

**vendredi 7 janvier 2022**

**Correcteur : PROST Sébastien**

La leçon a duré 38 min 30 sur un rythme normal.

Le niveau choisi est L3.

Plan proposé :

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

L'introduction pédagogique a duré 3 min 30 ce qui est un peu court. Un TP découverte de Gaussian est proposé, mais il faudrait être plus explicite et préciser réellement ce qui pourrait être fait lors de ce TP. Idem, on propose de mener des « calculs » en TD, là encore, on attend des exemples concrets.

D'une manière générale, il faut un plan plus détaillé, en sous parties, cela permet de structurer davantage la leçon.

La leçon a été abordée d'un point de vue très théorique sur l'explication des deux théories. Au final, une seule molécule a été abordée,  $H_2$  et l'élément de comparaison s'est limité à l'évolution de l'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.

J'aborderais plutôt la leçon de manière plus pragmatique en comparant la description de molécules selon les deux théories et en les confrontant à des résultats expérimentaux.

Le titre reste « la liaison covalente », il faut définir ce terme et commencer par exposer le modèle (on évitera ici le terme théorie) de Lewis. Au final, il me semble qu'il faut confronter modèle de Lewis / théorie de la liaison de valence / théorie des orbitales moléculaires sur plusieurs molécules. Il est intéressant d'insister sur l'aspect historique comme cela a été fait, mais il faut évoquer Lewis.

La grande différence entre les deux théories est bien exprimée et rappelée plusieurs fois : la liaison de valence considère les électrons localisés (mais éventuellement avec plusieurs formes afin d'envisager un hybride de résonance), la théorie des orbitales moléculaires les considère délocalisés sur l'ensemble de la molécule.

Je pense donc qu'il faut développer le modèle de Lewis, complété par la résonance et l'écriture de formes mésomères. Il faut s'appuyer sur des exemples simples que l'on confronte à des résultats expérimentaux (par exemple,  $O_3$  et longueur de liaison, énergie de liaison).

Pour la théorie de la liaison de valence, je m'attendais à un développement de l'hybridation ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ). Pour la théorie des orbitales moléculaires, je m'attendais à voir des diagrammes d'OM.

Pour votre « culture », il est intéressant de voir comment ces deux théories sont abordées dans l'enseignement supérieur français. La théorie de la liaison de valence avec l'hybridation est abandonnée en 1994 en CPGE. Le poids de la théorie des OM n'a cessé de croître depuis et s'est stabilisé depuis la réforme de 2013 (méthode des fragments, base de données par les OM de molécules organiques et des complexes). En prépa médecine, la description des molécules est toujours vue selon la théorie de la liaison de valence. A l'Université, c'est très divers.

La théorie de la liaison de valence est proche du modèle de Lewis puisqu'elle considère les électrons localisés. Voilà pourquoi elle est privilégiée comme description quantique de la liaison pour l'enseignement de la chimie à des étudiants qui ne seront pas au final des chimistes.

Voici quelques molécules qui peuvent être étudiées et servir de fil conducteur :

CH<sub>4</sub> : comment expliquer la tétravalence de C ; modèle de Lewis de C pose problème ; hybridation sp<sup>3</sup> donne 4 liaisons équivalentes ; diagramme OM donne 4 OM non équivalentes (3+1) ; confrontation au spectre photoélectronique qui valide la théorie des OM.

O<sub>2</sub> : interprétation du paramagnétisme (uniquement avec théorie des OM)

Ensuite, il y a d'autres cas intéressants : B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>5</sub><sup>+</sup> qui mettent en avant la théorie des OM.

Pour un travail en TP, l'utilisation de la base de données Orbimol peut être faite (résultats de calculs Gaussian).

Pour faire des calculs d'OM, la combinaison Avogadro+Jimp2 est possible (logiciels libres), ou Gaussian ou encore ChemDraw. Il y a aussi des sites qui proposent de faire les calculs en direct sur n'importe quelle molécule (<https://www.webmo.net/demo/index.html>).

Un point important qui a été soulevé, mais sur lequel il faut insister comme difficulté potentielle des étudiants, est la notion de modèle. Il est intéressant de montrer qu'un modèle peut être plus ou moins complexe, et qu'il peut être mis en défaut dans certains cas sans pour autant devoir être délaissé s'il est utile dans d'autres domaines.

En conclusion, l'ouverture sur la réactivité des molécules est intéressante. L'écriture des mécanismes utilise un modèle avec des électrons localisés (liaison de valence), il est alors possible d'introduire les réactions de Diels-Alder pour montrer que dans ce cas le symbolisme des flèches courbes n'est pas vraiment adapté (passage aux OM).

Il est aussi possible d'ouvrir sur la description de la liaison au sein des complexes de métaux de transition. La théorie de la liaison de valence reste capable de prédire les propriétés magnétiques mais incapable d'interpréter les propriétés optiques contrairement à la théorie des OM.