

LC2 : Liaison covalente. EI : Comparaison des théories de la liaison de valence et des orbitales moléculaires

Lucie Marpaux

15 décembre 2021

1 Introduction Pédagogique

1.1 Biblio

Cours de Martin : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitalaire-L3.pdf> Chimie3 Burrow Introduction à la chimie quantique - Philippe Hiberty R.Hoffmann, S. Shaik et P.C. Hiberty, "A conversation on VB vs MO theory : A never-ending Rivalry?" Voir pour l'hybridation : Rabasso P26

1.2 Niveau

L3

1.3 Pré-requis

- Théorie orbitalaire - Théorie de la liaison de valence - Notions de chimie quantique (notations, hamiltoniens,...)

1.4 TD/ TP

-Calculs d'énergies de molécules simples (LiH (P183 Burrow) pour valence et Be₂ pour OM (P153 Burrow)) -TP sur ordinateur, utilisation de Gaussian (découverte)

1.5 Difficulté

Distinguer les deux théories Maitriser les outils de la mécanique quantique

2 Objectif

Objectif : Comprendre la différence entre les deux modèles et quand utilisé chacun (leurs limites).

3 Introduction

Objectif : Comprendre la différence entre les deux modèles et quand utilisé chacun (leurs limites). Fil directeur : Molécule de H₂

Au 20 ieme siècle, deux théories voit le jour : La théorie de la liaison de valence et celle des orbitales moléculaires. Au départ, portée par Pauling, la théorie de la liaison de valence était la plus utilisée. Elle a permis le premier calcul quantique de l'énergie de H₂. Puis elle a laissé peu à peu la place à celle des orbitales moléculaires. développée par Mulliken.

4 Modèle des orbitales moléculaires

4.1 Modèle

La théorie des orbitales moléculaires voit chaque paire électronique comme delocalisée sur toute la molécule.

4.2 Diagramme d'OM de H2

Vous avez vu dans un cours précédent que les orbitales sont des produits d'une fonction spatiale noté ϕ et d'une fonction de spin notée α ou β . Dans ce cours pour plus de clareté dans l'écriture on notera les orbitales associées à α : Φ (spin up) et les orbitales associées à β : $\bar{\Phi}$ (*spindown*).

D'après ce que vous avez vu en mécanique quantique, on peut trouver les énergies des orbitales grâce au hamiltonien du système. On va ici utiliser l'approximations orbitalaire ou approximation monoélectronique : on néglige la corrélation électronique. On peut ainsi écrire l'hamiltonien du système comme la somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Sachant ça, d'après votre cours de mécanique quantique vous savez qu'on peut écrire la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'ondes monoélectroniques (produit de Hartree).

On a donc pour une orbitale doublement occupée : $\psi = \Phi(1)\bar{\Phi}(2)$

Mais le principe de Pauli nous indique que la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange des spins des électrons. On utilise donc le déterminant de Slater :

$$\Psi_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \bar{\Phi}_1(1) \\ \Phi_1(2) & \bar{\Phi}_1(2) \end{vmatrix}$$

FIGURE 1 – Déterminant de Slater

On va le noter : $\psi = |\Phi 1 \bar{\Phi} 2|$

Pour trouver l'énergie on pourrait simplement trouver la valeur propre de Heff mais cela serait faux puisque les termes E_i et E_j contiennent tous les deux les termes de répulsion entre l'électron i et j . Si on fait la somme de E_i on comptera deux fois chaque répulsion ce qui est trop. On écrit donc l'énergie :

$$E^{el} = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i < j}^{occ} \langle \text{Rep}_{ij} \rangle$$

$$E^{el} = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i < j}^{occ} (J_{ij} - K_{ij})$$

FIGURE 2 – Energie des orbitales avec J_{ij} = intégrale coulombienne et K_{ij} = intégrale d'échange

On en déduit ensuite l'énergie totale en ajoutant la répulsion nucléaire :

$E_{tot} = E_{el} + \text{somme } (K < L) (Z_k Z_l / R_{kl})$ K et L noyaux, $Z_k Z_l$ numero atomique, R_{kl} distance internu-
cleaire.

Ce que les chimistes computationnels font, et que vous ferez en TP c'est minimiser cette énergie en faisant varier la géométrie de la molécule. On fait varier les angles et les distances interatomiques et on obtient ainsi l'énergie minimale et la conformation la plus stable de la molécule.

On a donc un premier modèle qui permet d'obtenir l'énergie d' H_2 d'une première façon.

5 Modèle de la liaison de Valence

5.1 Modèle

La théorie de la liaison de valence voit chaque paire électronique comme localisée soit entre deux atomes soit sur un seul. Les orbitales sont des orbitales atomiques.

Le premier calcul quantique de l'énergie de H_2 a été fait en 1927 par Heitler et London de la façon suivante :

On note ici les atomes d'hydrogènes A et B et $A\phi B$ leurs orbitales atomiques.

Si les électrons occupent chacun une de ces orbitales, on a deux déterminants possibles :

$$|\Phi A \bar{\Phi} B| \text{ ou } |\Phi B \bar{\Phi} A|$$

la fonction d'onde obtenue, en respectant le principe de Pauli, est la fonction de Heitler-London :

$$\psi_{HL} = (2 + 2S^2)^{-1/2} (|\Phi A \bar{\Phi} B| + |\Phi B \bar{\Phi} A|)$$

Le facteur de normalisation n'est pas seulement racine de 2 mais cela car les deux déterminants ne sont pas orthogonaux. (vaut en fait S^2)

On voit qu'ici chaque atome possède toujours son électron et que les électrons sont échangés en effet : L'atome A a soit un spin alpha tandis que l'atome B a un spin beta soit l'inverse. C'est bien ici une liaison covalente!! (opposé à la liaison ionique ou les deux électrons ne serait situé que sur un atome).

On peut alors calculer l'énergie avec l'hamiltonien : $H_{el} = h_1 + h_2 + 1/r_{12}$

l'hamiltonien 1 s'applique à l'électron 1 et h_2 à l'électron 2.

$$E_{hl} = \langle \psi_{HL} | H_{el} | \psi_{HL} \rangle = 1/(2+2S^2) \langle \psi_{HL} | H_{el} | \psi_{HL} \rangle$$

Termes diagonaux :

Termes non diagonaux :

D'où l'énergie totale :

Explication avec le graph : termes diagonaux état classique, deux atomes s'approchent l'un de l'autre sans échanger leurs spins.

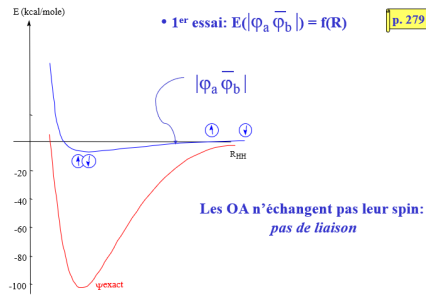


FIGURE 3 – Energie des orbitales sans échange

On voit ici que l'énergie est quasiment constante selon la distance. Cela traduit le fait que sans échange d'électrons le fait d'approcher deux "boules" globalement neutre ne provoque pas d'attraction ou de répulsion. On retrouve ici que la liaison covalente n'existe pas en physique classique.

Si on ajoute maintenant les termes d'échanges : Termes non diagonaux quantiques, très stabilisants.

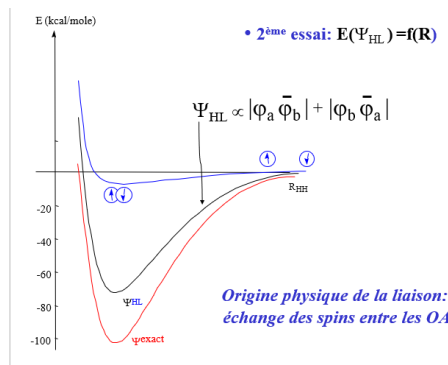


FIGURE 4 – Energie des orbitales avec échange

On observe une grosse stabilisation. Cette théorie propose que le phénomène physique responsable de la liaison covalente est l'échange des spins entre deux orbitales atomiques impliquées dans la liaison. Ce puit permet de retrouver le bon ordre de grandeur de l'énergie de liaison de H2.

On a donc vu une deuxième manière d'obtenir l'énergie de H2 mais alors laquelle est la meilleure ?

6 Comparaison des théories

6.1 Le cas de H2

Même si à première vue les deux théories semblent incompatibles, elles sont en réalité très proches. Et on va voir qu'on peut les relier assez facilement.

Toujours sur l'exemple de H2, on part de la description des orbitales moléculaires :

A partir des orbitales atomiques ϕ_A et ϕ_B on forme des orbitales moléculaires σ_u et σ_g . On ignore ici les facteurs de normalisations.

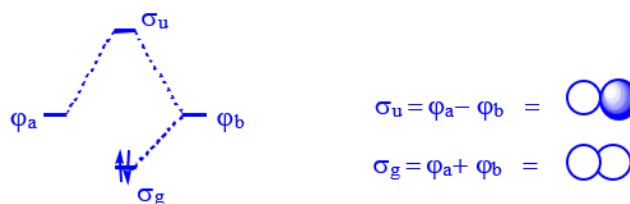


FIGURE 5 – Energie des orbitales

La fonction de Hartree-Fock de la molécule est

$$\psi_{HF} = |\sigma_g \bar{\sigma}_g|$$

En remplaçant dans le déterminant σ_g par son expression en fonction des fonctions d'onde ϕ_A et ϕ_B :

$$|\sigma_g \bar{\sigma}_g| = \underbrace{|\phi_a \bar{\phi}_b| + |\phi_b \bar{\phi}_a|}_{\text{H} \bullet \text{---} \bullet \text{H}} + \underbrace{|\phi_a \bar{\phi}_a| + |\phi_b \bar{\phi}_b|}_{\text{H-H}^+ + \text{H}^+\text{H}^-}$$

$$|\sigma_g \bar{\sigma}_g| = \quad 50\% \text{ covalente} \quad \quad 50\% \text{ ionique}$$

FIGURE 6 – Energie des orbitales

Un déterminant se développe comme un produit donc on peut "oublier" l'opérateur d'antisymétrisation et on trouve.

On constate que la fonction d'onde d'Hartree Fock ou des orbitales moléculaires est la somme de deux fonctions de la liaison de valence. L'une purement covalente et l'autre purement ionique.

La théorie des orbitales moléculaire décrit donc la liaison comme 50 % covalente et 50 % ionique et ceci quelque soit la distance.

Sur le diagramme énergétique on peut le voir assez facilement :

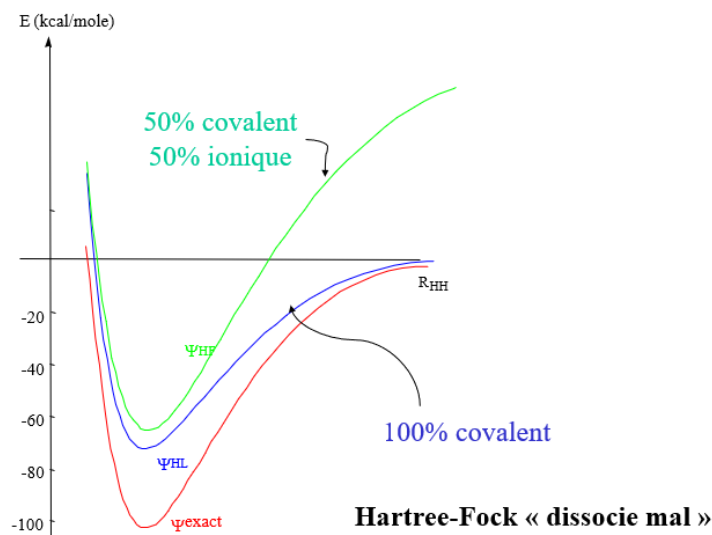


FIGURE 7 – Energie de H₂ selon les différentes théories

Sur le diagramme énergétique on voit que à l'infini on a une énergie trop haute. Car elle reste toujours partiellement ionique. Donc OM valables que dans une géométrie d'équilibre.

On a donc une opposition entre une vision 100 % covalente ou 50 %. En réalité, les calculs plus perfectionnés nous donnent que la liaison est à 80 % covalente et 20 % ionique.

L'une des théories trouve donc la liaison trop ionique et l'autre trop covalente. Mais on voit ici que la théorie de la liaison de valence est plus proche de la réalité que celle des OM.

6.2 Quand utilisé chacune

La théorie des orbitales moléculaires est meilleure pour les grosses molécules car elle est meilleur pour tout les problèmes où la delocalisation des electrons est necessaire. (aromaticité, Woodward- Hoffmann, stéréosélectivité,...) Egalement plus facile pour interpreter les spectres. En stéréochimie aussi plus facile de comprendre et surtout prédire.

Théorie de la liaison de valence meilleure pour lier les actions chimique localisées. Décrit comment les electrons bougent et les charges transférés. Décrit bien les phénomènes magnétiques.

Lien entre les deux : Toute fonction d'OM peut etre ecrite comme une combinaison linéaire et inversement. Il n'y a donc pas de modèle faux et m'autre exact. Tout ce qui peut s'expliquer par l'un peut s'expliquer par l'autre.

7 Conclusion

Résumer ce qu'on a vu.

Comment améliorer les théories ? Pour VB on peut ajouter à la fonction covalente une fonction ionique dont on ajuste les coefficients par méthode des variations.

Ce qu'il faut retenir c'est que les deux théories, si suffisamment poussées, convergent vers une description exacte de la molécule mais la théorie des OM reste privilégiée pour l'étude de la réactivité des molécules et la prédiction de structure.

8 Remarques

Pour les propriétés qui dépendent des orbitales occupées les deux théories donnent les mêmes résultats (énergie totale, distances, moment dipolaire total)

Pour les propriétés qui dépendent d'une orbitale (ionisation ou affinité) ou deux (spectro) on peut commencer par la liaison de valence mais OM plus facile.

Orbitales moléculaires meilleure pour les problèmes structuraux et ceux qui nécessite la symétrie des orbitales.

Liaison de valence meilleure pour les mécanismes de réaction.