

LC2 : Liaison covalente

Element imposé : Comparaison des théories de la liaison de valence et des OM

Niveau : L3 car prérequis L3 en chimie quantique : hamiltonien, calcul d'énergie, fonction d'onde

Prérequis :

- Théorie orbitalaire (L2)
- Théorie de la liaison de valence (L3)
- Notions de chimie quantique (L3)

Difficultés :

- Distinguer les deux théories
- Maîtriser les outils de la mécanique quantique

Séquence pédagogique Dans l'électrochimie, après les potentiels pour avoir introduit l'énergie

- TP Calcul d'énergie de molécules simples
- TP Découverte de Gaussian

Biblio :

- Introduction à la chimie quantique (Hiberty)
- Chimie (Burrow)

Introduction

Au cours précédent, les deux th mais comment les utiliser et laquelle utiliser ?

18e : les deux th apparaissent et la th de la liaison de valence est au 1er plan car portée par Pauling très bon orateur et remplacée par les OM de Mulliken. Permet le calcul de l'énergie de la molécule H_2 donc exemple qui nous suit dans le cours.

1 Théorie des orbitales moléculaires

Chaque paire électronique est délocalisée sur la molécule. Orbitales sont des produits de fonction spatiale et de fonction de spin : $\Psi = \Phi\alpha$ ou $\Psi = \Phi\beta$ avec α le spin up et β le spin down. On notera alors $\Psi = \Phi|$ le spin down (barre sur le dessus).

On sait que : $H^{el} = \sum -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_K \frac{Z_K}{R_{iK}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$

On fait l'approximation que $H^{el} = h_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$

et $H^{eff} = \sum_l H_l$ avec l l'orbitale

$\Psi = \Phi_1\Phi_1|$

$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Phi(1) & \Phi(\bar{1}) \\ \Phi(2) & \Phi(\bar{2}) \end{pmatrix}$

$E^{el} = \sum_i^{occ} E_i - \sum_{i<j}^{occ} \langle Rep_{ij} \rangle E_{tot} = E^{el} + \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$

2 Théorie de la liaison de valence

Chaque paire électronique est localisée. $\Psi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}(|\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A|)$

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

Donc $E_{HL} = \langle \Psi_{HL} | H^{el} | \Psi_{HL} \rangle = \frac{1}{2+2S^2} \langle |\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A| | H^{el} | |\Phi_A\bar{\Phi}_B| + |\Phi_B\bar{\Phi}_A| \rangle$

Les termes diagonaux sont $\langle |\Phi_A\bar{\Phi}_B| | H^{el} | |\Phi_A\bar{\Phi}_B| \rangle = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab}$ Termes non diagonaux : $\langle |\Phi_A\bar{\Phi}_B| | H^{el} | |\Phi_B\bar{\Phi}_A| \rangle = 2h_{ab}S + K_{ab}$

3 Comparaison des théories

Conclusion

4 Question :

- Qu'est-ce qu'une liaison covalente ?
- Quels photons pour arracher les électrons de valence ? UV. UV proche-vis ? On excite, pas arrache. De coeur ? Rayons X
-

Retour :

Th de la liaison de valence théorise Lewis donc on aurait pu repartir de Lewis, définition de la liaison de valence, règle de l'octet donc dire Lewis relocalise. Exemple de CH_4 marche bien car carbone tétravalent : expliquer, justifier. On sort les orbitales hybridées sp^3 . Vision plus directement utilisable.

Possibilité de petites molécules simples. O_2 possibilité d'hybrider. On s'attend à des diagrammes d'OM, comment on décrit la liaison et comparaison avec la liaison de valence. En montrant les OM de CH_4 on a les OM complètement délocalisées : OM la plus basse est un gros nuage totalement délocalisé sur la molécule.

Molécules simples : HF. En Lewis, les trois doublets de F sont équivalents. Mais deux non liantes et une p qui peut être associée donc non éq aux deux doublets.

Plus insister sur Lewis et comparer Lewis et modèle des OM sans le compléter avec le spin. Fil conducteur sur la localisation, délocalisation. Modèle de résonance avec Lewis qui ne correspondent pas avec la molécule réelle : mauvaise description de la liaison covalente par Lewis.

Gaussian fait tout. Les OM dépendent de la géométrie de la molécule donc on fait VSEPR puis fragments. Mais Gaussian fait tout en même temps. Quand on optimise, on utilise les champs de forces. Le logiciel entre en paramètre les longueurs et les angles et il optimise pour la molécule. Le modèle UFF marche pour tous les éléments. Le modèle MNFF94 n'est utile que pour les molécules orga. Possible à faire en TP, site allemand qui optimise les molécules. Ou Jim. Chemdraw. O_2 fonctionne. Toutes les molécules sont diamagnétiques car repoussée par les zones de champ fort. Phénomène très faible donc le paramagnétisme 10000 fois plus grand cache le diamagnétisme. Le graphène est extrêmement dia. Montrer avec le dioxygène liquide dans l'entrefer de l'aimant. Calculer les indices de liaisons et prendre tous les indices de liaison non entier : ex 0,5. Ne fonctionne pas en th de la liaison de valence. Pour prouver, on relie à la longueur de liaison. Dihélium, H_2^+ H_2^{2+} . Lewis n'est plus capable d'expliquer en diborane. CH_5^+ carbone hypervalent. Exemples où ça va plus loin que Lewis : montrer que l'éthène est plan avec les OM hybridées

Ne pas parler de vrai/faux. Bonne leçon pour confronter Lewis à la réalité et le réhabiliter dans les mécanismes : il n'est pas faut, on le garde pour certaines applications. Difficulté à relever. Plus les modèles sont pertinents, plus ils sont difficiles à décrire donc on préfère une vision simple pour certaines applications.