



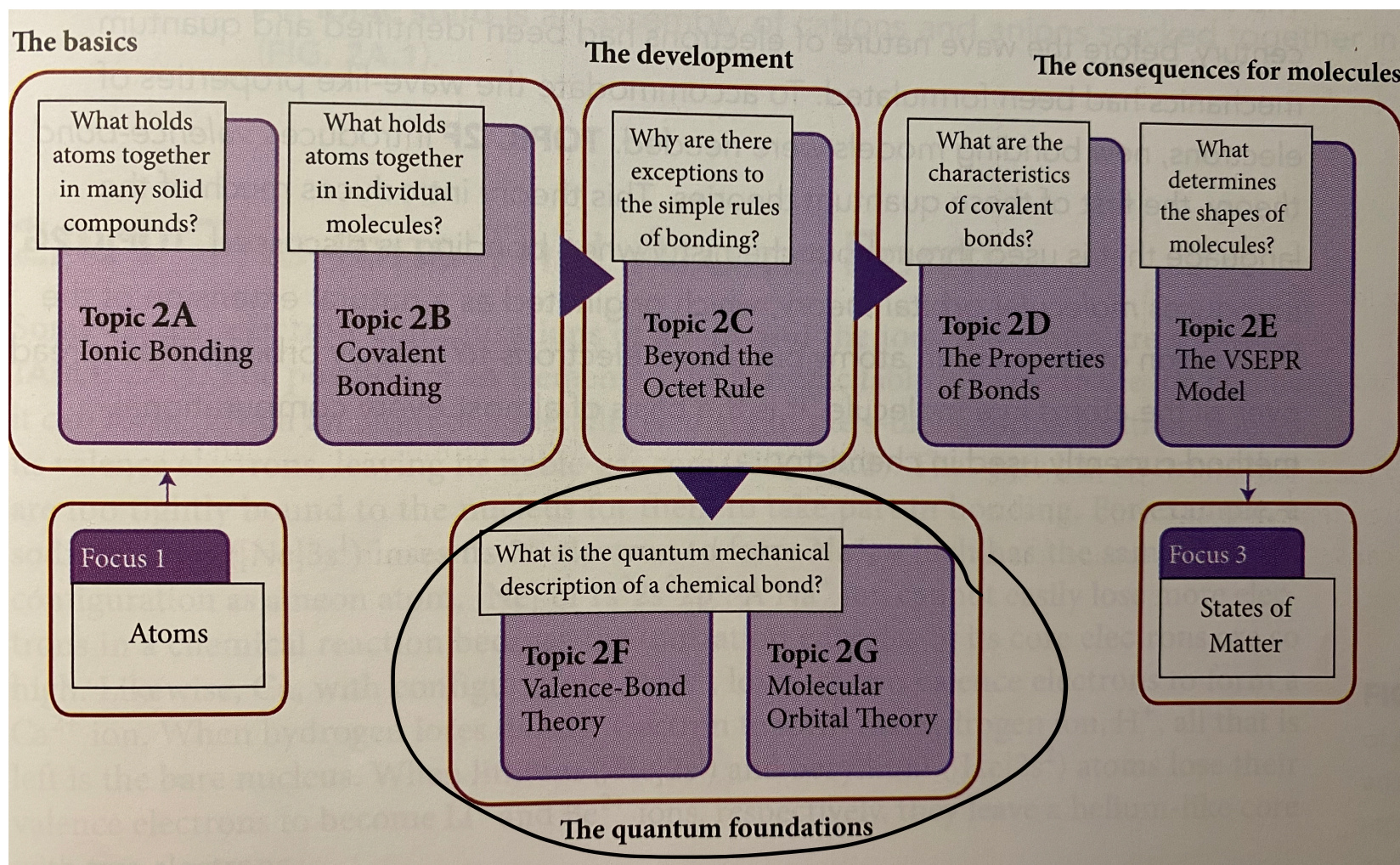
CH-110 Chimie Générale Avancée I

Prof. A. Steinauer
angela.steinauer@epfl.ch

Housekeeping notes

- C'est la dernière semaine de mon cours (partie Steinauer)
- Je mettrai en ligne le guide d'étude annoté du chapitre 2 à la fin de la semaine.
- La dernière séance d'exercices avec les assistants d'enseignement de cette partie du cours aura lieu ce vendredi.
- Nous avons beaucoup de matière à couvrir cette semaine : veuillez lire à l'avance les diapositives du cours de vendredi. Je les mettrai en ligne demain.

Overview Chapter 2 (Thème 2 : Les liaisons entre les atomes)



Théorie de la liaison de valence

Topic 2F

Dernière fois : Thème 2F.1 Liaisons sigma et pi

Dernière fois : Thème 2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales
Thème 2F.3 Théorie des liaisons de valence et composés hypervalents
Thème 2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE
CONNAÎTRE CETTE MATIÈRE ?

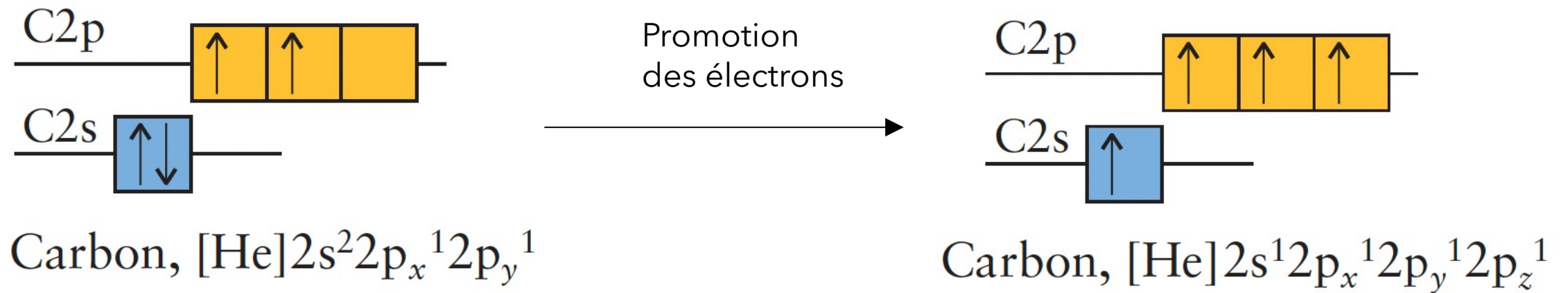
- La théorie de la liaison de valence donne un aperçu de la nature mécanique quantique de la liaison covalente.
- Introduit le langage utilisé dans toute la chimie.

QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- Structure atomique en termes d'occupation des orbitales (Thèmes 1D et 1E)
- La notion de fonction d'onde (Thème 1C)
- La notion de spin électronique (Thème 1D)

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Qu'arrive-t-il aux orbitales après la promotion des électrons ?

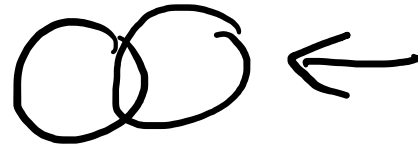


2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Qu'arrive-t-il aux orbitales après la promotion des électrons ?

CH₄: two different types of bonds:

- C 2s + H 1s (1x)

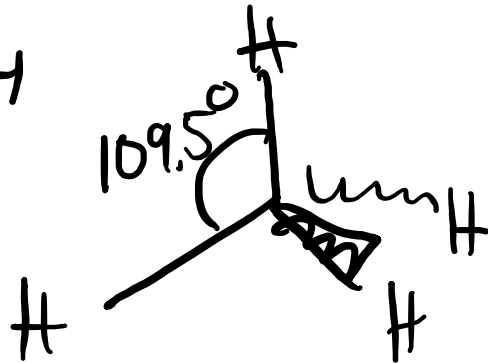


- C 2p + H 1s (3x)



VSEPR: AX₄

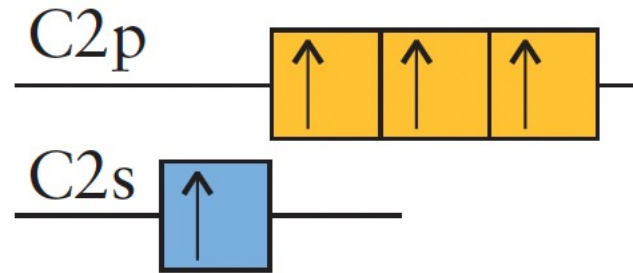
tetrahedral



four equal bonds

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Qu'arrive-t-il aux orbitales après la promotion des électrons ?



Ce que nous trouvons :

Il y a **quatre liaisons égales** dans CH_4

Géométrie tétraédrique.

Carbon, $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

D'après cette image, nous formerions deux types de liaisons :

- C2s-H1s (1x) et C2p-H1s (3x)
- Les trois liaisons C2p-H1s à 90° les unes des autres

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Un autre perfectionnement du modèle VB : l'hybridation

- Les orbitales s et p peuvent être considérées comme des ONDE de densité électronique
- Les quatre ondes (orbitales s et p) interfèrent entre elles, comme des ondes dans l'eau
- **Interférence entre les orbitales d'un même atome = hybridation**
- **Résultat : orbitales hybrides**



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3

Chacune des quatre orbitales hybrides, h_i , est formée d'une **combinaison linéaire** des quatre orbitales atomiques :

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

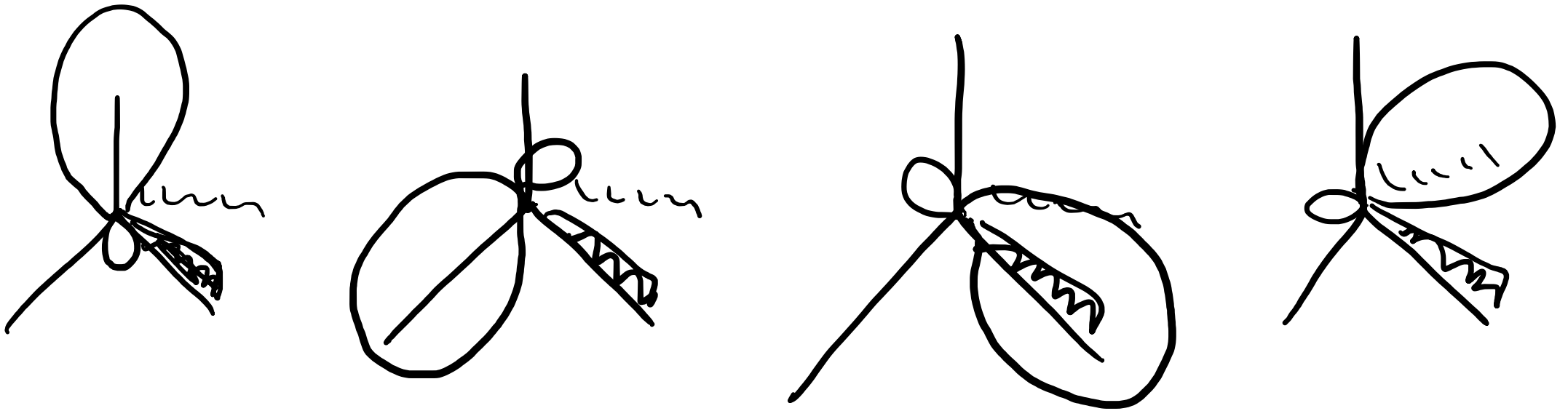


sp^3 hybridized carbon

- sp^3 les orbitales hybrides sont formées d'une orbitale s et de trois orbitales p.
- Quatre orbitales sp^3 de **forme égale** et **d'énergie égale**, simplement orientées différemment.

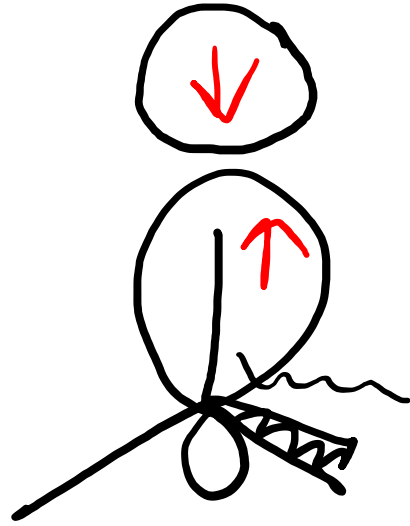
2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3 CH_4 sp^3 orbitals

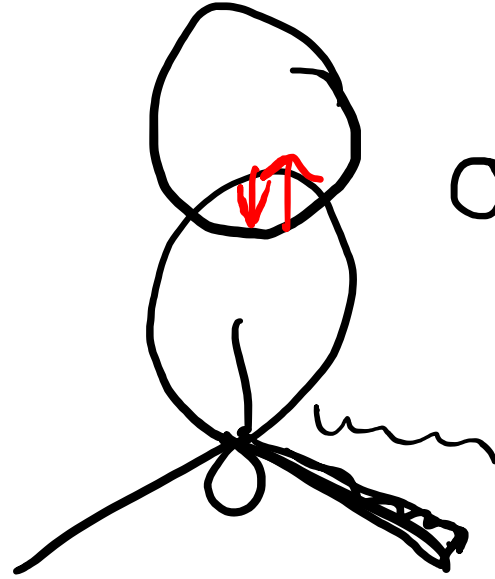


2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

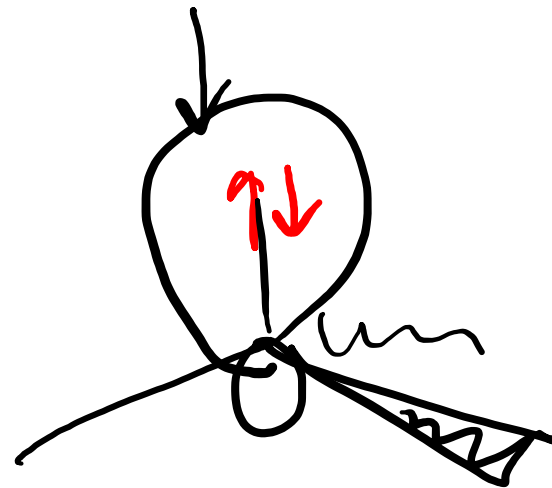
orbitales hybrides sp^3



sp^3



$\sigma(Csp^3, H1s)$



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3 ($C 2sp^3$)

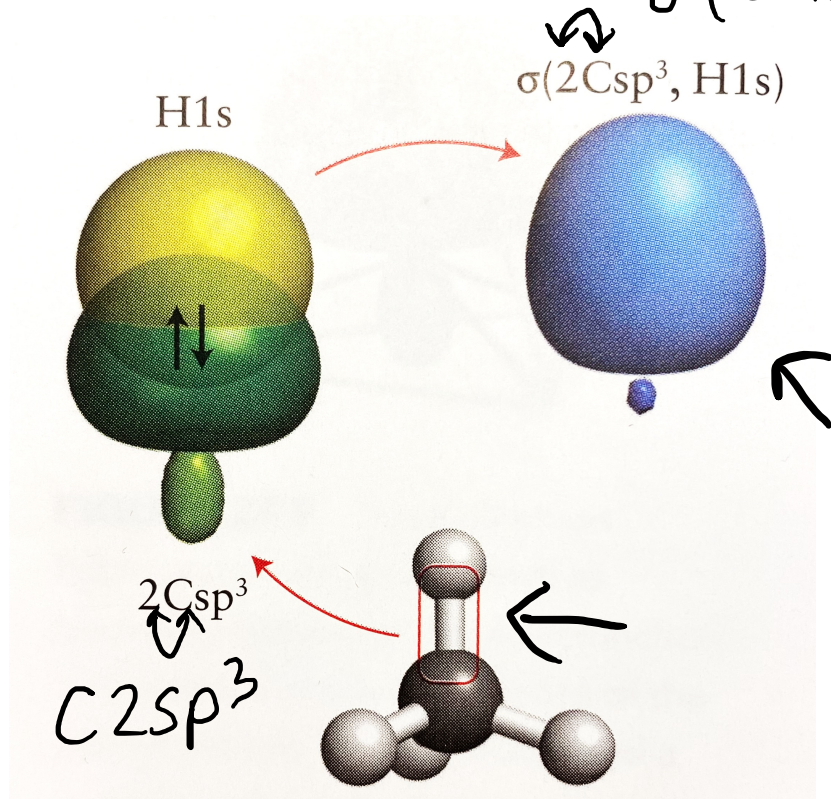


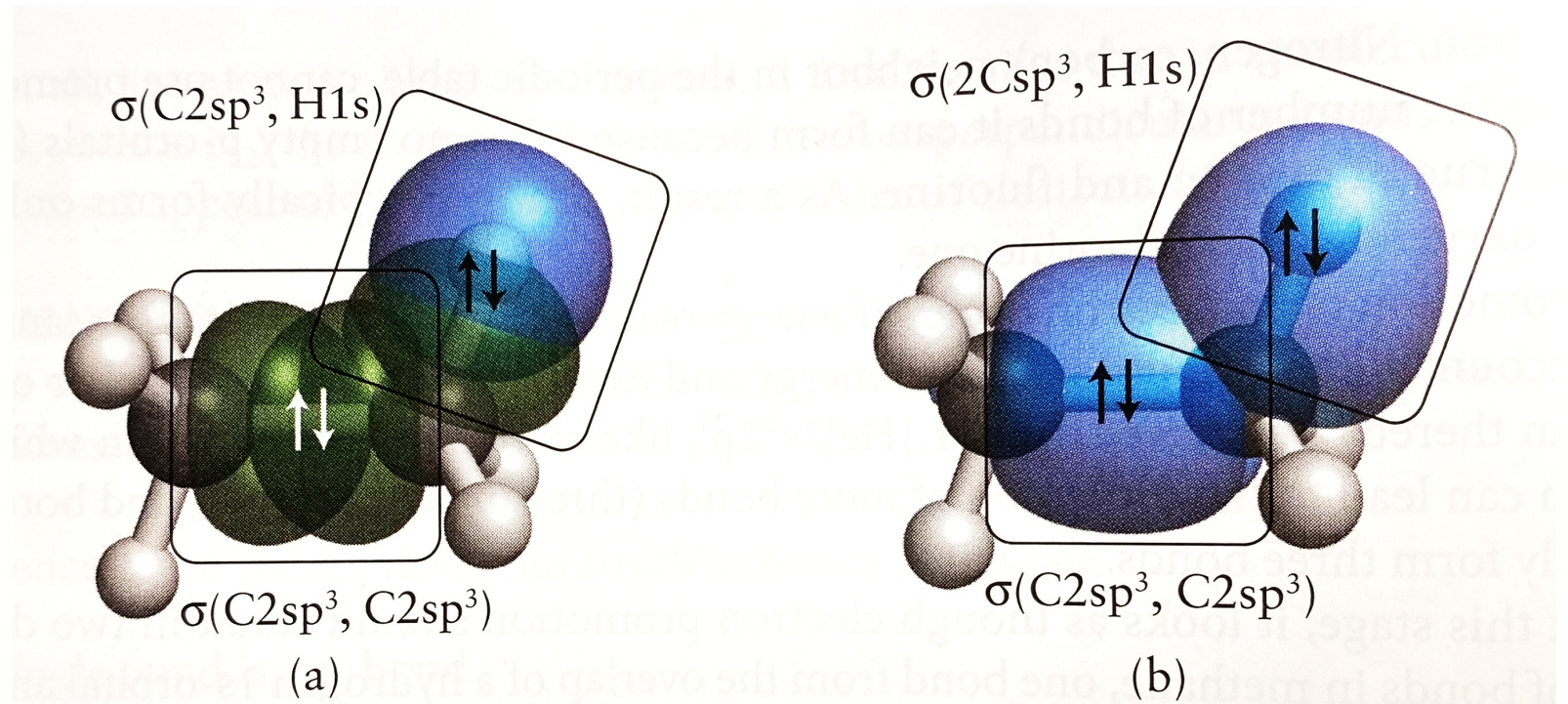
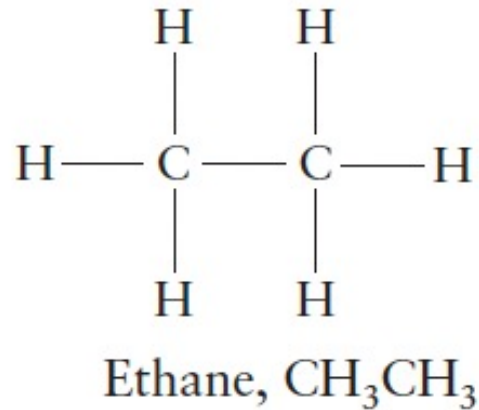
Figure 2F.7 (nouveau livre)

- Chaque liaison C-H dans le méthane est formée par l'appariement d'un électron dans une orbitale $1s$ de l'hydrogène ($H1s$) et d'un électron dans l'une des quatre orbitales hybrides sp^3 du carbone (Csp^3).
- La théorie VB prédit **quatre liaisons sigma équivalentes dans un arrangement tétraédrique**, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux.
- Une orbitale sp^3 a deux lobes : l'un s'étendant plus loin que l'orbitale p contributive, l'autre raccourci.
- Les orbitales hybrides ont des amplitudes concentrées sur un côté du noyau pour permettre d'optimiser le chevauchement des orbitales.

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Éthane

Figure 2F.8 (nouveau livre)

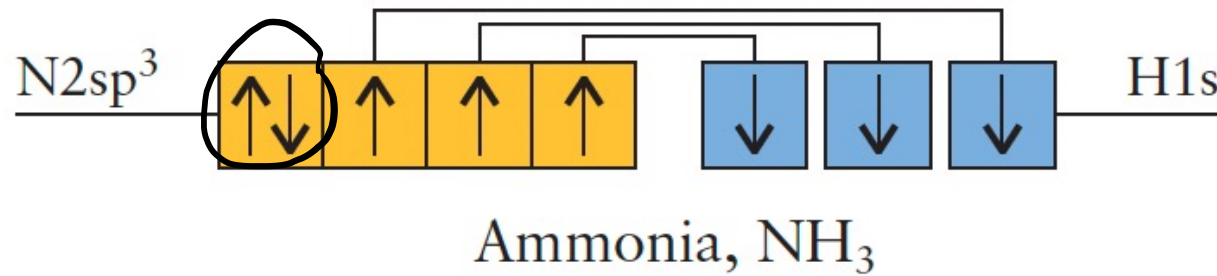


Les surfaces limites de deux liaisons sont représentées.

Les angles de liaison sont proches de 109.5° .

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Ammoniaque



- VSEPR : L'ammoniac a une disposition électronique tétraédrique et une forme pyramidale trigonale
- L'atome d'azote forme quatre **orbitales hybrides sp^3** , dont l'une est déjà doublement occupée
- Les trois orbitales hybrides sp^3 restantes s'associent aux orbitales $1s$ de trois atomes H
- Liaisons sigma N-H

Chaque fois qu'un atome d'un élément non métallique dans une molécule a une disposition électronique tétraédrique, il est hybridé sp^3 .

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Autres schémas d'hybridation: sp^2 $s + 2p$

- sp^3 fonctionne bien pour les arrangements électroniques tétraédriques
- Pour plan trigonal (e.g. BF_3), **une orbitale s et deux orbitales p se mélangent (sp^2)**

$$h_1 = s + \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

$$h_2 = s + \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y$$

$$h_3 = s - \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y$$

- Ces trois orbitales **sont identiques, à l'exception de leur orientation dans l'espace**. Elles se situent dans le même plan et pointent vers les sommets d'un triangle équilatéral.

Remarque: les termes devant les orbitales p_x et p_y dans les orbitales hybrides h_1 , h_2 et h_3 proviennent des exigences mathématiques d'orthogonalité et de normalisation (algèbre linéaire : au-delà de cette classe).

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Autres schémas d'hybridation: sp $1s + 1p$

- Pour les **arrangements linéaires**, une orbitale s est mélangée à une orbitale p (sp):

$$h_1 = s + p$$

$$h_2 = s - p$$

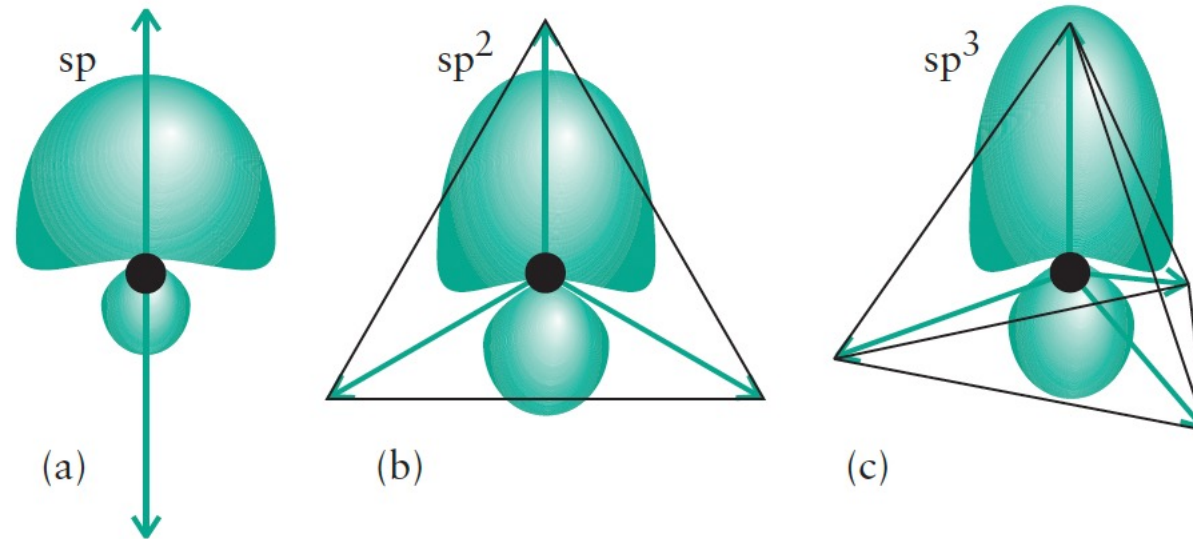
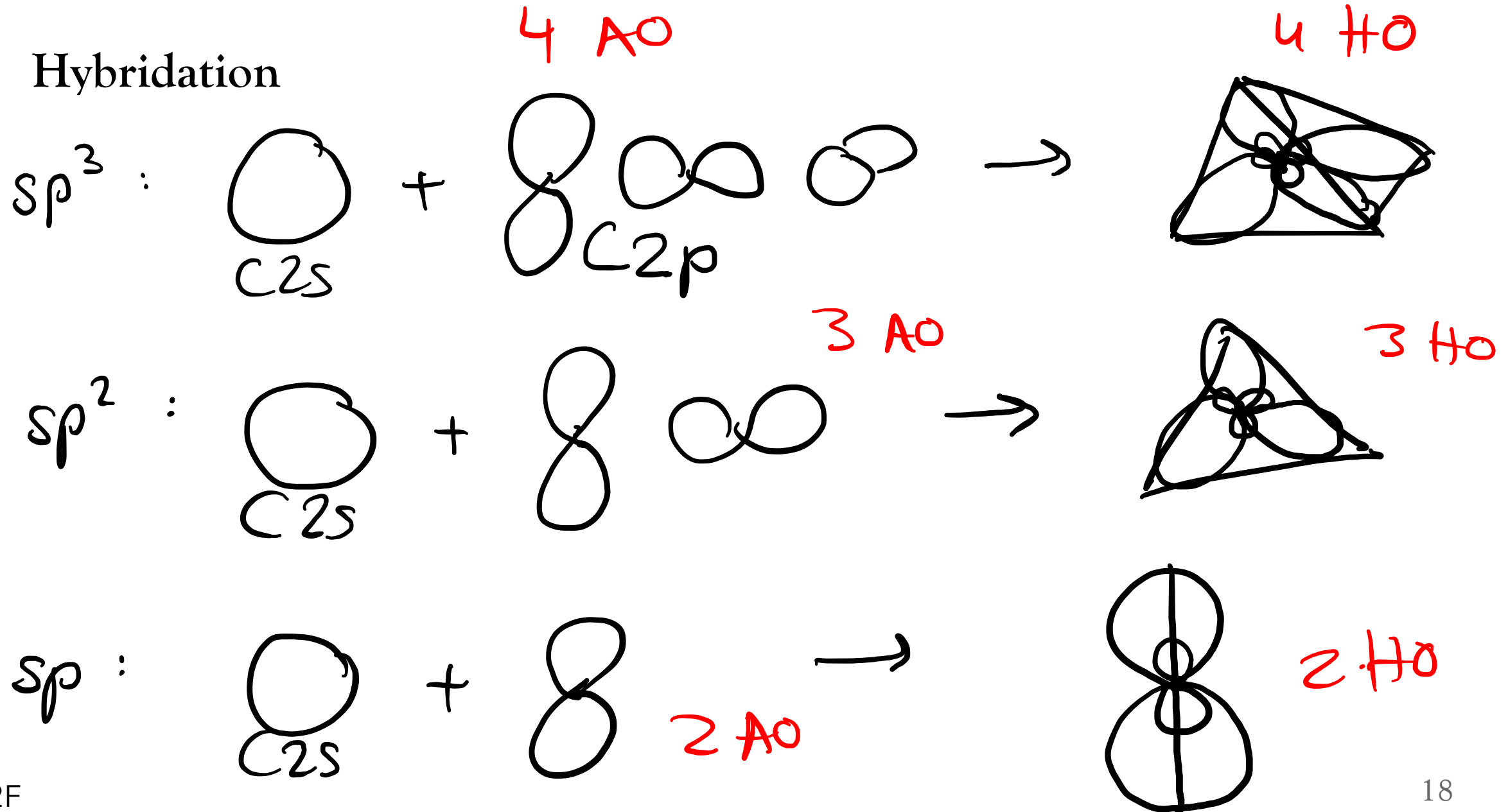


Figure 2F.9 (nouveau livre) / Figure 3.16 (vieux livre)

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Hybridation



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Hybridation et forme moléculaire

- Remarque : le nombre d'orbitales hybrides est toujours le même que le nombre d'orbitales atomiques utilisées dans leur construction :

N orbitales atomiques produisent toujours N orbitales hybrides.

TABLE 3.2 Hybridization and Molecular Shape*

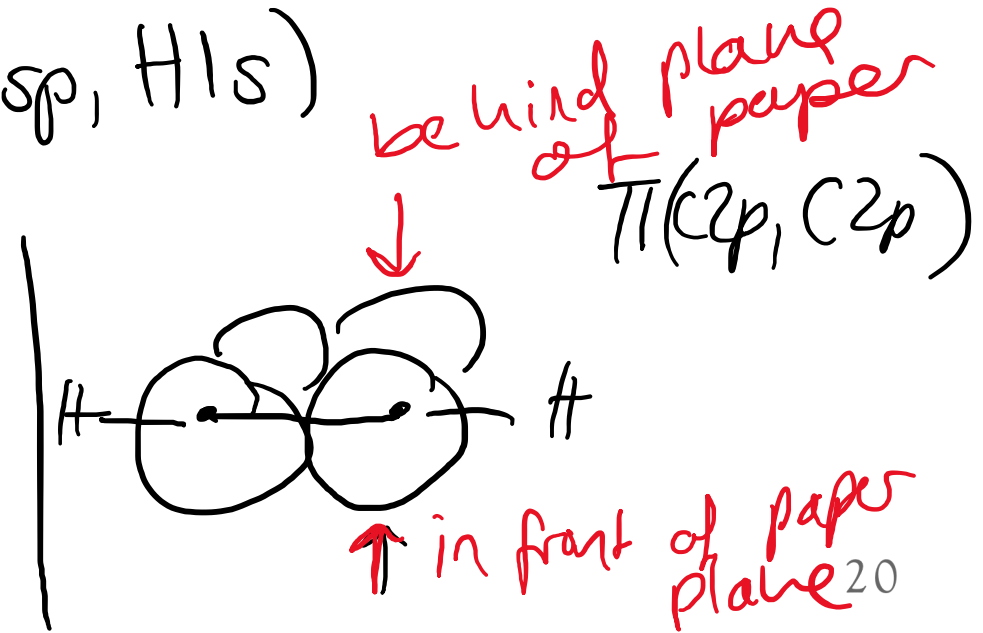
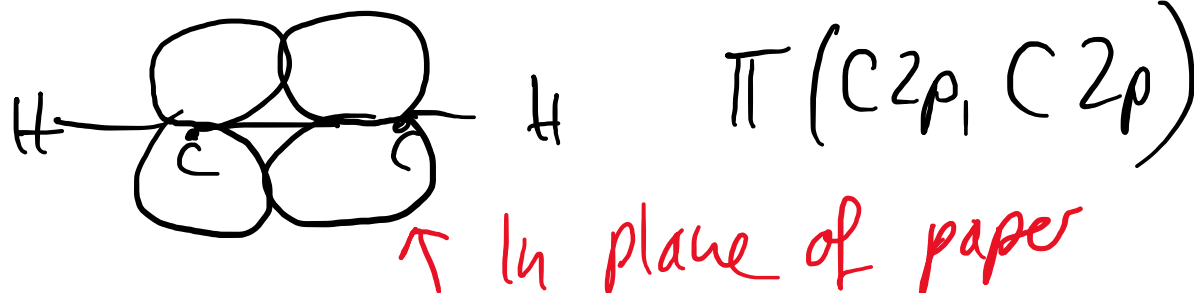
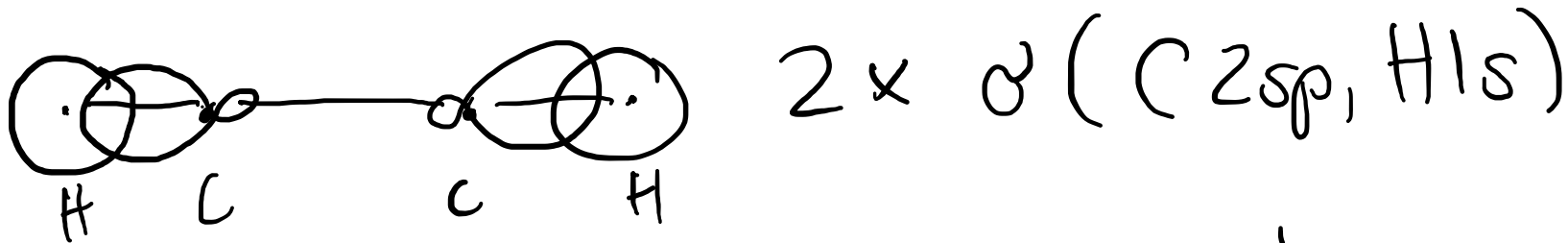
Electron arrangement		Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	180°	2	sp	2
trigonal planar	120°	3	sp^2	3
tetrahedral	109.5°	4	sp^3	4

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

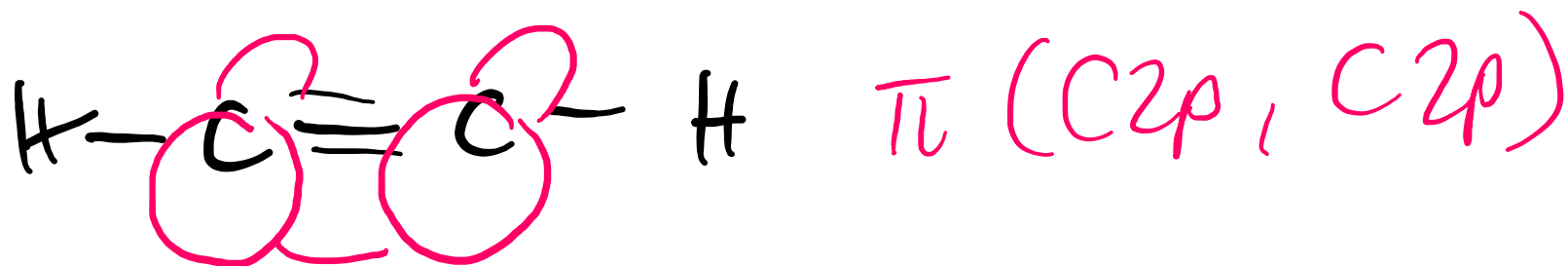
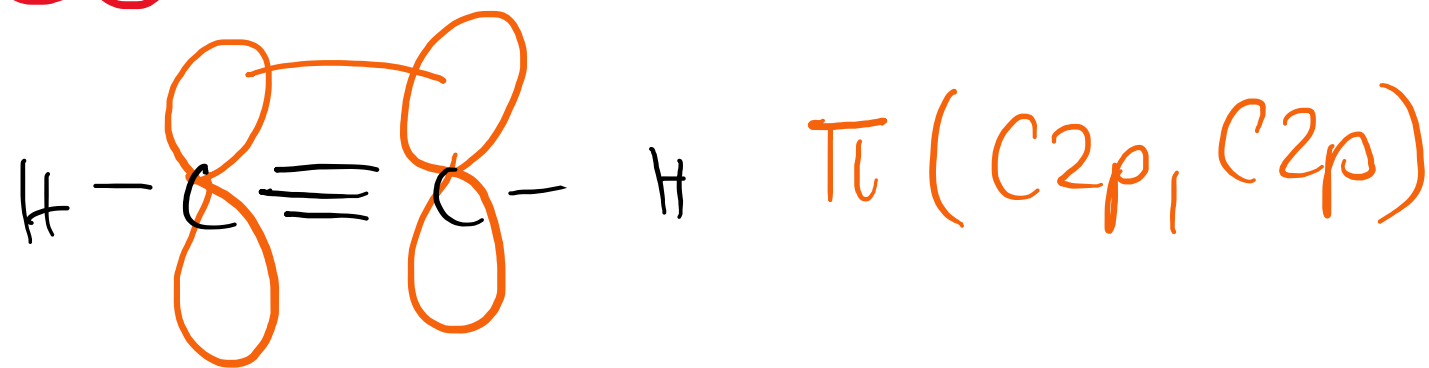
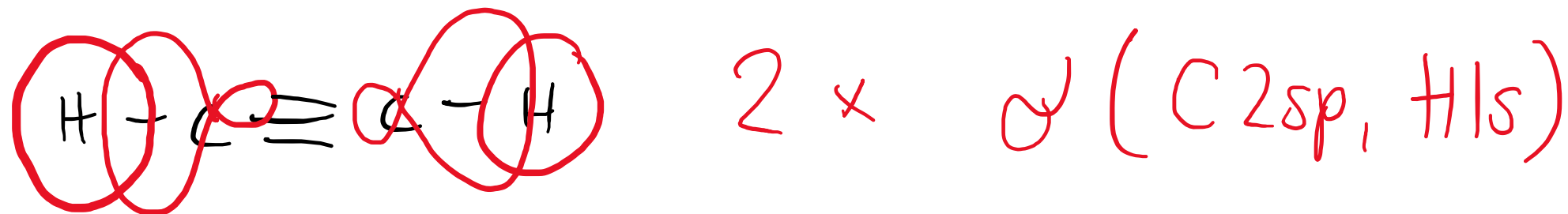
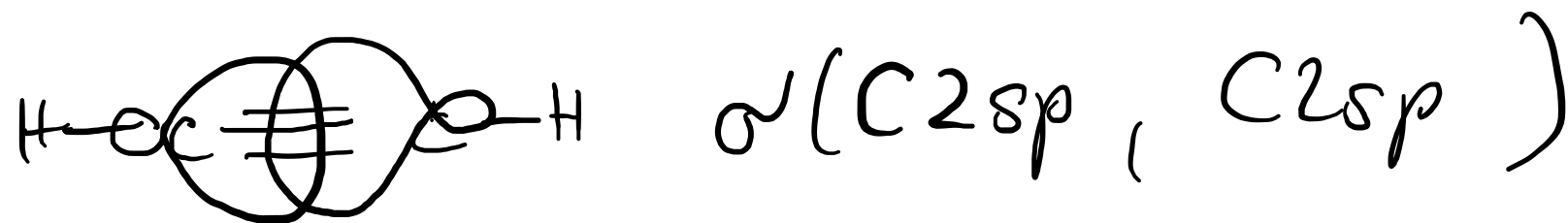
Auto-test 2F.2B

Suggérez une structure en termes d'orbitales hybrides pour chaque atome de carbone dans l'éthyne, C_2H_2 .

Lewis structure: $H-C \equiv C-H$ linear $\rightarrow$ sp hybridized



Bonds drawn separately:



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Résumé

La **promotion** des électrons et la formation d'orbitales hybrides se produisent si, globalement, elles conduisent à une diminution de l'énergie en permettant la formation de plus de liaisons. Un schéma **d'hybridation** est adopté pour correspondre à la disposition des électrons de l'atome central.

Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

Topic 2F.3

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

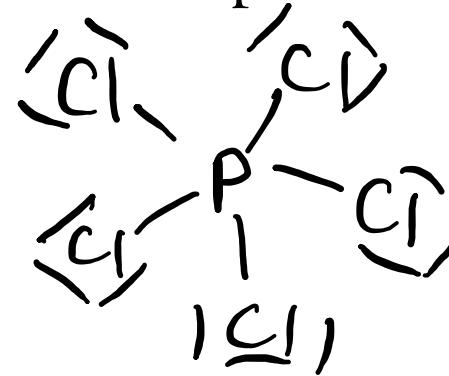
Hypervalence

- Les concepts de promotion et d'hybridation fonctionnent bien pour décrire la tétravalence du carbone.
- Qu'en est-il des molécules hypervalentes ?
- Deux approches pour décrire les composés hypervalents avec la théorie VB

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

PCl_5 example of hypervalency

- Considérer PCl_5 !
- Cinq atomes de Cl attachés à l'atome P central, cinq liaisons égal
- Cinq orbitales atomiques $\rightarrow$ cinq orbitales hybrides
- 1 orbitale s + 3 orbitales p. **Quelle est la cinquième orbitale ?**
- Les orbitales d sont proches en énergie : l'électron peut être promu en orbitale d
- Résultats: **orbitales sp^3d** (bipyramidale trigonale)
- Deux orbitales axiales (Figure a)
- Deux orbitales équatoriales (Figure b)



$$5 + 5 \cdot 7 = 40$$

20e⁻

AX_5 : trigonal bipyramidal

Figure 3.17 (vieux livre)

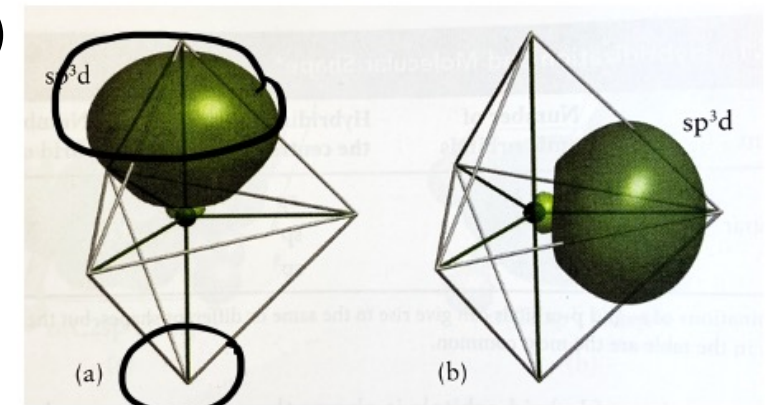
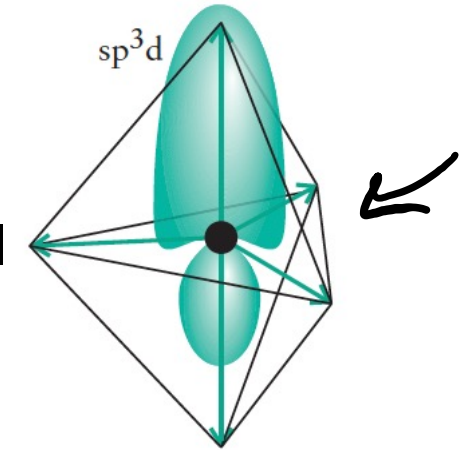


Figure 2F.10 (nouveau livre)

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

SF_6 exemple d'hypervalence

- Considérer SF_6 :
 - Six liaisons S–F équivalentes, octaédriques
 - Six AOs $\rightarrow$ Six MOs
 - Deux orbitales d du soufre : **orbitales** sp^3d^2
 - **Six orbitales identiques** (pas de distinction axiale et équatoriale)

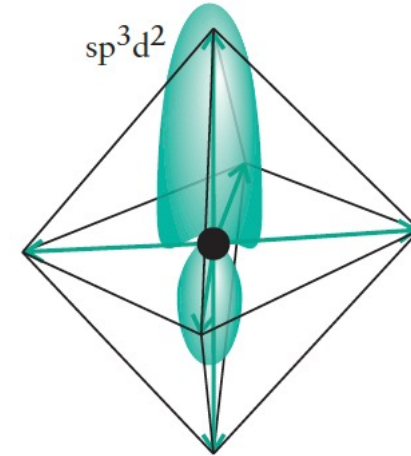


Figure 3.18 (vieux livre)

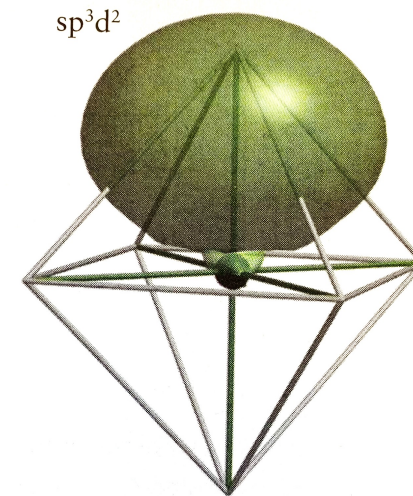


Figure 2F.11 (nouveau livre)

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

Tableau 2F.2

TABLE 2F.2 Hybridization and Molecular Shape for Hypervalent Molecules*			
Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
trigonal bipyramidal	5	sp^3d	5
octahedral	6	sp^3d^2	6

* Other combinations of s-, p-, and d-orbitals can give rise to the same or different shapes, but the combinations in the table are the most common.

- **Ce type d'hybridation ne se produit qu'à partir de la période 3**

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

Approche alternative de l'hypervalence

- L'approche 1 inclut les orbitales d
- Une alternative consiste à considérer les composés comme des extrêmes de caractère ionique-covalent (voir le thème 2C).

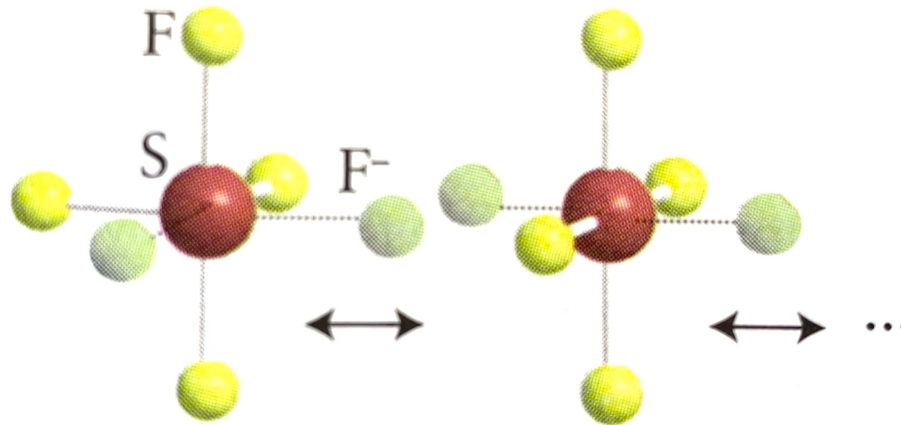


Figure 2F.12 (nouveau livre)

La structure du SF_6 peut être expliquée en permettant la résonance entre 15 structures de la forme $(\text{SF}_4^{2+})(\text{F}^-)_2$, dont deux sont présentées ici.

Douze de ces structures ont les ions F^- en position cis ; les trois autres ont les ions F^- en position trans.

Quel modèle est le plus précis ? Il faudrait effectuer des calculs !

2F.3 Théorie de la liaison de valence et composés hypervalents

Résumé

La liaison dans les composés hypervalents peut être décrite de deux manières : des schémas d'hybridation qui intègrent des orbitales d et l'utilisation de la résonance ionique-covalente.

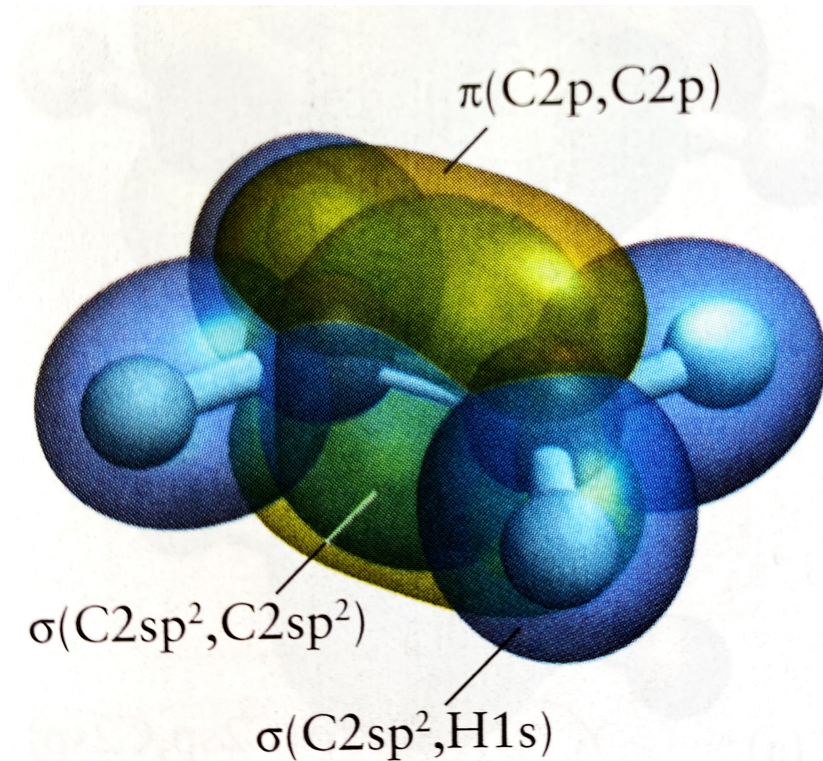
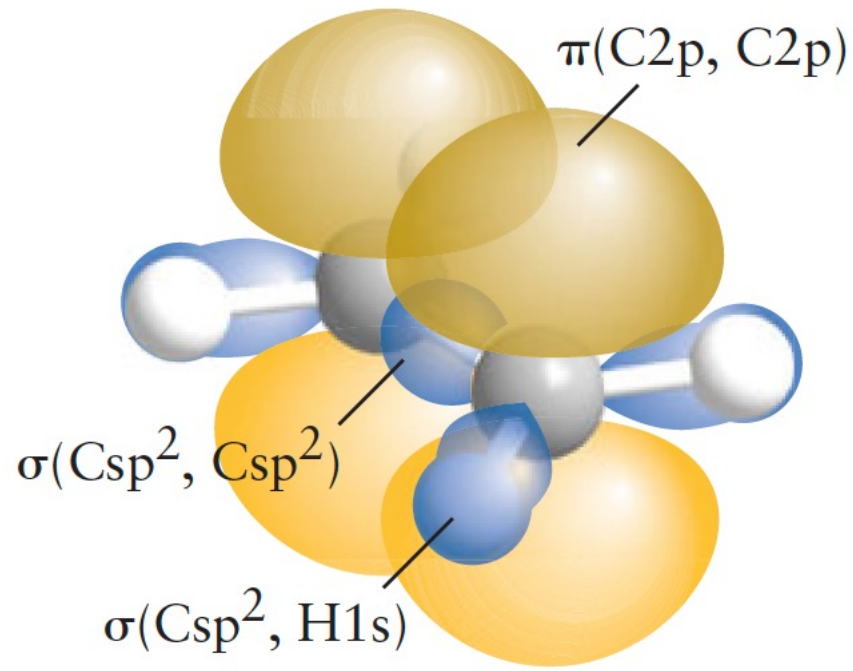
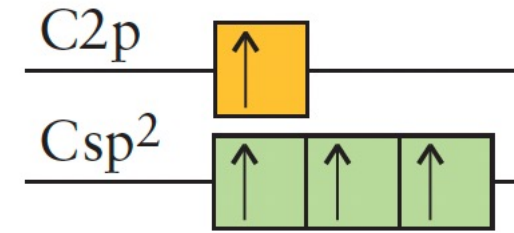
Caractéristiques des liaisons multiples

Topic 2F.4

2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

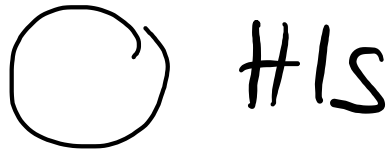
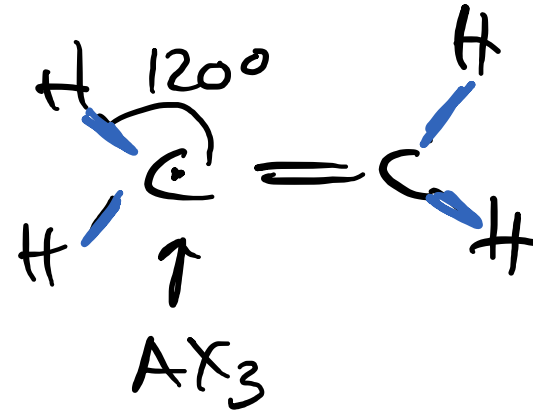
Alcènes : Éthène (éthylène)

- Chaque carbone forme trois liaisons sigma sp^2 et une liaison pi.
- Angles de 120°

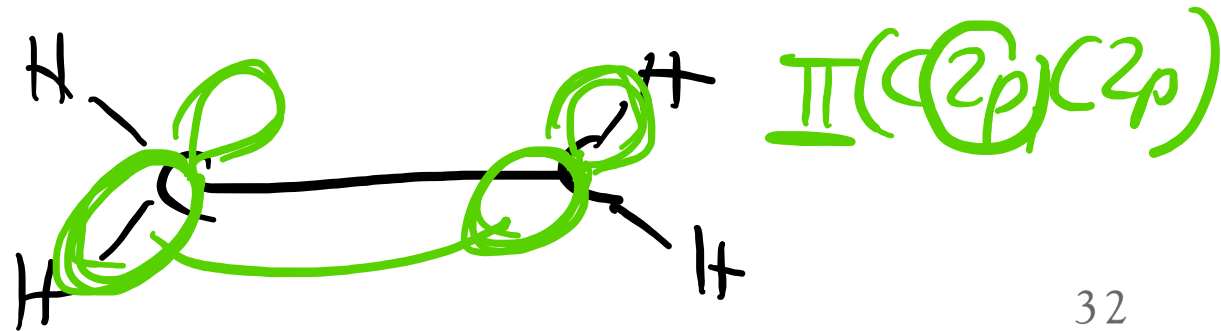
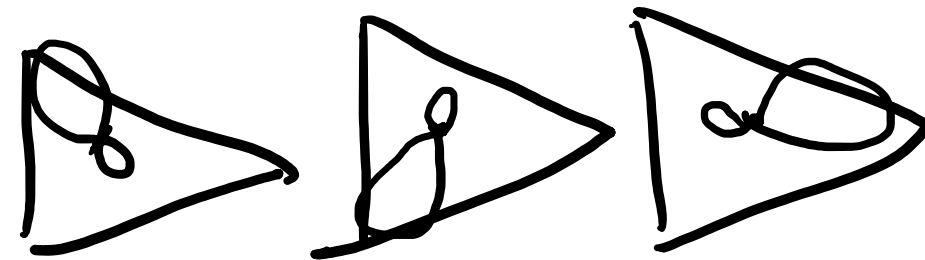
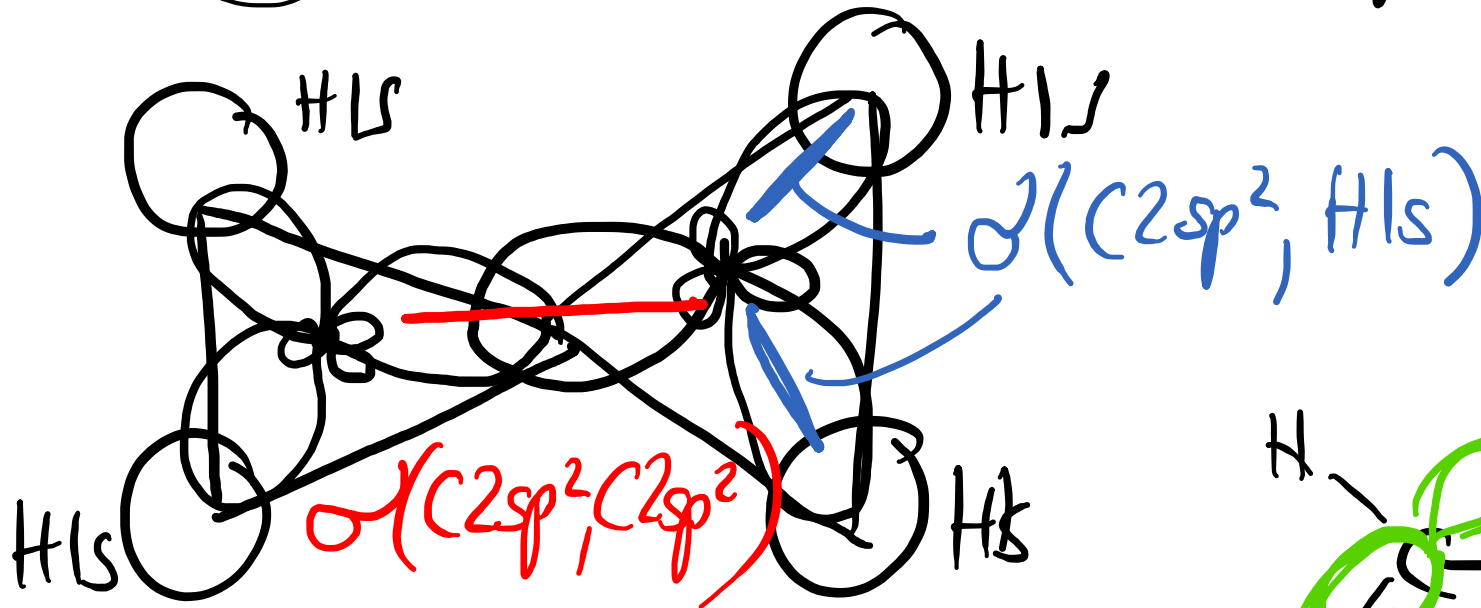
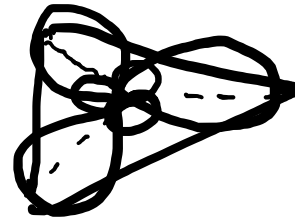


2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

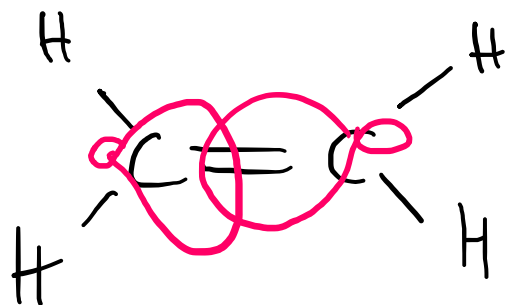
Alcènes : Éthène (éthylène) C_2H_4
 - Same plane



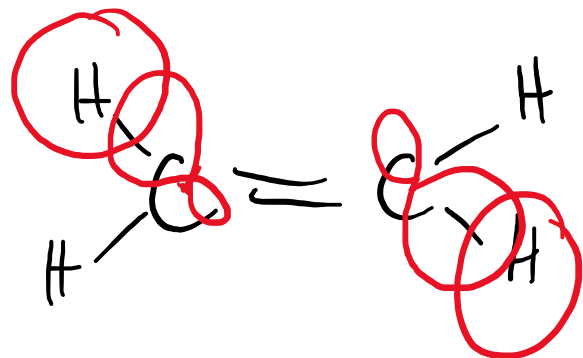
$3 \times C2sp^2$



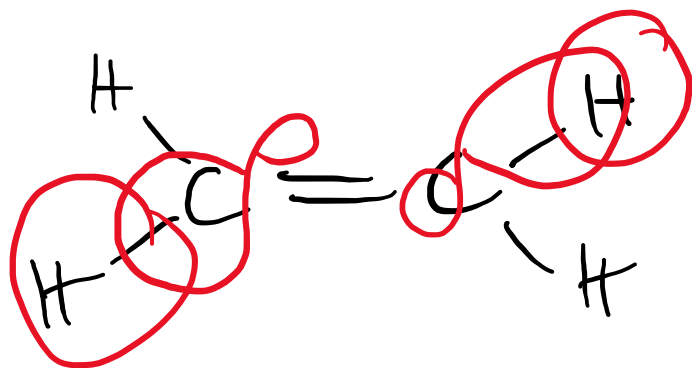
Drawn separately:



$\sigma(C2sp^2, C2sp^2)$

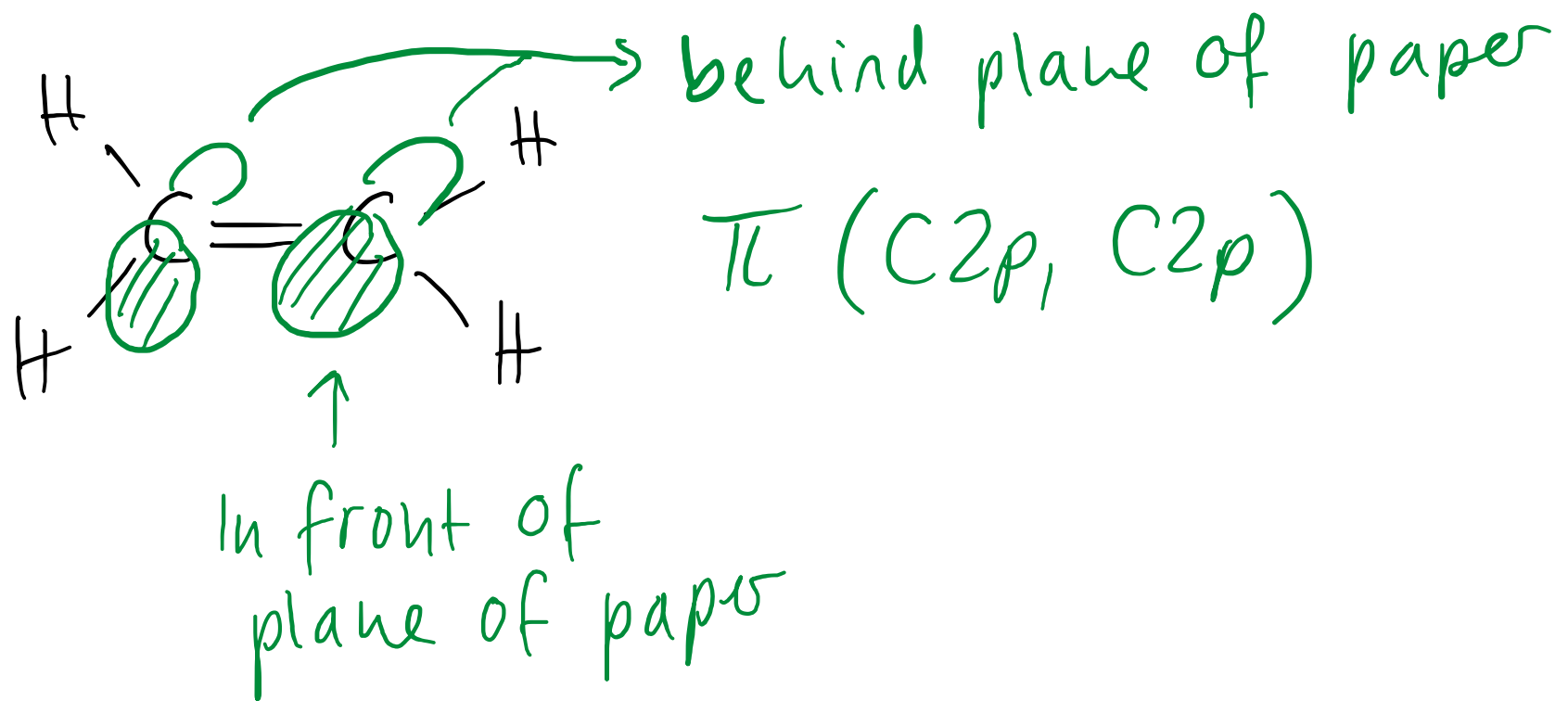


$2 \times \sigma(C2sp^2, H1s)$



$2 \times \sigma(C2sp^2, H1s)$

} Four identical bonds



2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Benzène

sp^2

Le flou π -orbital :

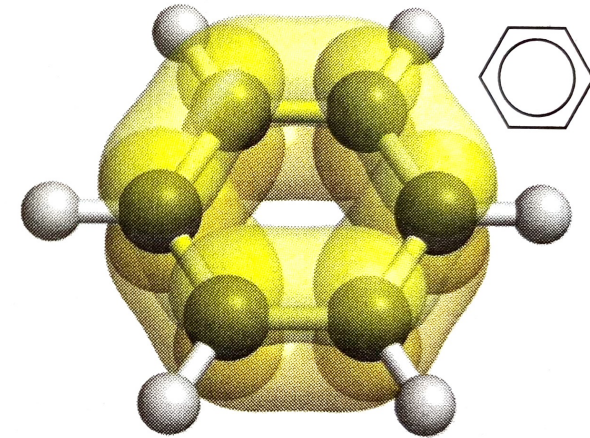
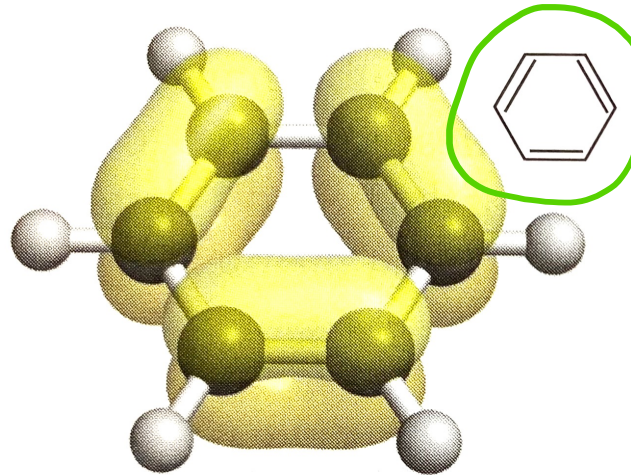
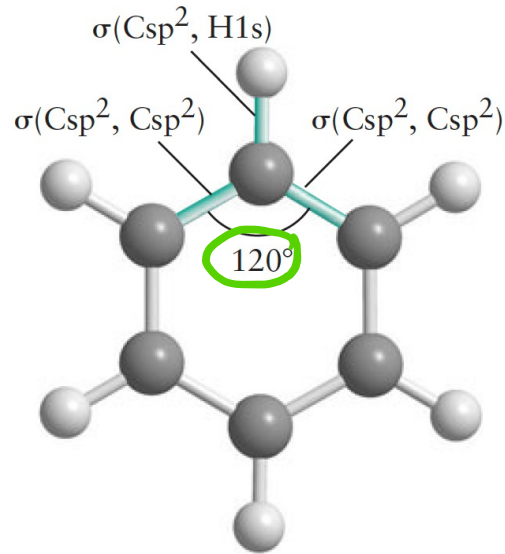


Figure 2F.14 (nouveau livre):

La structure des liaisons sigma dans le benzène.

Figure 2F.15 (nouveau livre):

Les orbitales 2p non hybridées peuvent former une liaison pi avec l'un ou l'autre de leurs voisins immédiats. Deux arrangements sont possibles, l'un d'eux est illustré ici.

Figure 2F.16 (nouveau livre):

La résonance entre deux structures (l'une étant représentée sur la figure 2F.15) produit un double nuage en forme de beignet au-dessus et au-dessous du plan de l'anneau.

2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Rotation autour des doubles liaisons

- Les doubles liaisons empêchent une partie d'une molécule de tourner par rapport à une autre partie.
- La double liaison maintient les molécules à plat.
- Le chevauchement des orbitales 2p dans l'éthène est optimal si les six atomes sont dans le même plan. Pour que la molécule tourne autour de la double liaison, la liaison π devrait se rompre et se reformer.

2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Alcynes

- Chaque carbone forme deux liaisons sp-sigma et deux liaisons pi.
- Angles de 180°

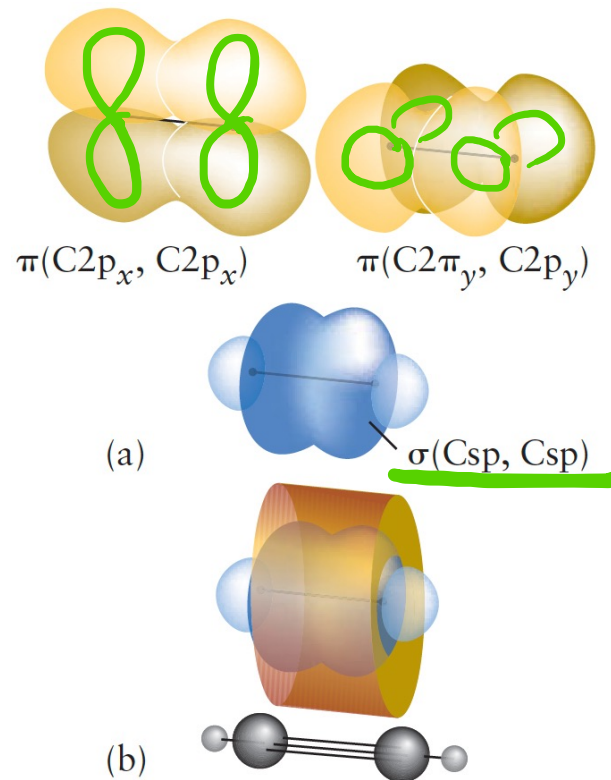


Figure 3.23 (vieux livre)

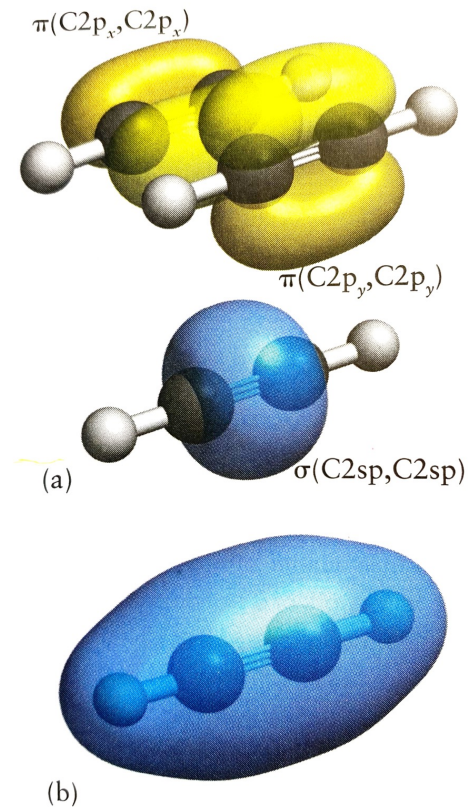
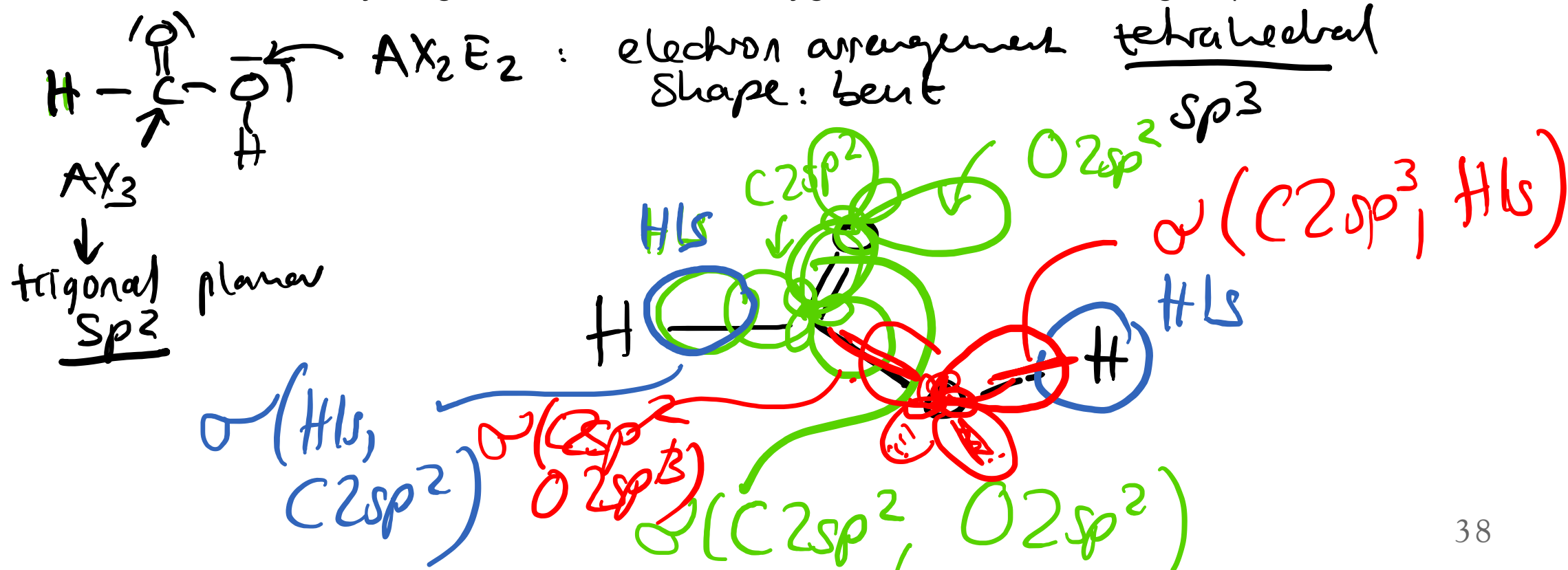


Figure 2F.17 (nouveau livre)

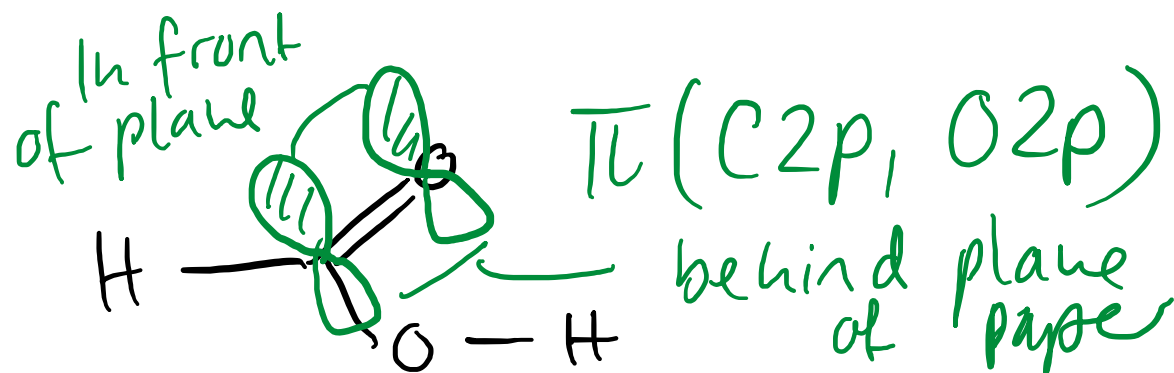
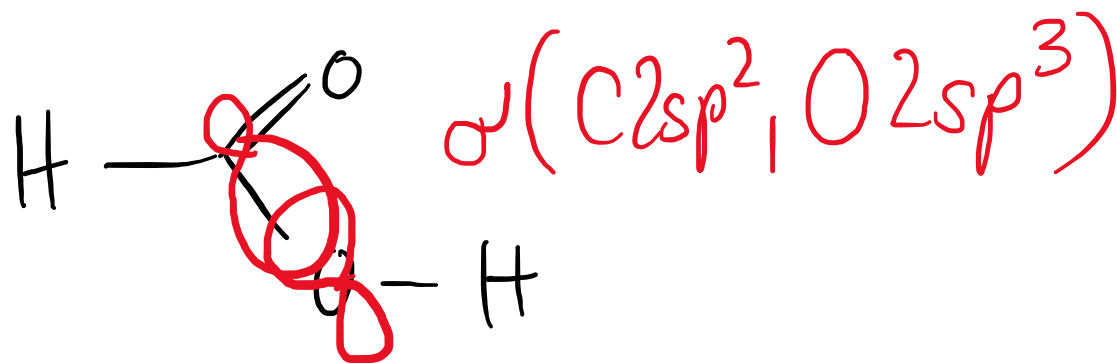
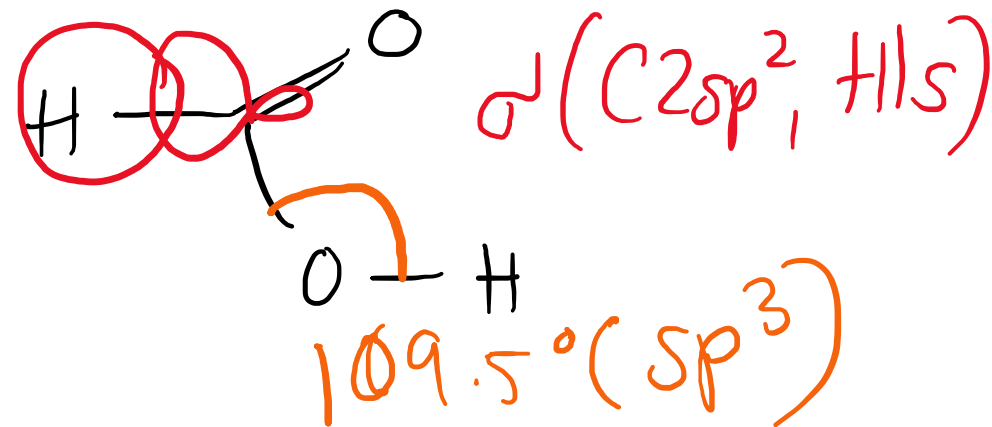
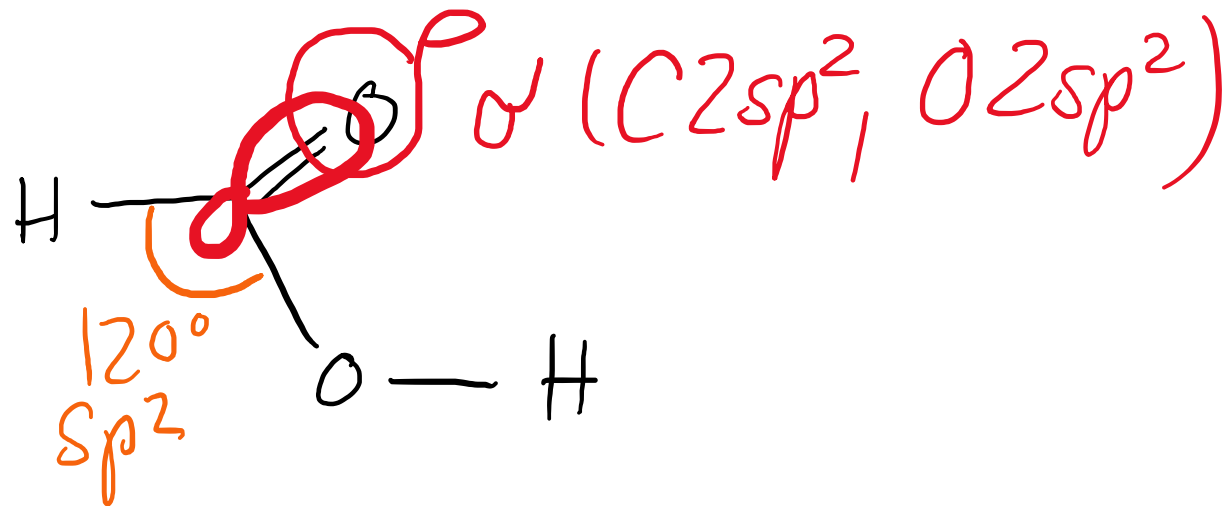
2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Si le temps : Exemple 2F.1 Rendre compte de la structure d'une molécule avec des liaisons multiples

- Expliquez la structure d'une molécule d'acide formique (acide méthanoïque, HCOOH) en termes d'orbitales hybrides, d'angles de liaison et de liaisons σ et π . L'atome de carbone est lié à un atome d'hydrogène, à un atome d'oxygène terminal et à un groupe OH.



Drawn separately:



2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Résumé

Des liaisons multiples se forment lorsqu'un atome forme une liaison σ en utilisant une orbitale hybride sp ou sp^2 et une ou plusieurs liaisons π en utilisant des orbitales p non hybridées. Le chevauchement côte à côte qui forme une liaison π rend une molécule résistante à la torsion, produit des liaisons plus faibles que les liaisons σ et empêche les atomes à grand rayon de former des liaisons multiples.

Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

- ❑ Décrivez la différence entre les liaisons σ et π et identifiez la composition des liaisons simples, doubles et triples.
- ❑ Expliquez l'occurrence et l'importance de la promotion.
- ❑ Décrivez la formation d'orbitales hybrides à partir du mélange d'orbitales atomiques.
- ❑ Expliquez la structure d'une molécule en termes d'orbitales hybrides et de liaisons σ et π .
- ❑ Expliquez les composés hypervalents en utilisant les modèles d'hybridation d'orbitale et de résonance ionique-covalente.
- ❑ Expliquez la rigidité torsionnelle des doubles liaisons entre les atomes.

Résumé : Vous avez appris que selon la théorie de la liaison de valence, une liaison covalente se forme lorsque les électrons des orbitales atomiques appariant leurs spins et que les orbitales se chevauchent. Vous avez appris qu'il existe deux principaux types de liaisons covalentes (σ et π) et que la promotion des électrons se produit si le nombre accru de liaisons qui peuvent se former rembourse l'investissement énergétique. Enfin, vous avez rencontré les concepts d'hybridation, qui permettent de faire correspondre la description de la formation de liaison à la forme moléculaire observée, et les deux approches alternatives à la description de la liaison dans les molécules hypervalentes.