

An abstract graphic at the top of the slide featuring a dense collection of overlapping circles and splatters in various colors. The colors transition from warm tones (yellow, orange, red) on the left to cool tones (purple, blue, cyan) on the right, creating a vibrant, multi-colored effect.

CH-110 Chimie Générale Avancée I

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

Remarques Importantes

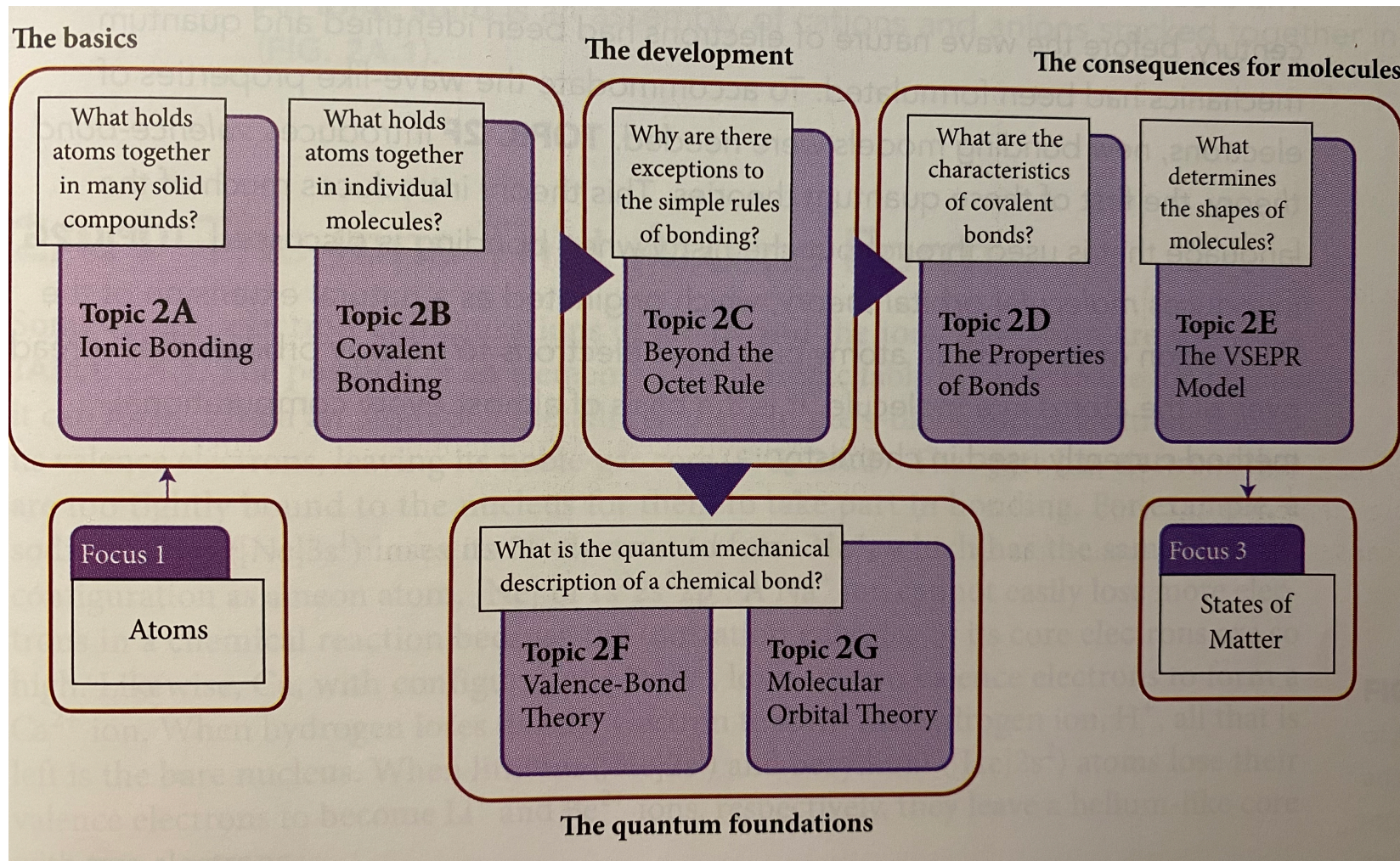
Q&A session:

- Délégués de Classe: contactez-moi lorsque vos dates d'examens seront connues pour organiser la Q&A session, probablement mi-janvier.
- Nous allons ouvrir une channel spéciale sur le forum Ed discussion pour que vous puissiez poster vos questions, qui seront abordés a la Q&A session. Nous ne discuterons un sujet en particulier uniquement si l'une de vos **questions si rapporte spécifiquement**.
- La dernière session d'exercice aura lieu aujourd'hui.
- Vos questions urgentes: vous pouvez continuer a poser vos questions sur le forum Ed discussion.

Questions des étudiants:

- **Question:** pourquoi dessine-t-on généralement les spins avec une flèche vers le haut en VB théorie?
 - Les deux états de spin ($+1/2$ and $-1/2$) sont dégénérés et énergétiquement équivalents. En théorie vous pouvez choisir de les dessiner vers le haut ou vers le bas. L'information importante réside dans la relation entre les spins: parallèles vs. antiparallèles. Lorsque les électrons sont placés dans des orbitales dégénérées un à un, les spins sont parallèles, vous pouvez les dessiner tous vers le haut ou tous vers le bas, de façon conventionnelle on les dessine vers le haut. Pour former des liaisons, des spins antiparallèles sont nécessaires. Donc si vous dessinez un atome avec tous ses spins vers le haut et vous le combinez avec un autre atome pour former une liaison, alors les spins sur l'autre atome devraient être tous dessinés vers le bas.

Aperçu du Chapitre 2 (Focus 2: Les liaisons entre les atomes)



La Théorie des orbitales moléculaires

Topic 2E



Mardi dernier: Topic 2G.1 Les orbitales moléculaires

Topic 2G.2 La configuration électronique des molécules diatomiques

Topic 2G.3 La liaison chez les molécules diatomiques hétéronucléaires

~~Topic 2G.4 Les orbitales chez les molécules polyatomiques~~

Topic 2G.5 Comparaison des différents modèles de liaison

POURQUOI FAUT-IL CONNAÎTRE CES PRINCIPES ?

- La théorie des MO est l'approche quantique la plus commune pour décrire la structure électronique des molécules.
- Essentielle à la compréhension des propriétés moléculaires et des matériaux modernes.

QUELLES SONT LES CONNAISSANCES QUE VOUS DEVEZ AVOIR ?

- Orbitales atomiques (Topic 1D)
- L'interprétation de la fonction d'onde selon Born (Topic 1C)
- Le principe de Aufbau (Topic 1E)
- L'électronégativité (Topics 1F and 2D)

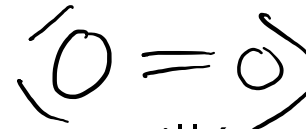
2G.1 Orbitales Moléculaires

Les limites de la théorie de la liaison de valence

On sait que l'oxygène est paramagnétique:

<https://www.youtube.com/watch?v=Lt4P6ctf06Q> ←

- Attiré par les champs magnétiques
- O_2 doit posséder des électrons non appariés



→ Ce qui ne peut pas s'expliquer par la VB théorie.

Une nouvelle théorie est nécessaire.



Figure 2G.10 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

Théorie des orbitales moléculaires (MO) vs. Théorie de la liaison de valence (VB)

Théorie MO

- Comble les limitations de la théorie VB
- Permet une meilleure compréhension des paires d'électron liantes
- Plus facile à calculer (numériquement) que la théorie VB

Théorie MO: les électrons occupent des orbitales **délocalisées** sur l'entièreté de la molécule.

Théorie VB: les électrons sont **localisés** entre deux atomes.

2G.1 Orbitales Moléculaires

Théorie des orbitales moléculaires (MO) vs. Théorie de la liaison de valence (VB)

Aspect	VB Theory	MO Theory
Wave Function Mixing	Combines atomic orbitals into <u>hybrid</u> orbitals	Combines atomic orbitals into <u>molecular</u> orbitals
Localization	Localized between specific atoms	<u>Delocalized</u> over the entire molecule
Bonding Description	Overlap of orbitals, <u>hybridization</u> sp^3, sp^2, sp	<u>Bonding</u> and <u>anti-bonding</u> orbitals, delocalized π bonds

2G.1 Orbitales Moléculaires

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

- **Former des liaisons = combiner les fonctions d'ondes des atomes**
- Le terme technique associé à l'addition de fonctions d'ondes est «former des combinaisons linéaires».

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

- Cette équation représente **une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)**.
- Une orbitales moléculaire former par la combinaison linéaire des orbitales atomiques de différents atomes est appelée **LCAO-MO**.

2G.1 Orbitales Moléculaires

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

- Les MOs sont des fonctions mathématiques bien définies que l'on peut évaluer en n'importe quel point de l'espace et représenter en trois dimensions.
- Le carré de la fonction d'onde est la **densité de probabilité** de trouver un électron en ce point. Là où Ψ^2 est grand, la probabilité de trouver un électron est haute.
- La forme précise de la MO dépend **de la séparation internucléaire**, que l'on peut varier au fil des calculs pour explorer ces changements de formes ainsi que les énergies correspondantes lorsque la longueur d'onde varie.

2G.1 Orbitales Moléculaires

Orbitales Liantes

Une combinaison linéaire qui résulte en une diminution de l'énergie totale, i.e. Eq.1, est appelée **orbitales liante**, représentée par σ (ici σ_{1s}).

La combinaison linéaire de N orbitales atomiques résulte en la formation de N orbitales moléculaires.

Exemple de l'hydrogène: LCAO-MOs sont construites à partir de deux orbitales atomiques, *deux orbitales moléculaires sont formées*.

Orbitale liante:

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

Orbitale anti-liante:

$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$$

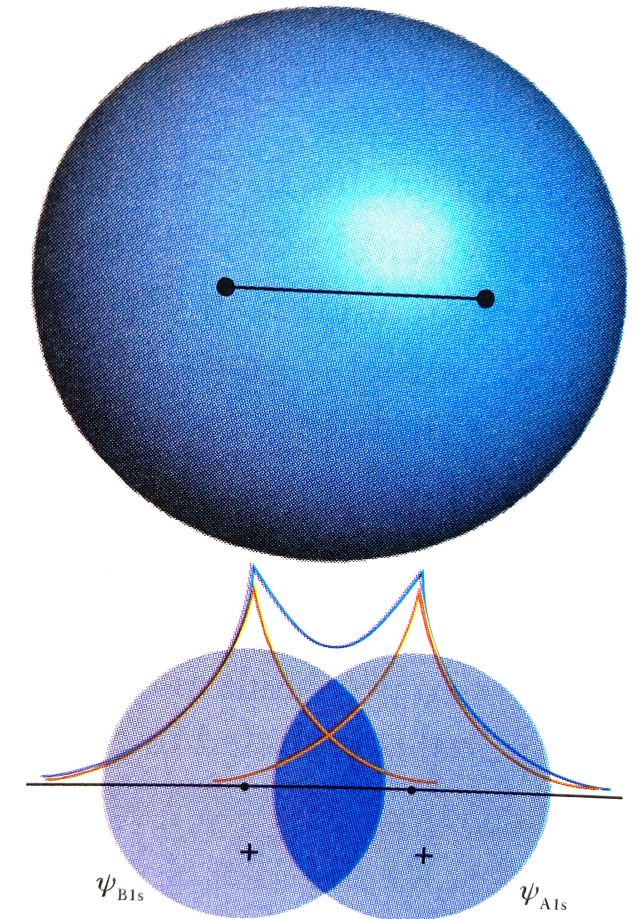


Figure 2G.1 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

Orbitales Anti-liantes

Orbitale liante:

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

Orbitales anti-liantes:

$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$$

Un signe négatif indique que l'amplitude de Ψ_{B1s} **est soustraite** de l'amplitude de Ψ_{A1s} dans la région où elle se superpose. Cette soustraction résulte en une région spécifique où les **AOs s'annule parfaitement**. Une «surface nodale» est formée, il s'agit d'un plan qui se situe a mi-distance entre les deux noyaux.

Un électron qui occupe une telle orbitale est largement exclu de l'espace internucléaire et possède une **énergie plus haute** que celle associé aux orbitales atomique impliqués.

Une combinaison d'orbitales atomiques résultant en une orbitales de plus haute énergie est appelée une **orbitales anti-liante, et représentée par σ^*** (ici: σ_{1s}^*).

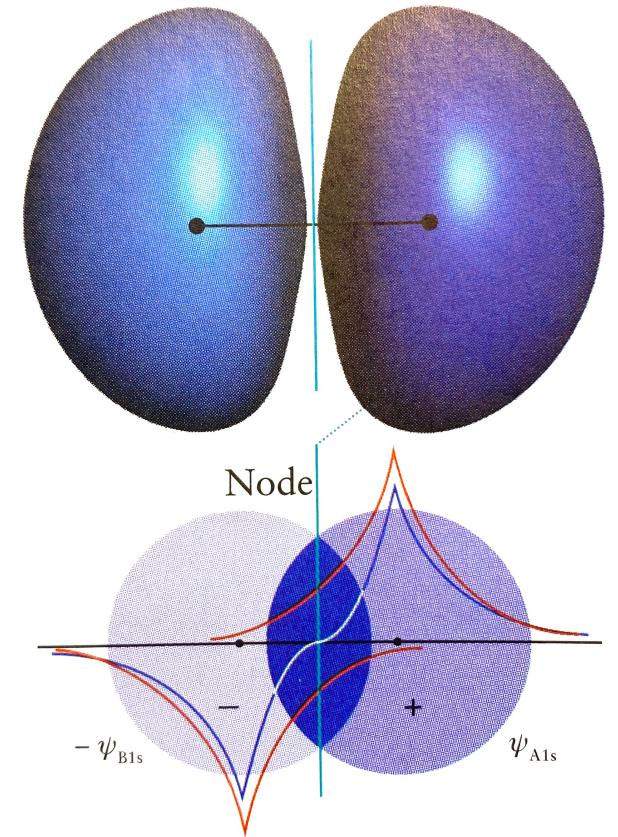
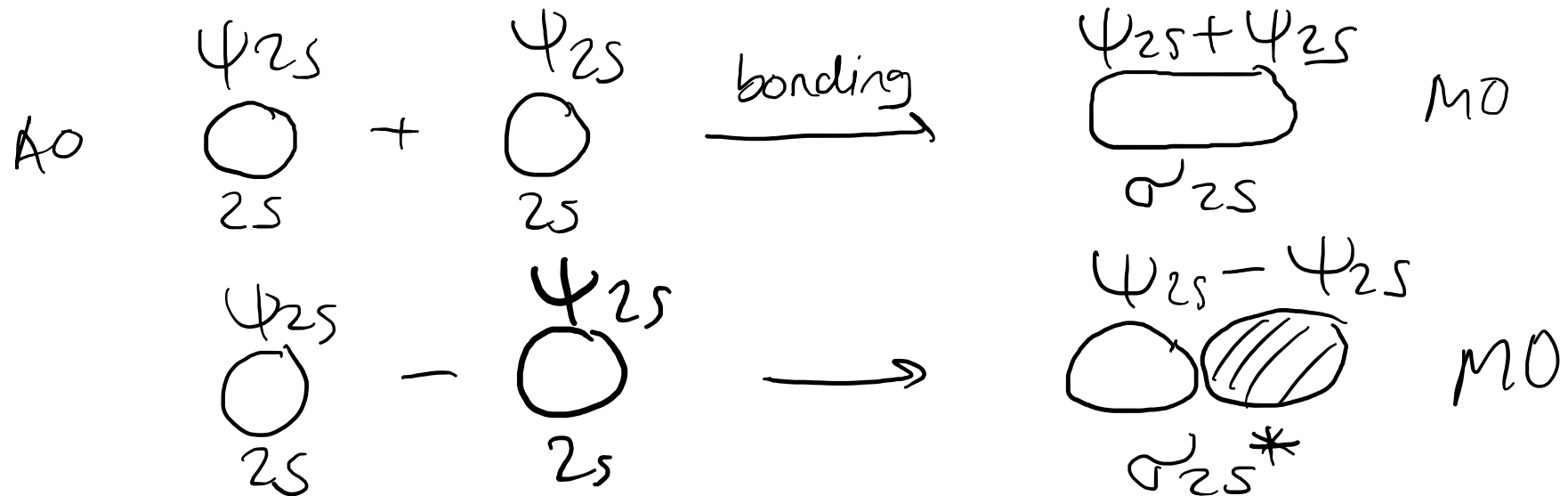


Figure 2G.2 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

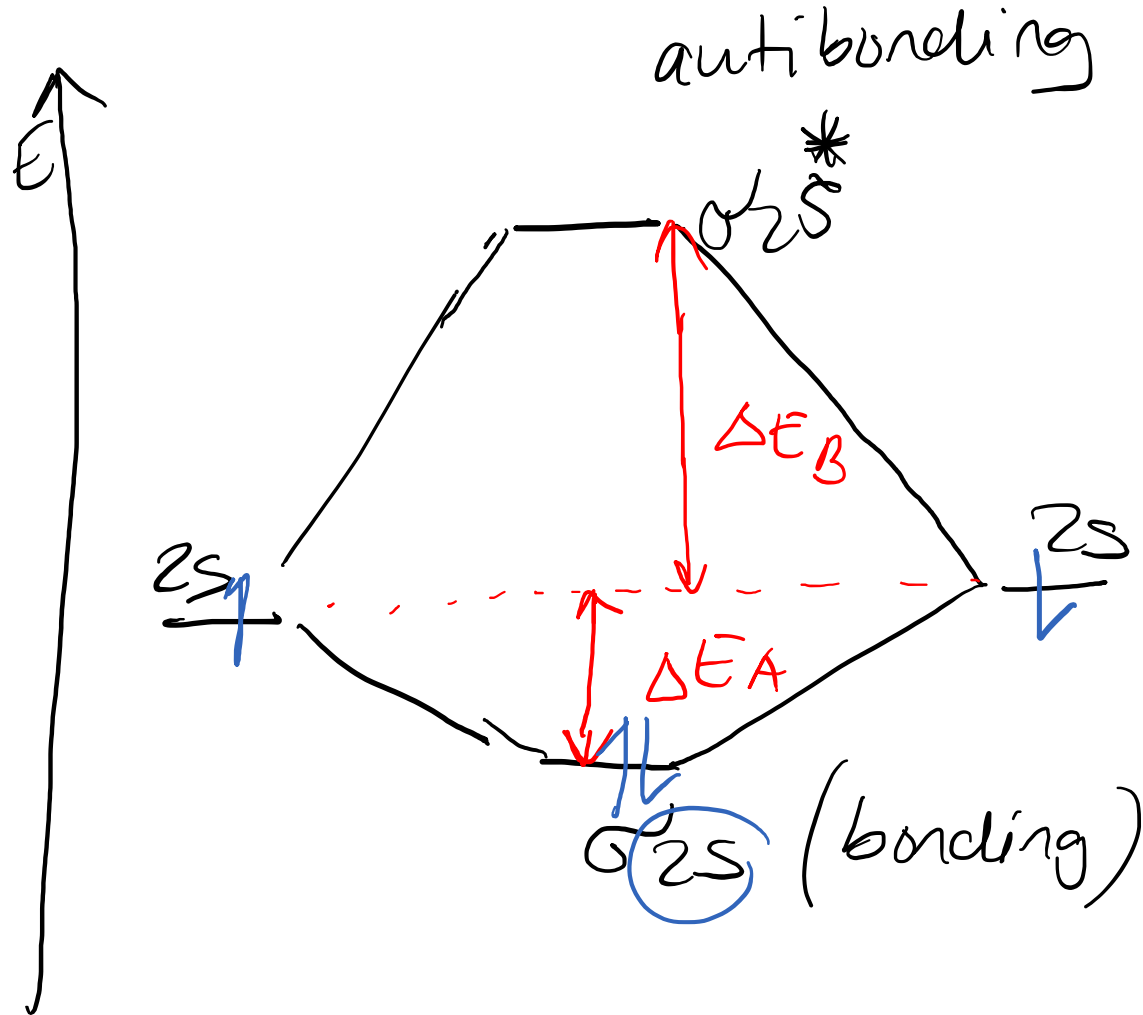
Orbitales Moléculaires de Li_2 | valence e^-



↑
mistake during lecture!

2G.1 Orbitales Moléculaires

Diagramme moléculaire de Li_2



$$\Delta E_B > \Delta E_A$$

Bond order :

$$b = \frac{1}{2}(N_e - N_e^*)$$

$$b(\text{Li}_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = \underline{\underline{1}}$$

2G.1 Orbitales Moléculaires

Diagramme de MO

Les énergies relatives des orbitales atomiques initiales et les orbitales moléculaires liante et anti-liantes sont représentées sur un diagramme de niveaux d'énergie d'orbitales moléculaires (**Fig 2G.3**)

- Le diagramme représente **les énergies relatives** des AOs et des MOs.

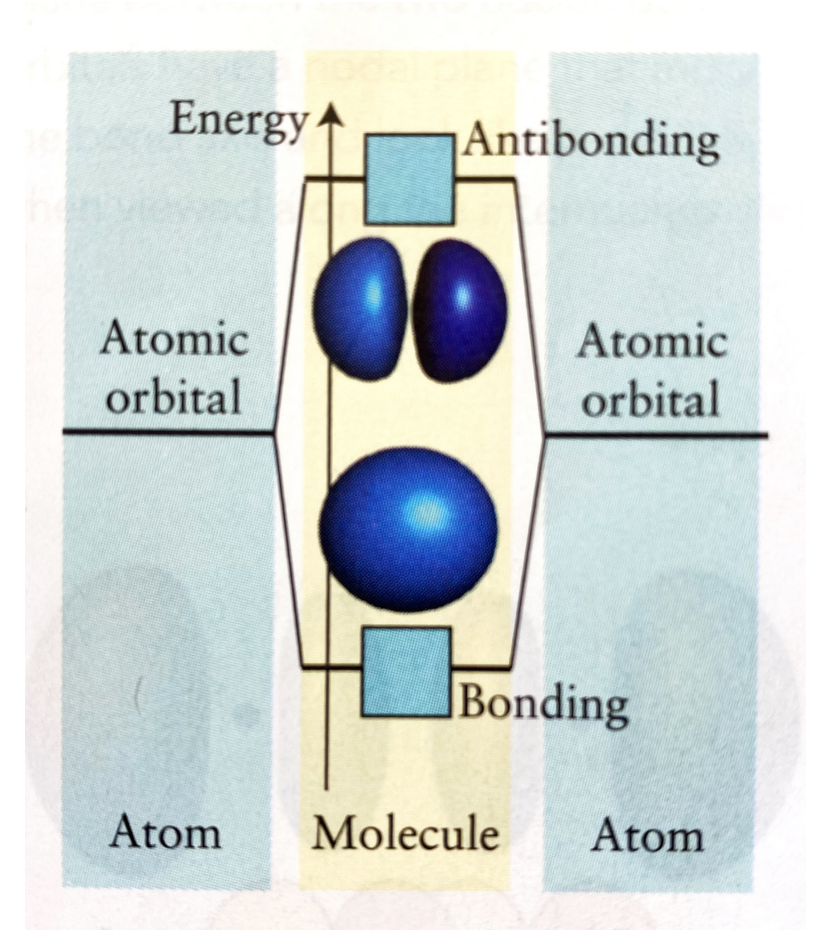


Figure 2G.3 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

Diagramme MO:

- L'augmentation en énergie d'une **orbitales anti-liantes** est **typiquement légèrement plus grande** que la diminution de l'énergie de l'orbitales liante correspondante.
- Pourquoi? Bien que les orbitales liantes et anti-liante aient un effet énergétique opposé, la **répulsion entre les noyaux** est la même dans les deux cas et pousse chacune des orbitales vers le haut (plus haute énergie) (Fig. 2G.4).

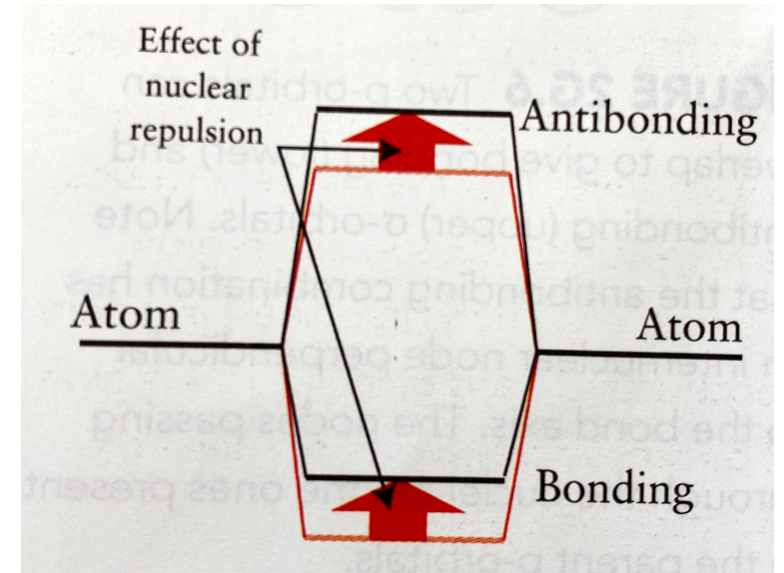


Figure 2G.4 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

Dessiner un diagramme MO

La théorie MO adopte l'approche utilisée pour **prédire la configuration électronique des atomes à plusieurs électrons** (Topic 1E) mais l'applique aux **orbitales moléculaires** plutôt qu'aux orbitales atomiques.

1. Former toutes les Mos qui peuvent être construites à partir des orbitales atomiques de valence disponibles.
2. Les occuper avec les électrons disponibles en partant de la MO la plus basse en énergie.

Dans la théorie MO:

- Une liaison- σ représente une paire d'électrons dans une orbitale- σ .
- La configuration électronique de l'hydrogène (H_2) est σ_{1s}^2 .

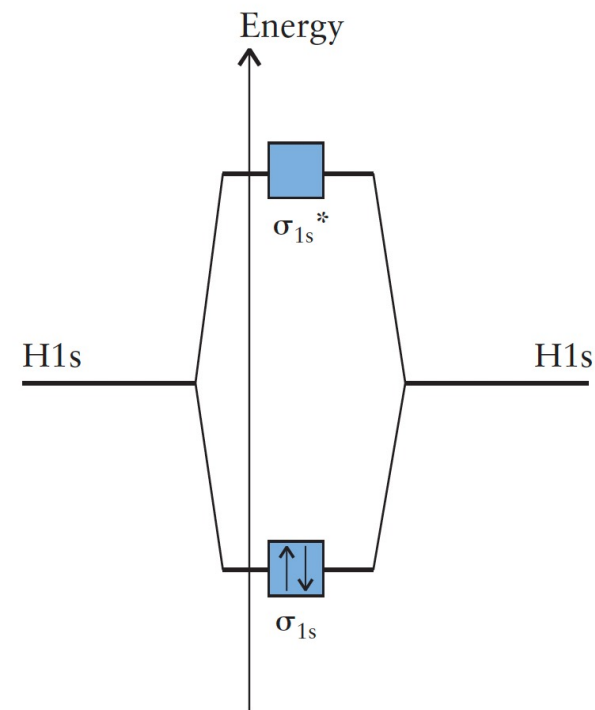


Figure 2G.5 (new book)

2G.1 Orbitales Moléculaires

Résumé

Les orbitales moléculaires sont formées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques: Lorsque les orbitales atomiques interagissent de manière **constructive**, elles forment des **orbitales liantes**; lorsqu'elles interagissent de manière **destructive**, elles forment **des orbitales anti-liantes**. N orbitales atomiques se combinent pour former N orbitales moléculaires.

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

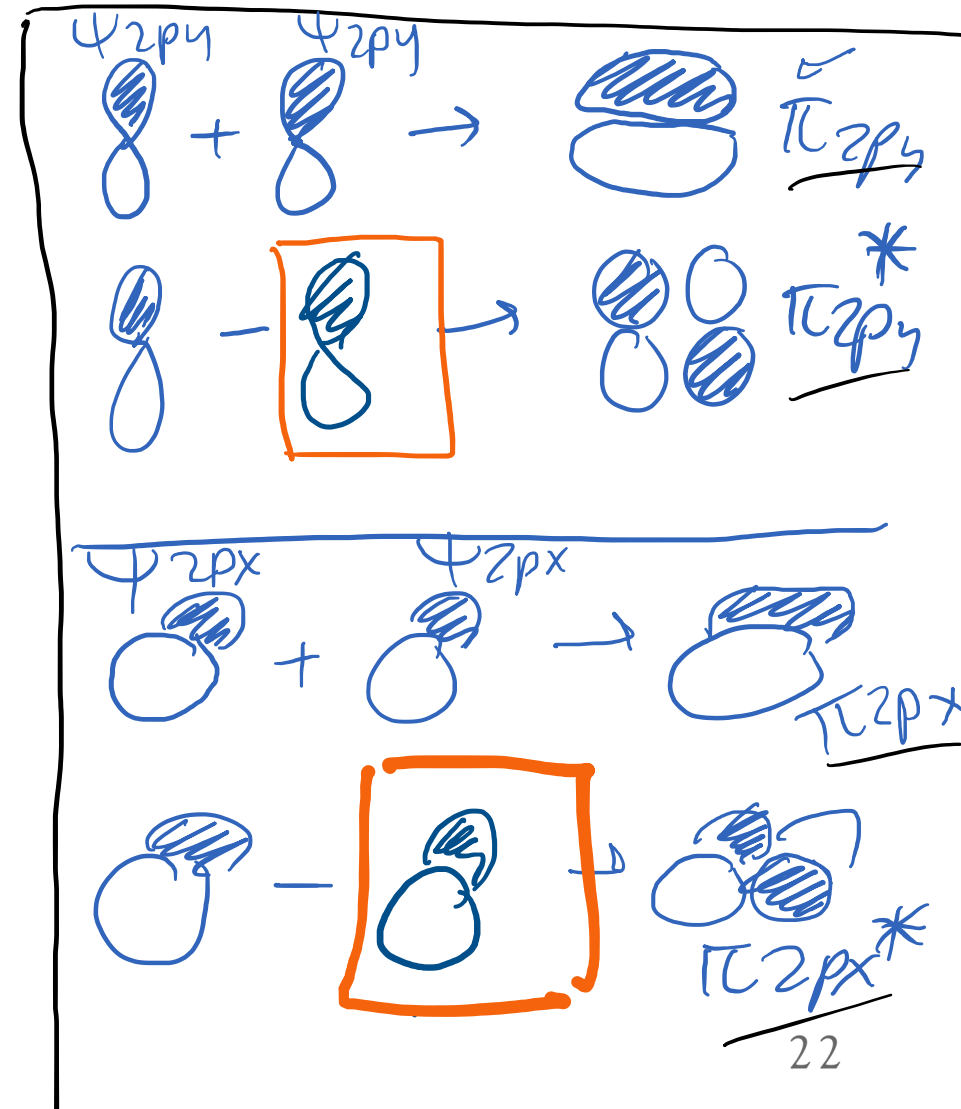
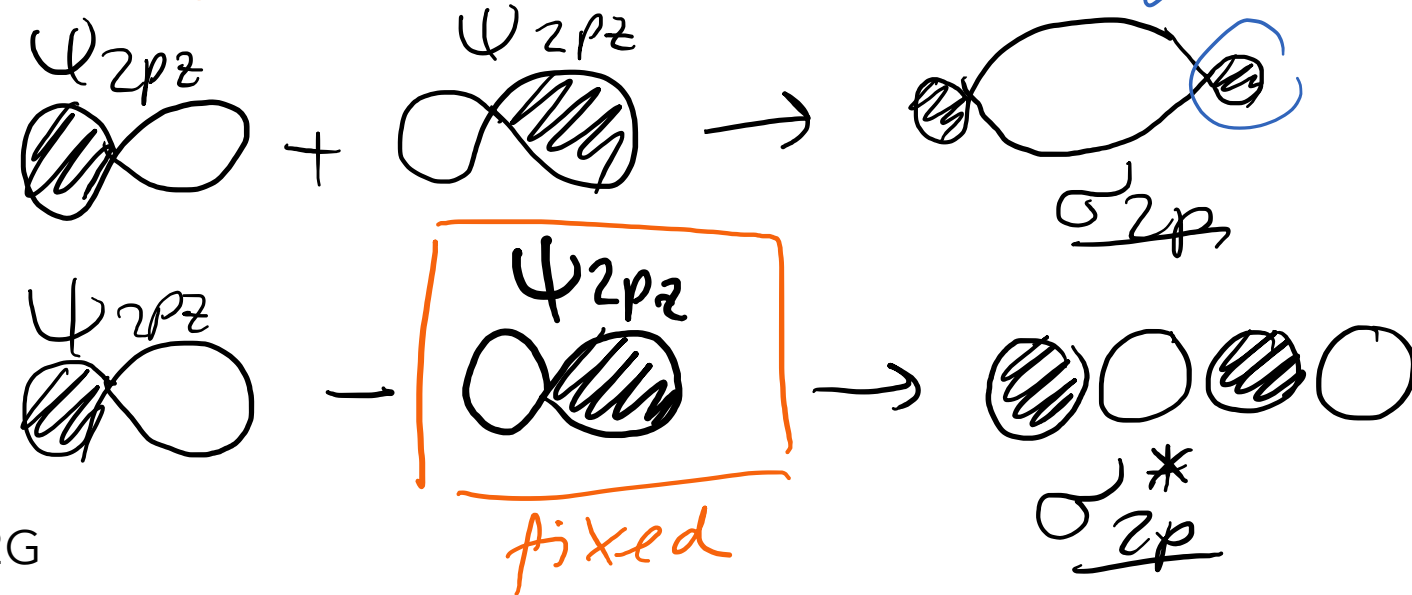
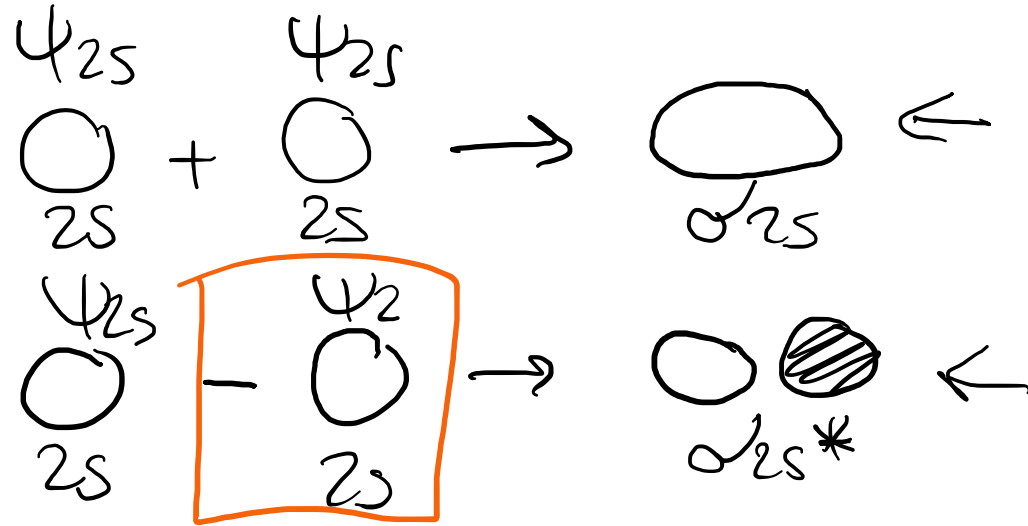
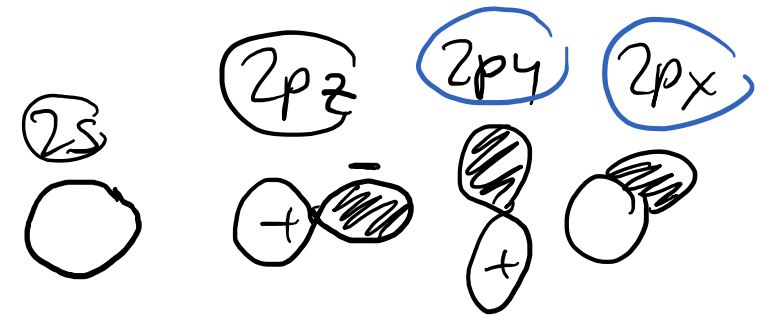
Procédure à suivre pour déterminer la configuration électronique des molécules diatomiques

Les orbitales moléculaires sont construites à partir des orbitales atomiques de valences disponibles (occupées ou non). Les électrons de valences sont ensuite distribués au sein de ces orbitales moléculaires selon les règles suivantes:

1. Les électrons occupent en premiers lieux les orbitales de plus basse énergie, et occupent ensuite les autres orbitales en suivant l'ordre énergétique croissant.
2. Selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale moléculaire peut être occupée par deux électrons au maximum. Si l'orbitale est pleine, alors les spins des électrons correspondants sont couplés ($\uparrow\downarrow$).
3. Si plusieurs orbitales moléculaires dégénérées (de même énergie) sont disponibles, les électrons les occupent une à une et adoptent des spins parallèles (règle de Hund).

2G.1 Orbitales Moléculaires

Orbitales Moléculaires de $O_2^{1/2} \times 2s, 3 \times 2p$

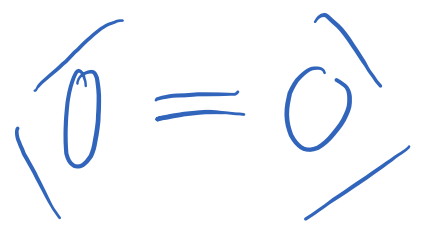


Le diagramme MO de O₂

12 valence e⁻

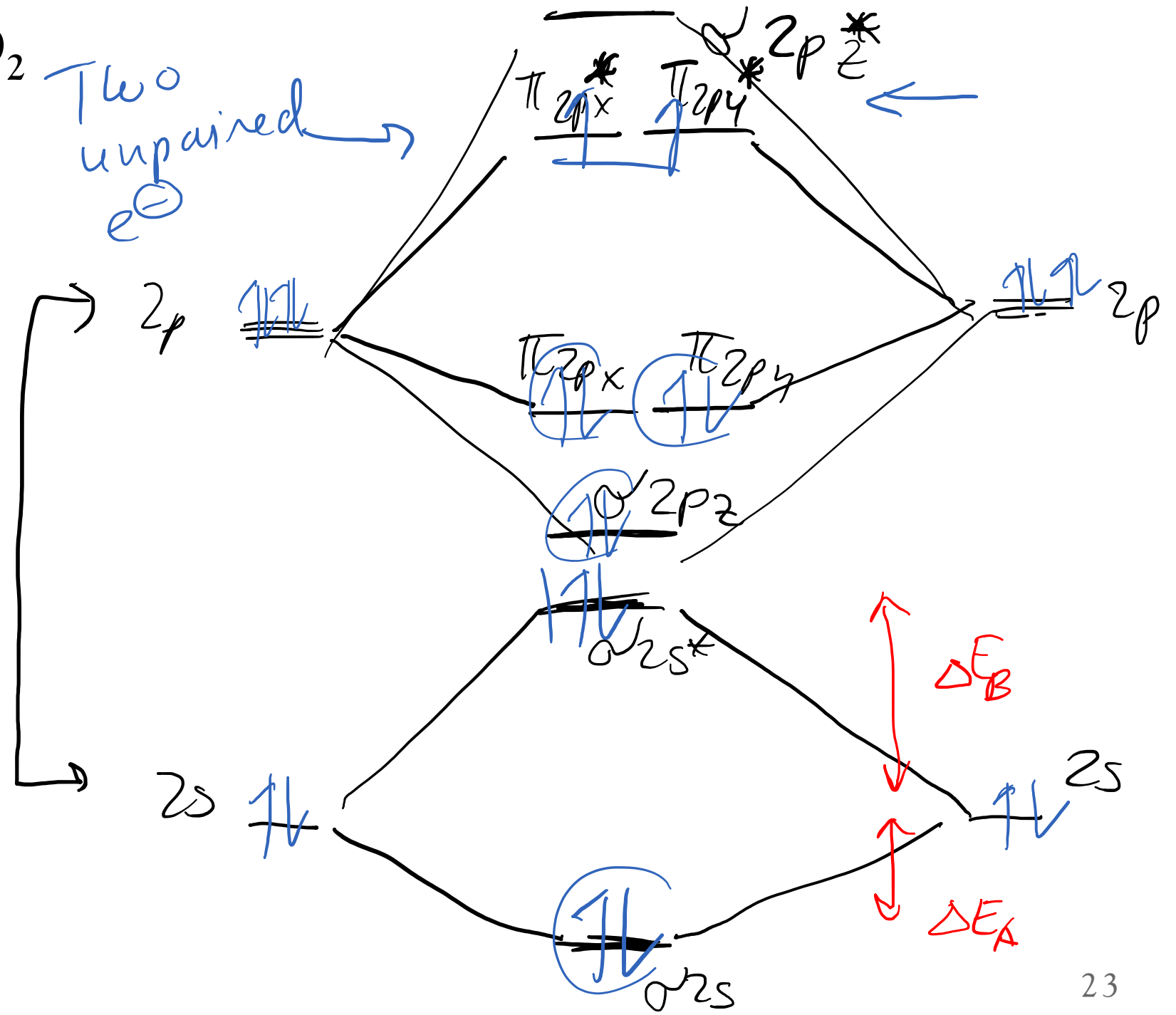
$b = \frac{1}{2}(8 - 4)$

$= 2$

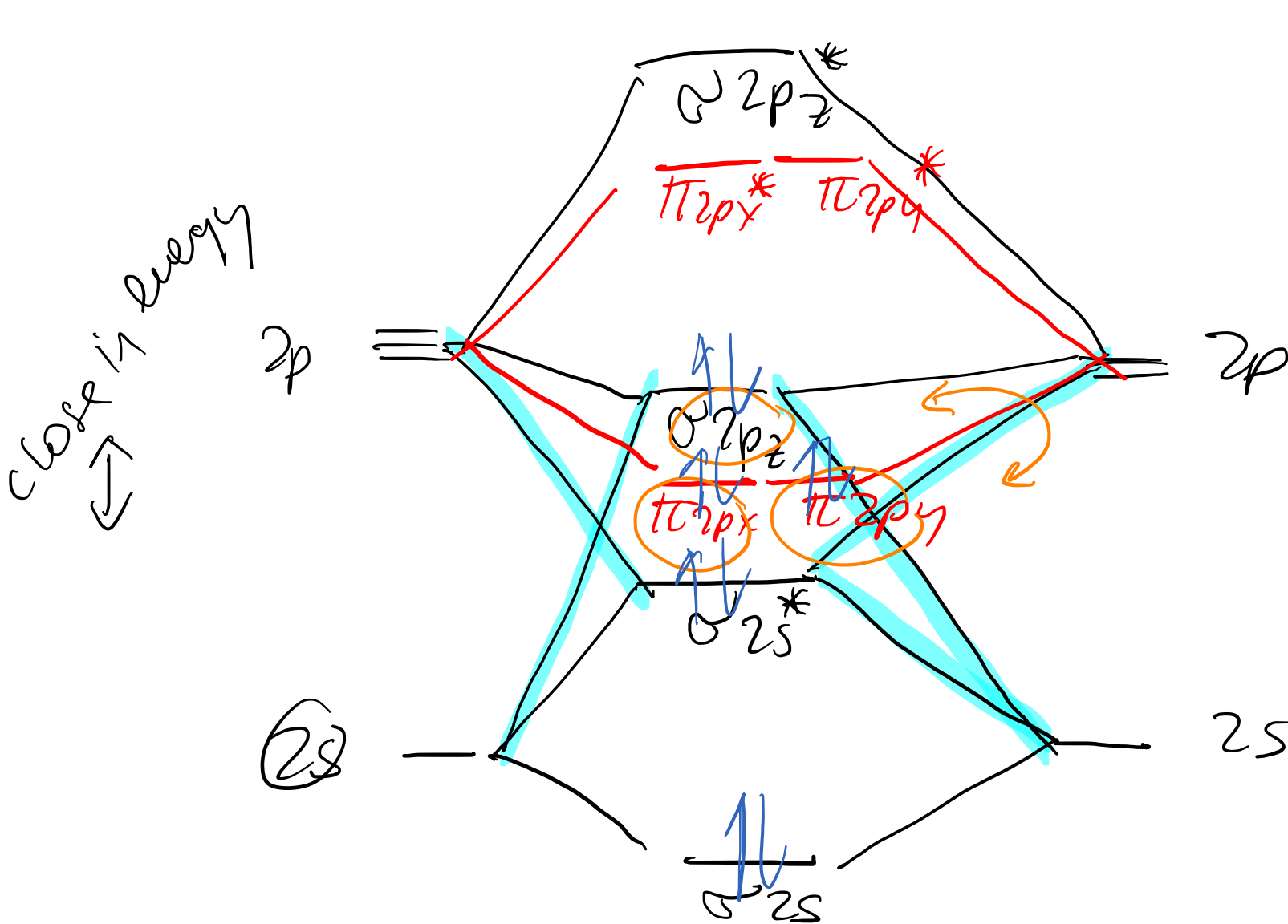


large energy gap

Two unpaired e⁻



Le diagramme MO de N_2 $2s$ & $2p$ are close in energy



$$b = \frac{1}{2} (8 - 2) = \underline{\underline{3}}$$



Le diagramme MO de CO

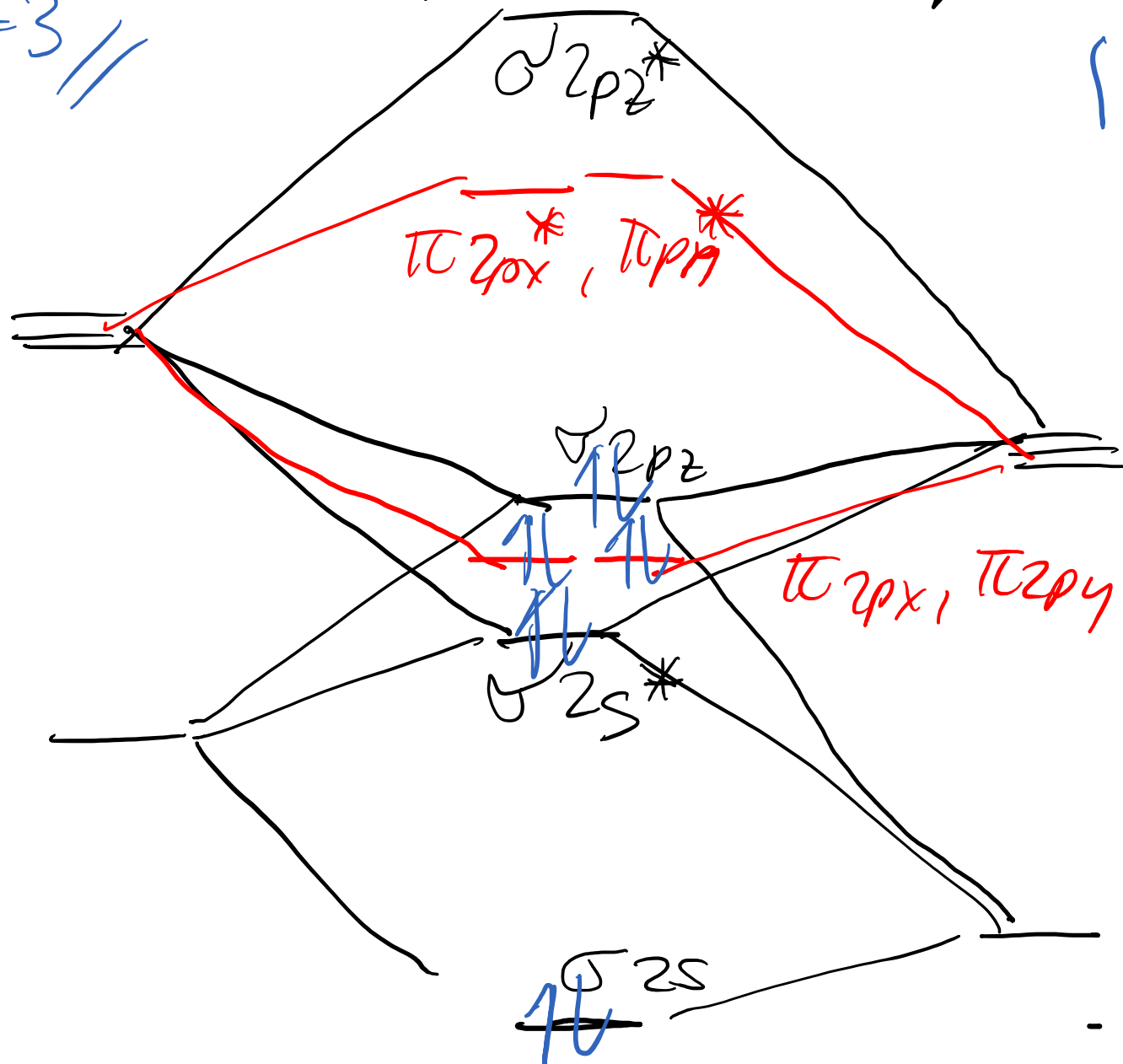
$$b = \frac{1}{2}(8-2) = 3 //$$

F O N C I B r I S C H
 $\uparrow$ $\uparrow$



C 2p

C 2s



O 2p

O 2s

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

MOs de valence pour les périodes 1 & 2 molécule diatomiques homonucléaire

- La période 2: les orbitales 2s et 2p sont disponibles (4 orbitales atomiques)
- Pour les molécules diatomiques: 8 AOs sont disponibles pour former 8 MOs
- Les orbitales 2s se superposent pour former deux orbitales σ : une liante (σ_{2s}) et une anti-liante (σ_{2s}^*) (ressemble les σ_{1s} et σ_{1s}^* dans la molécule d'hydrogène).

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

MOs de valence pour les périodes 1 & 2 molécule diatomiques homonucléaire

- 6 orbitales 2p (3 sur chaque atome)
- 2 superposition possible:

1. Face-à-Face

Symétrie cylindrique, orienté le long de l'axe internucléaire (une liante, une anti-liante)

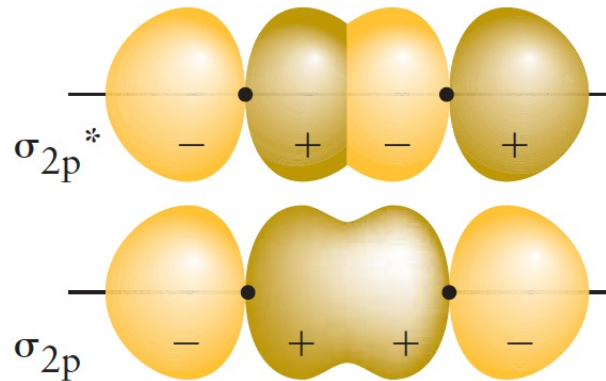


Figure 3.29 (old book)

2. Cote-à-Cote:

- Orienté perpendiculairement à l'axe internucléaire.
- Deux liantes, deux anti-liantes (on n'en représente que deux ci-dessous)

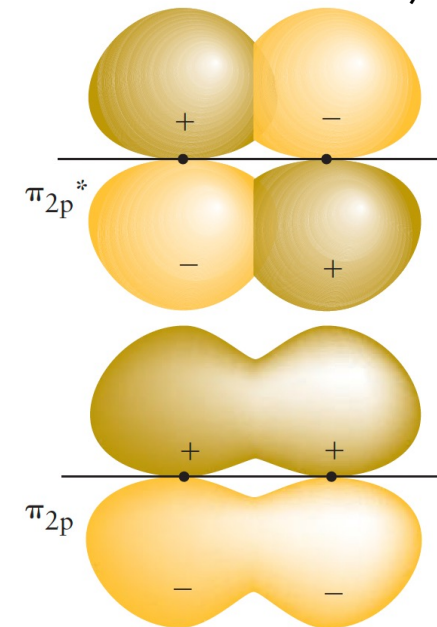


Figure 3.30 (old book)

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

MOs de valence pour les périodes 1 & 2 molécule diatomiques homonucléaire

- 6 orbitales 2p (3 sur chaque atome)
- 2 superposition possible:

1. Face-à-Face

Symétrie cylindrique, orienté le long de l'axe internucléaire (une liante, une anti-liante)

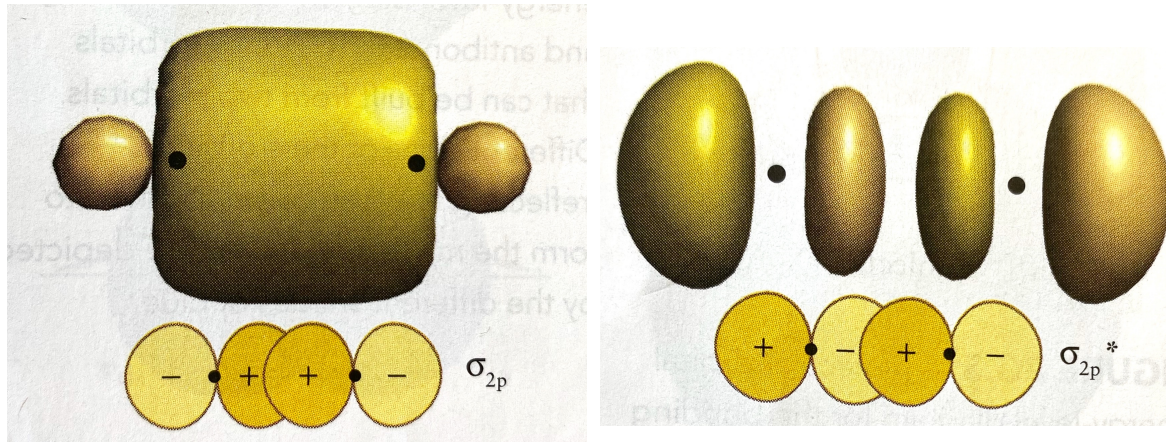


Figure 2G.7 (new book)

2. Cote-à-Cote:

- Orienté perpendiculairement à l'axe internucléaire.
- Deux liantes, deux anti-liantes (on n'en représente que deux ci-dessous)

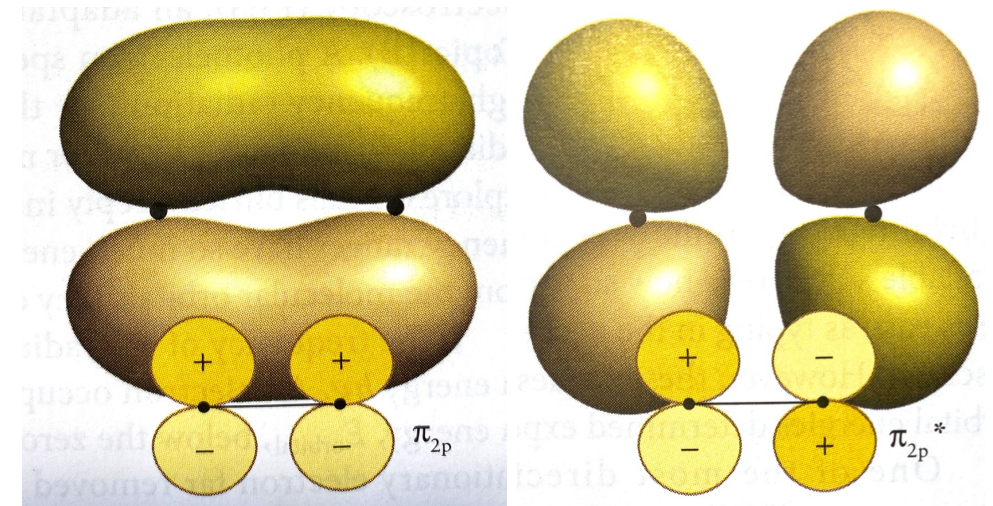


Figure 2G.8 (new book)

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Orbitales σ et π

- Une **orbitale σ** est une orbitale moléculaire avec une **symétrie cylindrique** et ne forme **aucun plan contenant l'axe internucléaire**.
- Une **orbitale π** est une orbitales moléculaire avec un plan nodal **qui contient l'axe internucléaire**.
- Chacun de ces types d'orbitales peut être liante ou anti-liantes:
Les orbitales liantes ne possèdent pas de nœuds issus de l'interaction destructive des fonctions d'ondes, les orbitales anti-liantes ne possèdent au moins un.

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Diagramme MO pour les molécules diatomique homonucléaire

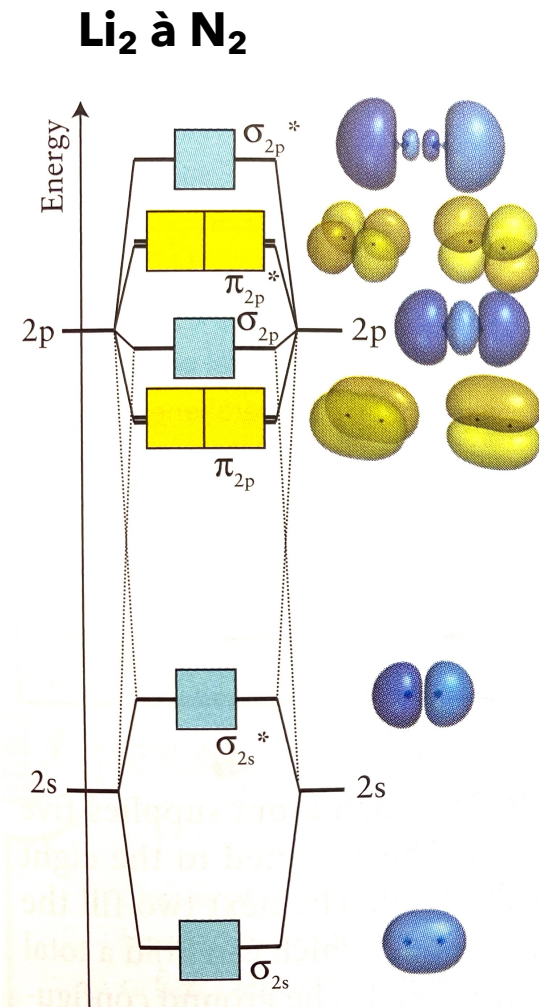


Figure 2G.8 (new book)

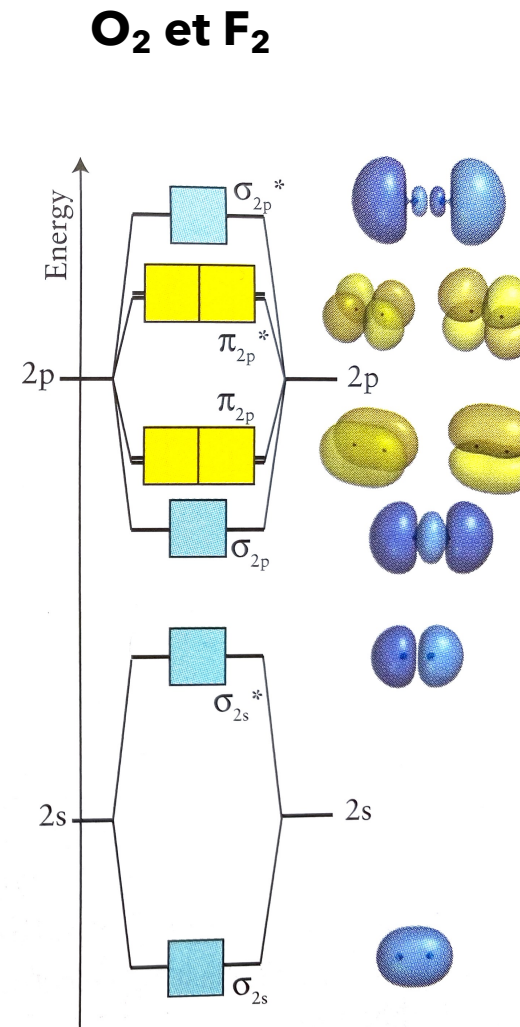


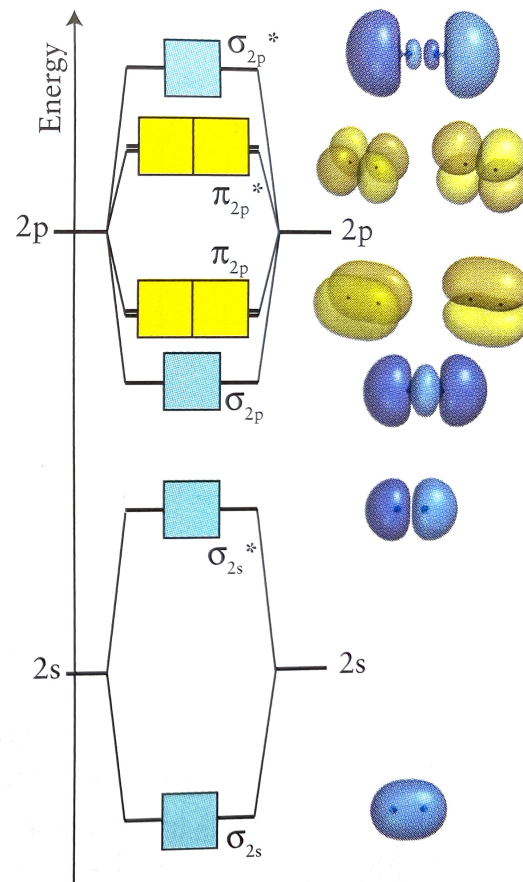
Figure 2G.9 (new book)

- Note: l'ordre des orbitales moléculaires formées est différent !

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Diagramme MO pour les molécules diatomique homonucléaire

O₂ et F₂

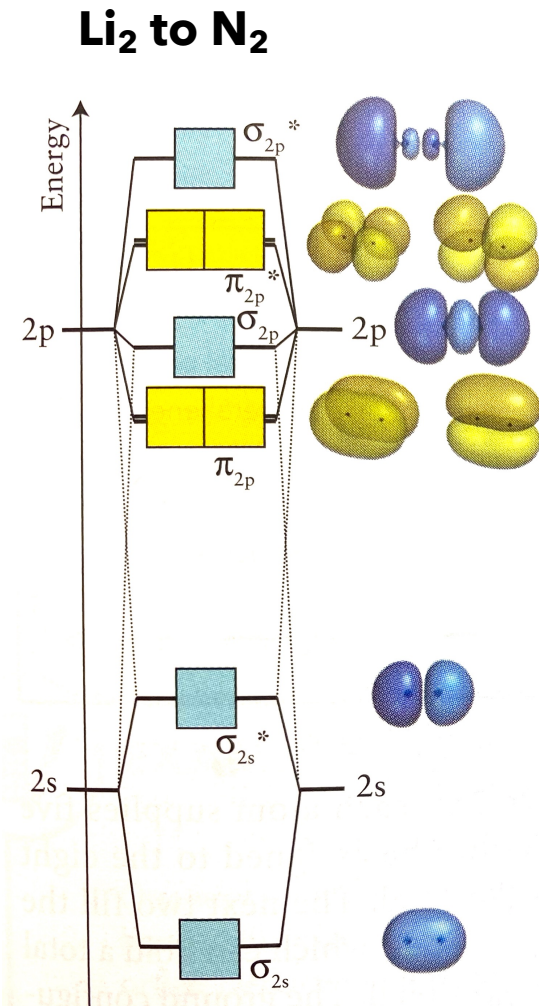


- Note: l'ordre des orbitales moléculaires formées est différent !
- **Les atomes O et F** ont beaucoup d'électrons qui contribuent à l'écrantage'. Les orbitales 2s et 2p sont fortement séparées.
- L'ordre représenté :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Diagramme MO pour les molécules diatomique homonucléaire

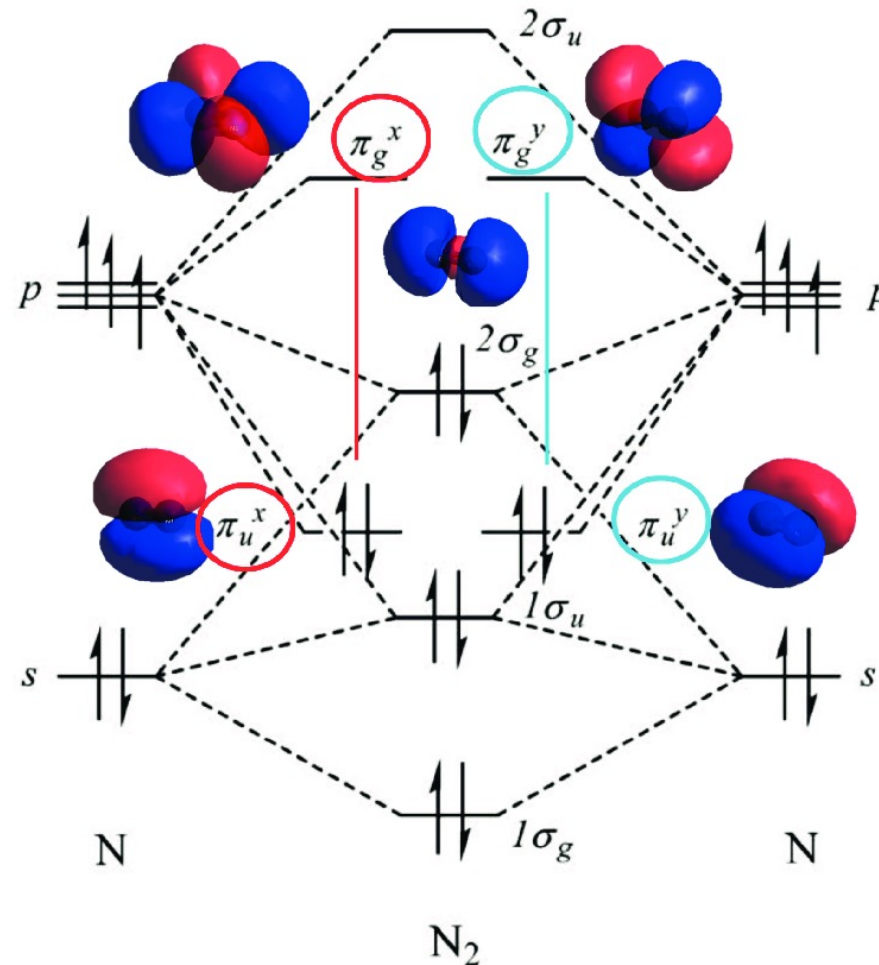


- Note: l'ordre des orbitales moléculaires formées est différent !
- **De Li à N**, ces atomes possèdent moins d'électrons, moins d'écrantage: les orbitales 2s et 2p sont similaires en énergie.
- Les orbitales σ : ces orbitales sont formées par la combinaison d'orbitales 2s ou 2p. **Il est difficile de prédire où est-ce que l'orbitale σ résultante se positionnera.**
- Expérimentalement, elles sont ordonnées comme sur la Figure 2.8:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Diagramme MO pour les molécules diatomique homonucléaire

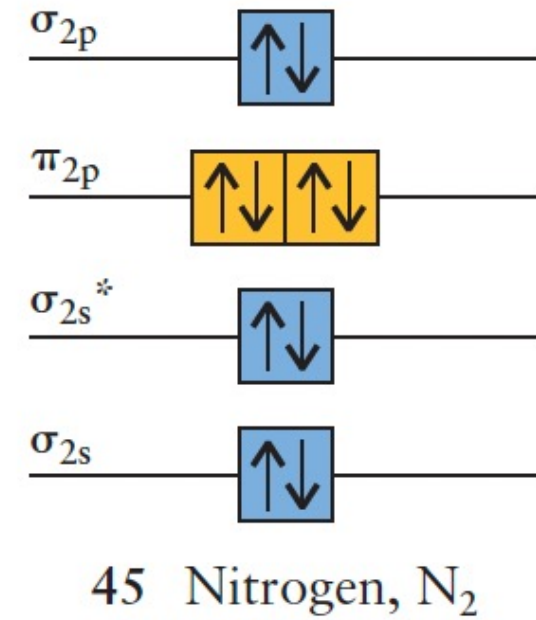
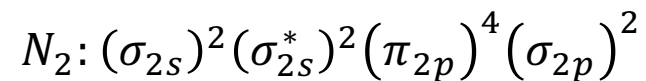


DOI: 10.18502/epoch.v3i1.14416

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Configuration électronique à l'état fondamentale en théorie MO

- Utiliser le principe d'Aufbau pour peupler les orbitales de valences
- Chaque atome fournit 5 électrons de valences
- 10 électrons distribués tel que représenté sur la Figure 2G.8
- Configuration électronique à l'état fondamentale:



2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

L'ordre de liaison en théorie MO

- Dans la théorie MO, l'ordre de liaison, b , représente le nombre net de liaisons, en comptabilisant la compensation entre liaisons liantes et anti-liantes :

$$b = \frac{1}{2} \times (N_e - N_e^*)$$

Nombre d'électrons dans les orbitales liantes: N_e

Nombre d'électrons dans les orbitales anti-liantes : N_e^*

- Pour N_2 , il y a 8 électrons dans les orbitales liantes et 2 dans les orbitales anti-liantes:

$$b = \frac{1}{2} \times (8 - 2) = 3$$

Ce qui est parfaitement en accord avec la structure de Lewis de N_2 .

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

La configuration électronique et l'ordre de liaison en théorie MO

TOOLBOX 3.2

HOW TO DETERMINE THE ELECTRON CONFIGURATION AND BOND ORDER OF A HOMONUCLEAR DIATOMIC SPECIES

CONCEPTUAL BASIS

When N valence atomic orbitals overlap, they form N molecular orbitals. The ground-state electron configuration of a molecule is deduced by using the building-up principle to accommodate all the valence electrons in the available molecular orbitals. The bond order is the net number of bonds that hold the molecule together.

PROCEDURE

Step 1 Identify *all* the atomic orbitals in the valence shells, ignoring how many electrons they contain.

Step 2 Use matching valence-shell atomic orbitals to build bonding and antibonding molecular orbitals and draw the

resulting molecular orbital energy-level diagram (see Figs. 3.31 and 3.32).

Step 3 Note the total number of electrons present in the valence shells of the two atoms. If the species is an ion, adjust the number of electrons to account for the charge.

Step 4 Accommodate the electrons in the molecular orbitals according to the building-up principle.

Step 5 To determine the bond order, subtract the number of electrons in antibonding orbitals from the number in bonding orbitals and divide the result by 2 (Eq. 3).

This procedure is illustrated in Example 3.7.

2G.2 Configuration électroniques des molécules diatomiques

Résumé:

La configuration électronique à l'état fondamentale des molécules diatomiques est obtenue en formant des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de valence des deux atomes puis en remplissant les orbitales moléculaires avec les électrons de valences en suivant l'ordre énergétique croissant tout en satisfaisant le principe d'Aufbau .

2G.3 La liaison pour les molécules diatomique hétéronucléaire

Les molécules diatomiques hétéronucléaires

- Le cas homonucléaire: chaque atome contribue de manière équivalente aux orbitales moléculaires.
- Ceci n'est pas le cas pour les molécules diatomiques hétéronucléaires !
- Les électronégativités sont différentes: chaque atome attire les électrons au sein de la liaison avec une force différente.
- La combinaison linéaire pour les molécules diatomique hétéronucléaires:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

- c_A et c_B : coefficients
- Le carré de la fonction d'onde et la densité de probabilité: si c_A^2 est grand, la MO ressemblera plus a la AO de A; si c_B^2 est grand, la MO ressemblera plus a la AO de B.
- L'atome avec la AO d'énergie la plus basse domine la forme de l'orbitale liante, la densité électronique est plus forte sur cet atome.

2G.3 La liaison pour les molécules diatomique hétéronucléaire

Les molécules diatomiques hétéronucléaires

- Les valeurs relatives de c_A^2 et c_B^2 déterminent le type de liaison:
- Pour une liaison **covalente non-polaire**, $c_A^2 = c_B^2$, et la paire d'électrons qui occupent l'orbitale sont partagés symétriquement.
- Pour une liaison **ionique**, l'un des coefficients, celui du cation, est proche de zéro puisque, l'anion, accapare la quasi-totalité de la densité électronique au sein de l'orbitale.
- Pour une liaison **covalente polaire**, l'orbitale atomique appartenant à l'un des atomes (le plus électronégatif) contribue plus fortement à l'orbitale moléculaire liante, et la paire d'électrons qui l'occupe se trouvera plus probablement à proximité de cet atome que de l'autre.

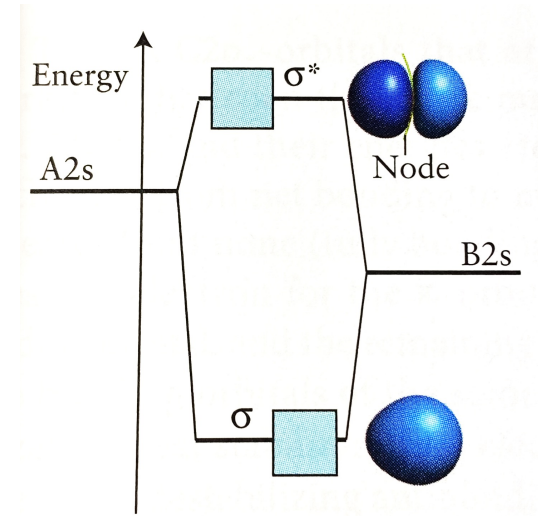


Figure 2G.11 (new book)

2G.3 La liaison pour les molécules diatomique hétéronucléaire

Les molécules diatomiques hétéronucléaires

- Utiliser la même approche que celle pour les diatomiques homonucléaires.
- Les énergies de chaque atome seront différentes.
- Combiner les orbitales 2s et 2p_z de chaque atome pour former une orbitale- σ .
- Combiner les orbitales 2p_x et 2p_y de chaque atome pour former une orbitale- π .
- Les énergies relatives sont difficiles à estimer, mais peuvent être calculer.
- Les énergies relatives des MOs résultantes pour NO et CO (X= N ou C) sont représentées sur la Figure 2G.12

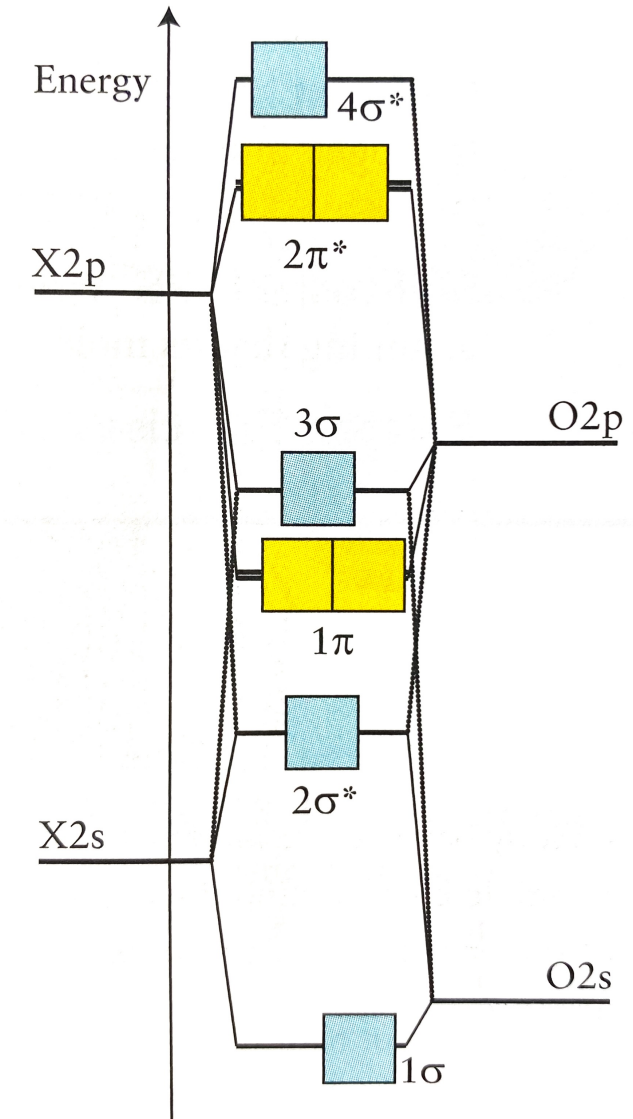


Figure 2G.12 (new book)

2G.3 La liaison pour les molécules diatomique hétéronucléaire

Résumé

La liaison pour les molécules diatomiques hétéronucléaires implique un partage inégal des électrons au sein de la liaison. Les éléments les plus électronégatifs contribuent plus fortement aux orbitales liantes, alors que les éléments les moins électronégatifs contribue plus fortement aux orbitales anti-liantes.

2G.5 Comparaison entre les modèles de liaisons chimiques

Table 2G.1

TABLE 2G.1 Summary of Bonding Models			
	Lewis theory	VB theory	MO theory
Electron location	localized	localized	delocalized
Model construction	count valence electrons, assign bonding electrons and lone pair electrons	build wavefunctions from occupied atomic orbitals	build wavefunctions from all atomic orbitals, add electrons starting from the lowest-energy molecular orbital
Bonding character	resonance forms may be required	resonance forms may be required	resonance not used
Molecular shape	shape predicted by VSEPR	uses hybrid atomic orbitals	calculations used to identify lowest-energy shape

Les capacités que vous avez obtenues vous permettent de:

- ❑ Construire et interpréter un diagramme d'énergie pour les orbitales moléculaires chez les molécules diatomiques hétéro- et homo-nucléaires.
- ❑ Dédire la configuration électronique à l'état fondamentale des molécules diatomique de la deuxième période.
- ❑ Définir et utiliser l'ordre de liaison pour déterminer le nombre de liaison entre deux atomes

Résumé: Vous avez appris que selon la théorie MO, les liaisons son décrites par des fonctions d'ondes (orbitales moléculaires) qui s'étendent sur toute la molécule et que chaque orbitales peut être occupé par deux électrons au plus. Vous avez pris connaissance des orbitales σ et π ainsi que les orbitales liantes, anti-liantes, et non-liantes. Leur remplissage systématique en suivant le principe d'Aufbau permet de prédire la configuration électronique à l'état fondamental d'une molécule. Vous savez en quoi la théorie MO explique le caractère paramagnétique de certaines molécules.