



CH-110 Advanced General Chemistry I

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

Notes d'intendance

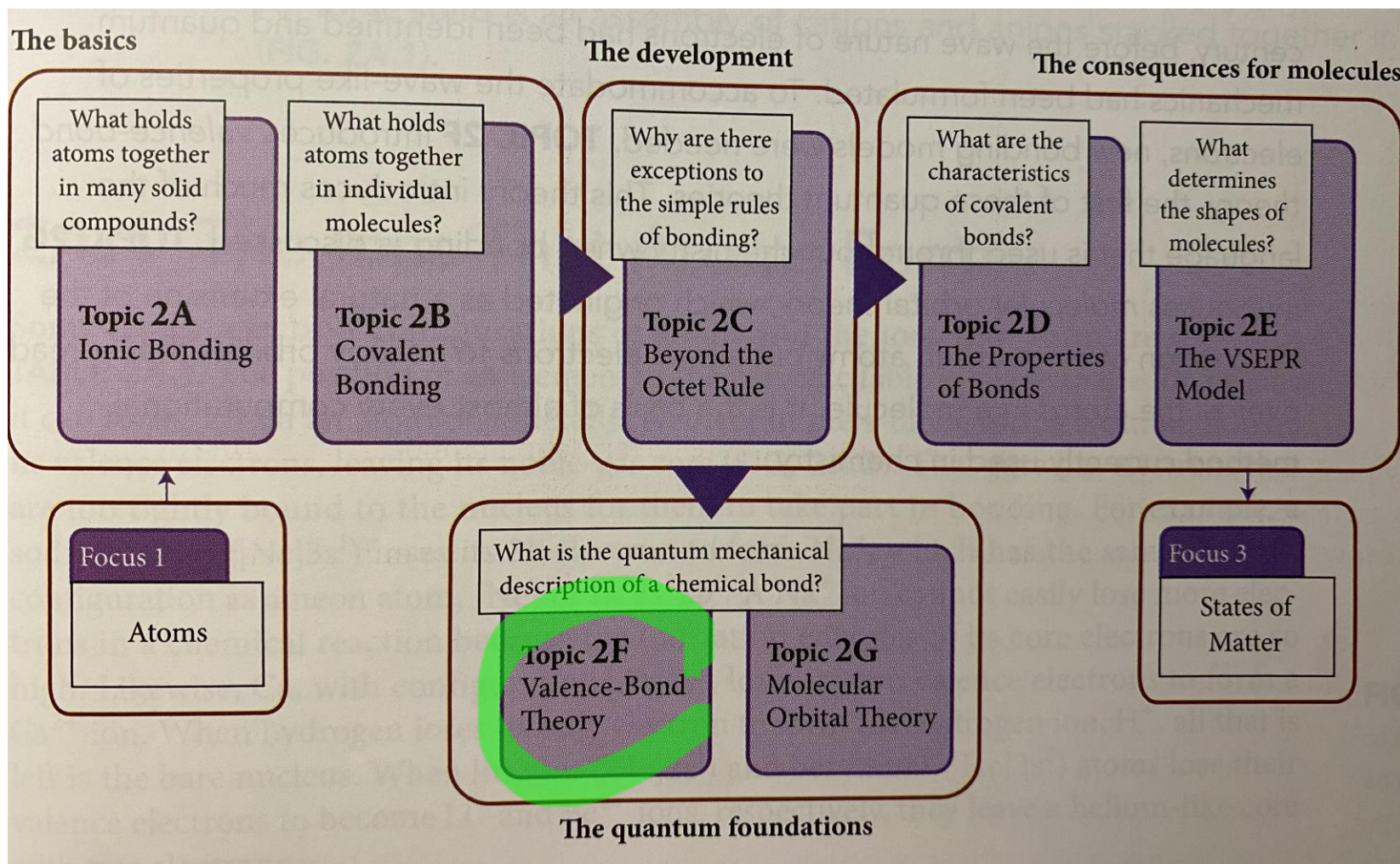
- Programme mis à jour : plus de "Sujet 3D : Forces intermoléculaires"
- Exercices mis à jour :

Exercice 8 (Sujet 2E : Théorie de la liaison de valence)

Exercice 9 (Sujet 2G : Théorie des orbitales moléculaires)

- Profitez des deux dernières séances de travaux dirigés !
- Examen d'entraînement le dernier jour (**vendredi 14 novembre**)
→ Les solutions seront mises en ligne sur **Moodle** après l'examen.
- Une séance de révision sera programmée en **janvier**.
→ (Représentant de la classe : veuillez me contacter après le cours dans les deux prochaines semaines.)

Overview Chapter 2 (Focus 2: Bonds Between Atoms)



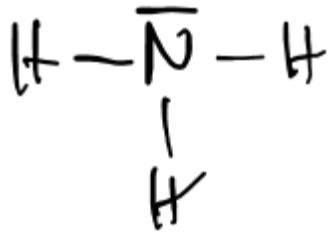
Théorie de la liaison de valence

Topic 2F

2F Théorie de la liaison de valence

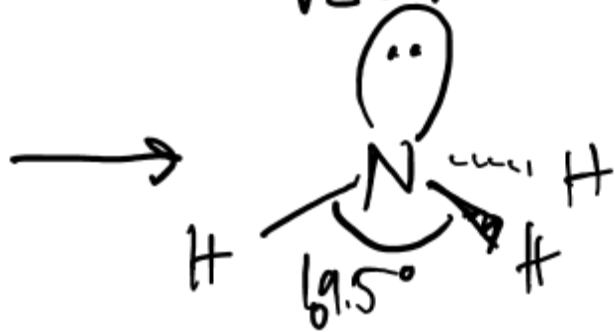
Lead-in

Lewis structure



- Atoms' connectivity
- Electron counting

VSEPR



- 3D geometry
- bond angles

What's missing?

- What's a bond, really?
- Why only certain angles (109.5°, 120°, 180°)?
- How does electron sharing arise from the atomic orbitals?

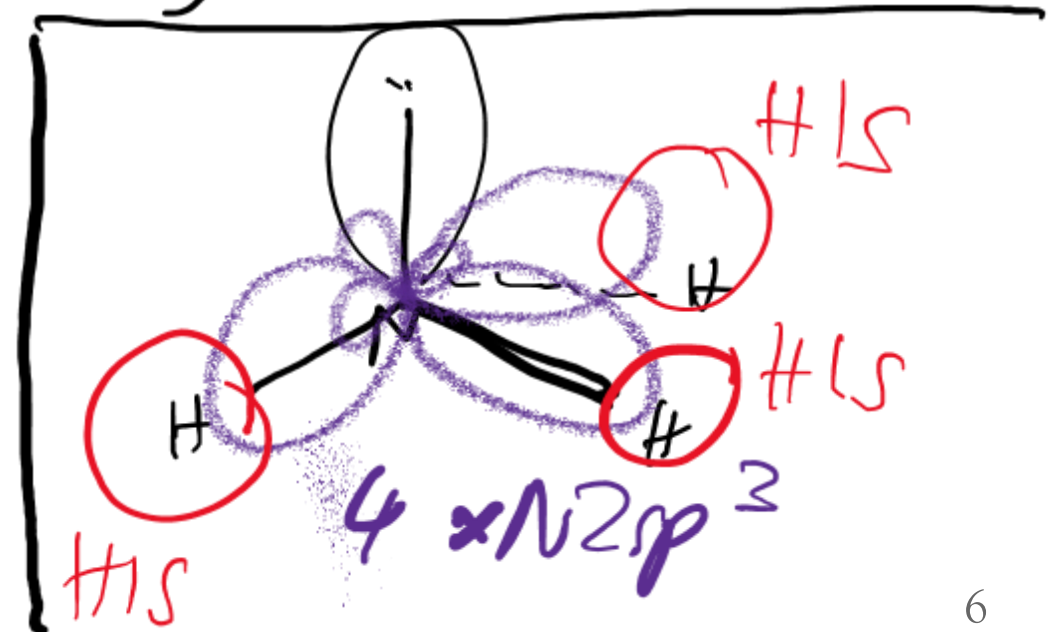
→ **Valence bond theory**

2F Théorie de la liaison de valence

Lead-in

- Bonds form when atomic orbitals overlap
- Two wavefunctions (= atomic orbitals) merge to create shared electron density between atoms
⇒ to make bonds

- Hybridization: atomic orbitals can mix to explain molecular geometry!



Thème 2F.1 Liaisons sigma et pi

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 – Théorie de la liaison de valence

Protocole pour la théorie de la liaison de valence

1) Commencez par la structure de Lewis :

Dessinez la molécule et identifiez les liaisons et les doublets non liants.

2) Déterminez la géométrie (VSEPR) :

Comptez les zones de forte densité électronique autour de l'atome central.

3) Assignez les orbitales hybrides :

Combinez les orbitales s et p pour correspondre à la géométrie.

4) Décrivez le recouvrement des orbitales :

5) Liaisons σ : recouvrement frontal (*head-on overlap*)

6) Liaisons π : recouvrement latéral (*side-on overlap*) des orbitales p non hybridées

7) Reliez aux propriétés moléculaires :

Angles de liaison, force/longueur de liaison, résonance

Liaisons Sigma et Pi

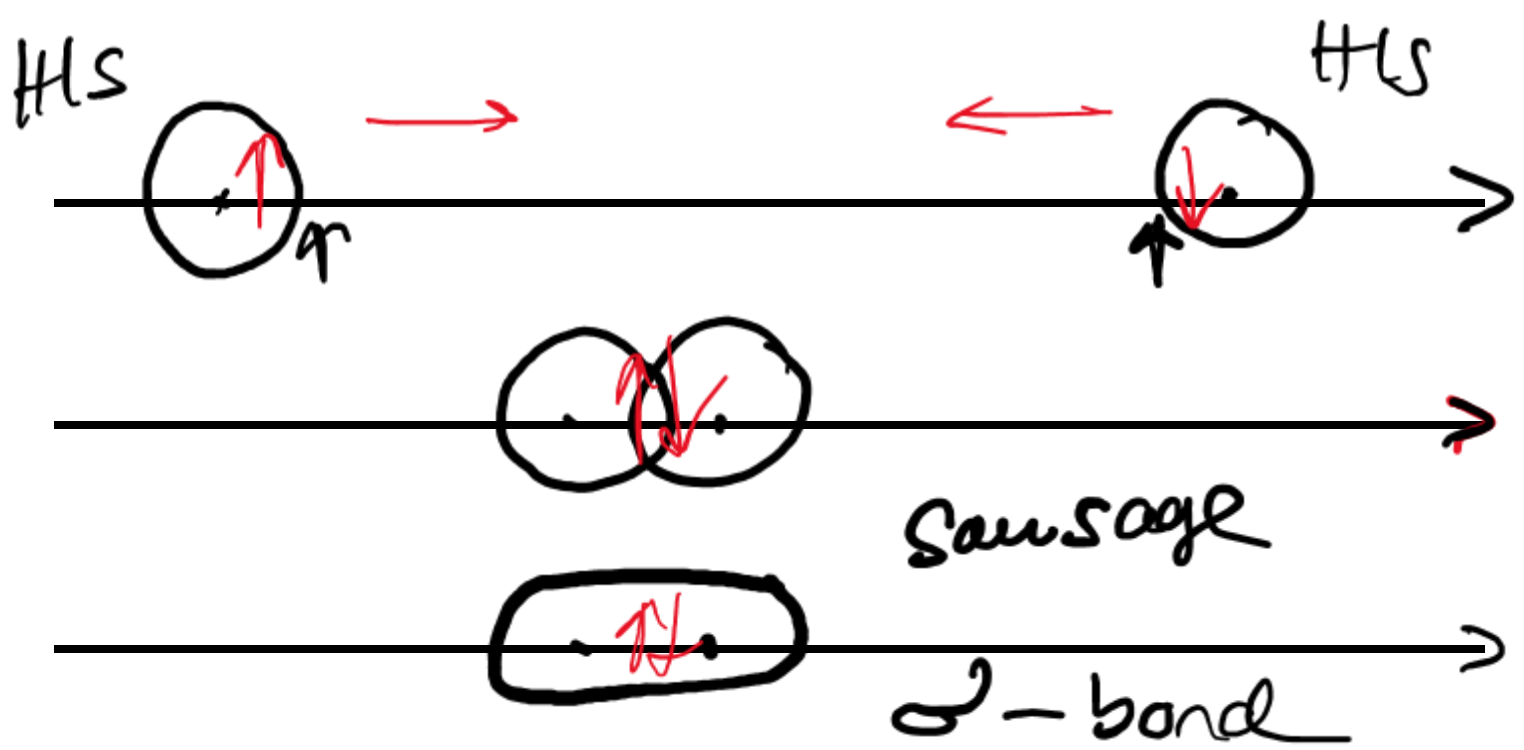
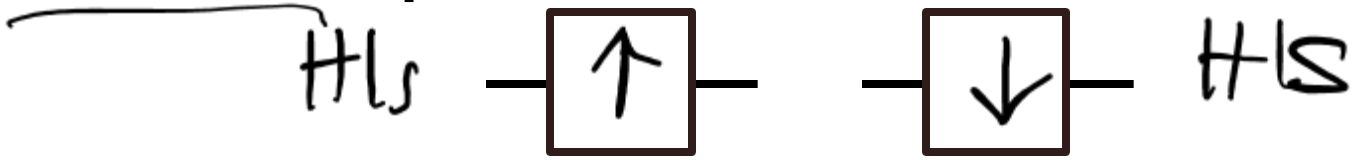
Sujet 2F.1

2F.1 Liaisons sigma et pi



Liaisons sigma $H - H$

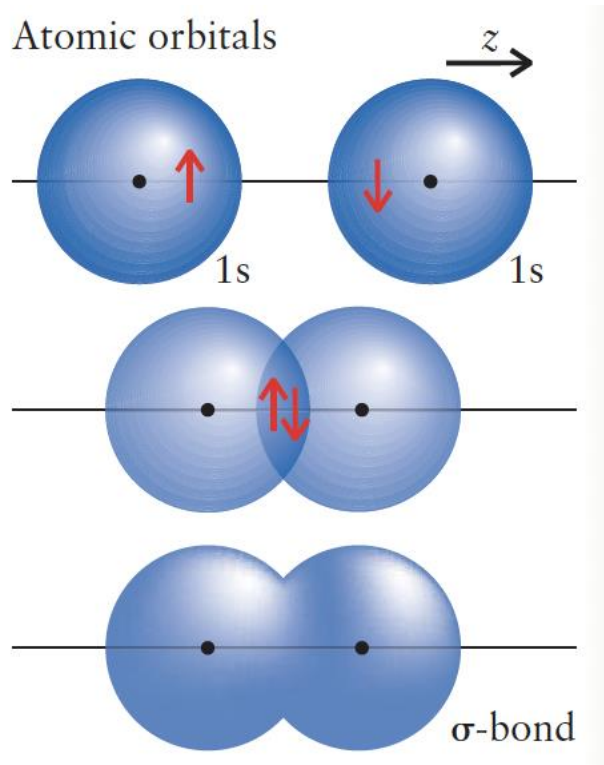
- A σ (sigma) bond is formed by **head-on overlap**.
- Simplest case: H_2



- Atomic orbital*
1. Start State
 2. Approach & overlap
→ spins pair
 3. bond formed

2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma



Ancienne version du livre: Figure 3.8

Considérons la formation de H_2 :

- Chaque atome H dans son état fondamental possède un électron dans l'orbitale 1s.
- La théorie de liaison de valence: lorsque deux atomes se rapprochent, les spins de leur doublet d'électrons 1s (noté $\uparrow\downarrow$) et les orbitales atomiques fusionnent
- La répartition résultante, en forme de saucisse, des électrons est appelée "liaison σ " (une liaison sigma).
- La lettre σ (sigma) est l'équivalent de la lettre "s", pour l'orbitale s.

2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma

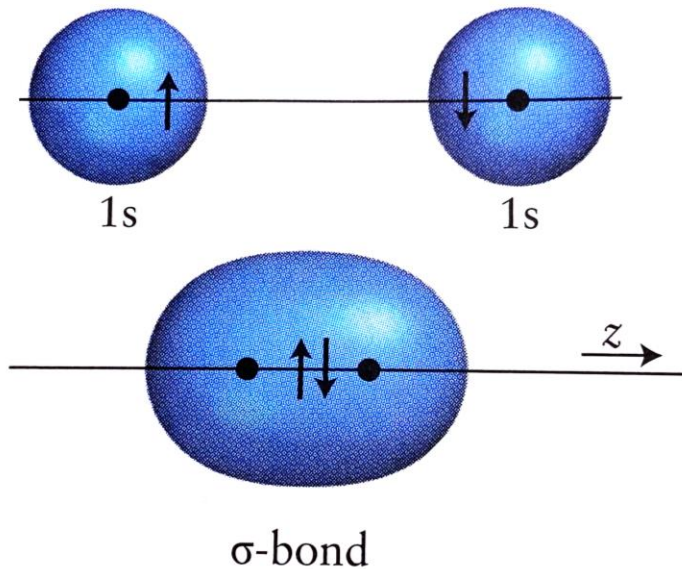


Figure 2F.1 (nouvelle version)

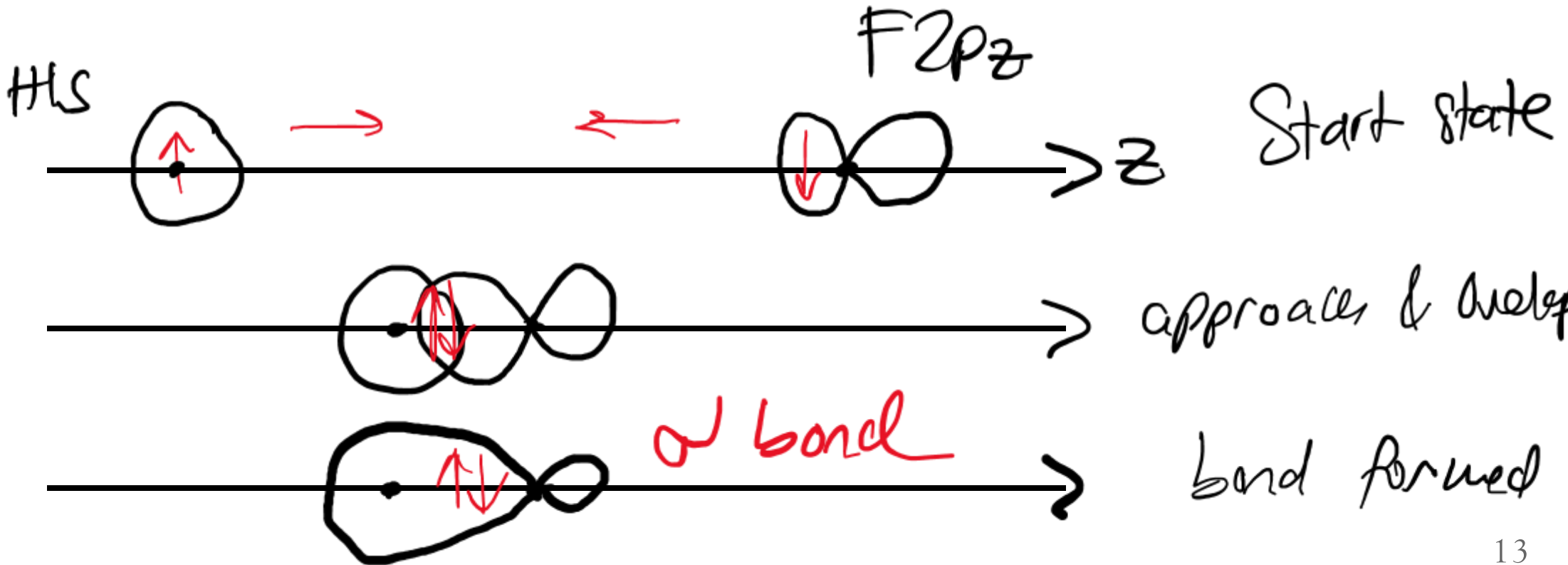
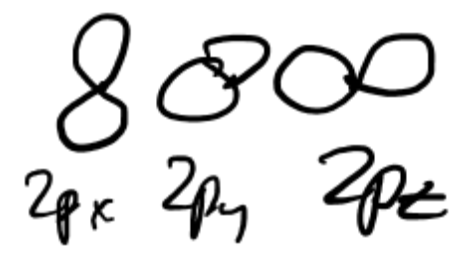
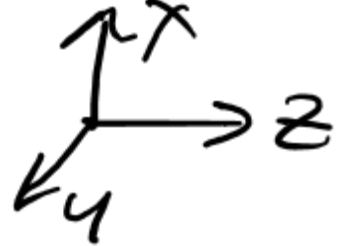
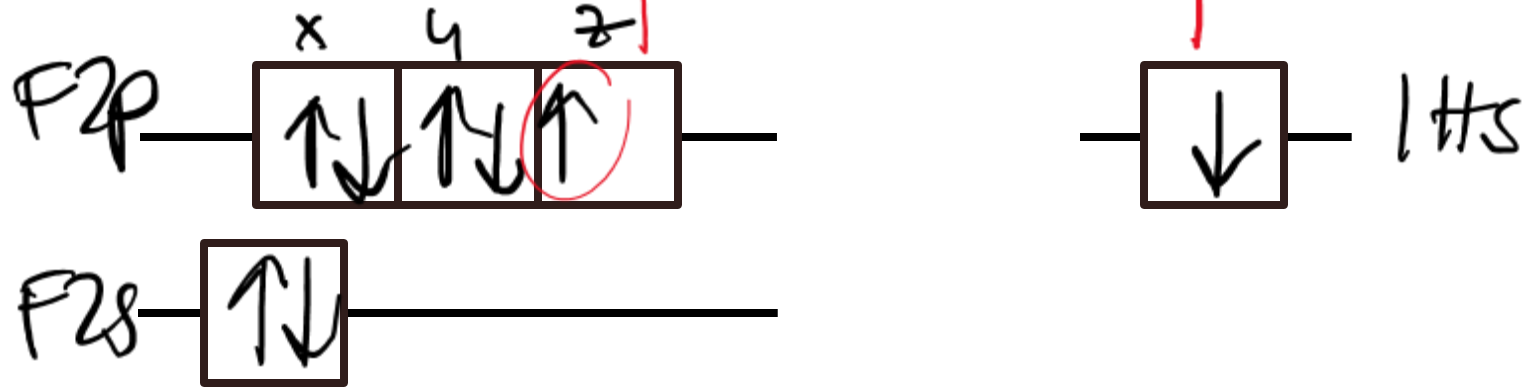
Une liaison σ a une **symétrie cylindrique** (la même dans toutes les directions autour de l'axe long de la liaison), et n'a pas de **plan nodal** contenant l'axe internucléaire.

La fusion des deux orbitales atomique est appelée **recouvrement des orbitales**.

Plus le recouvrement des orbitales est important, plus la liaison est forte.

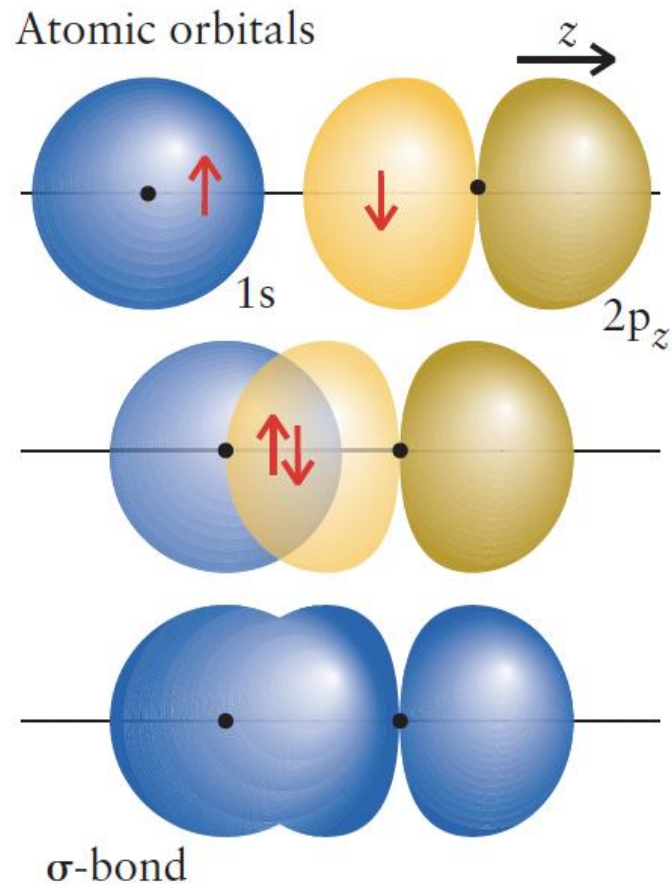
2F.1 Sigma and pi bonds

HF



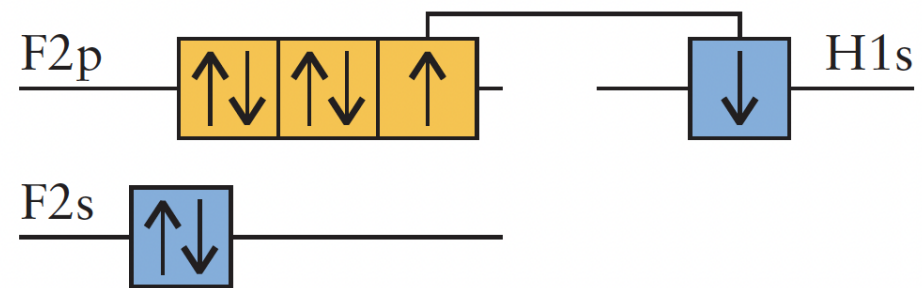
2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma: HF



Ancienne version du livre: Figure 3.9

Orbitale $2p_z$ du fluor
+ orbitale 1s de l'hydrogène



33 Hydrogen fluoride, HF

2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma dans HF

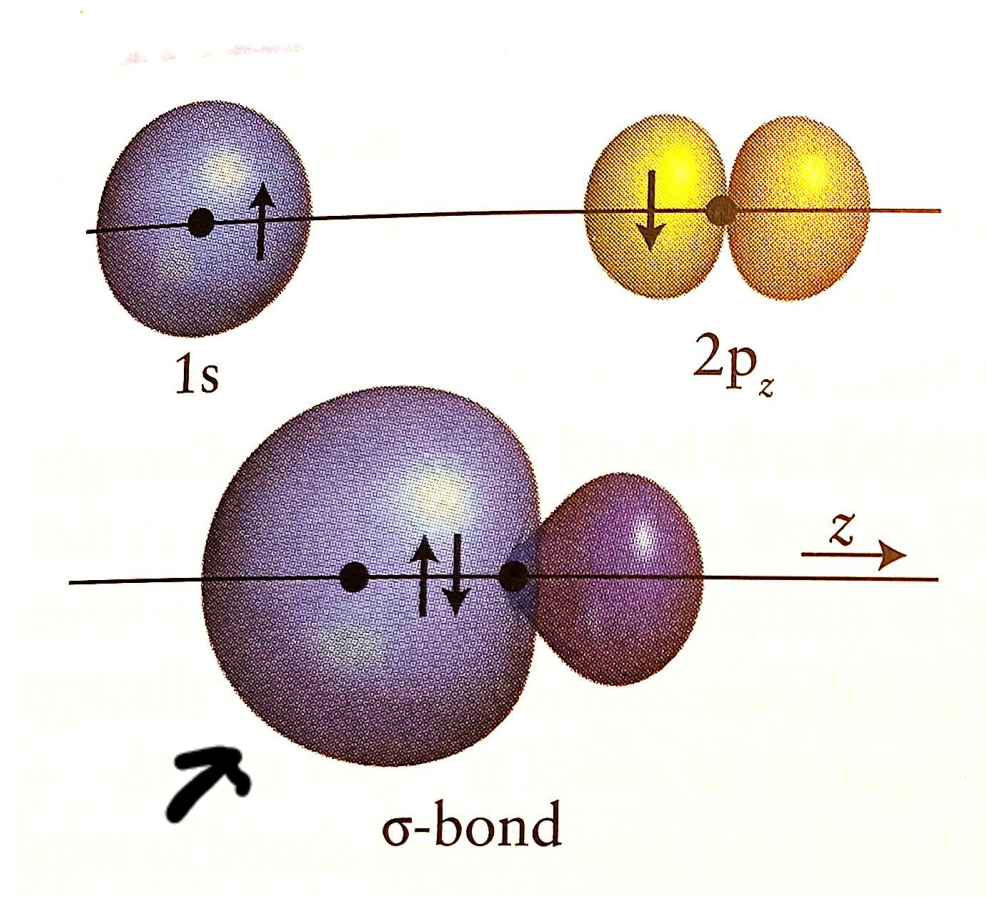
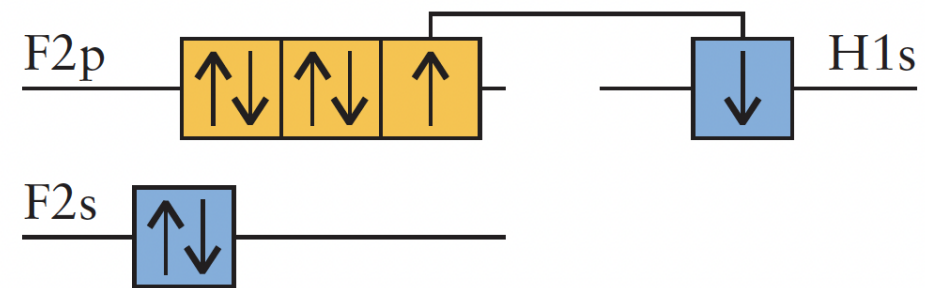


Figure 2F.2 (nouvelle version)

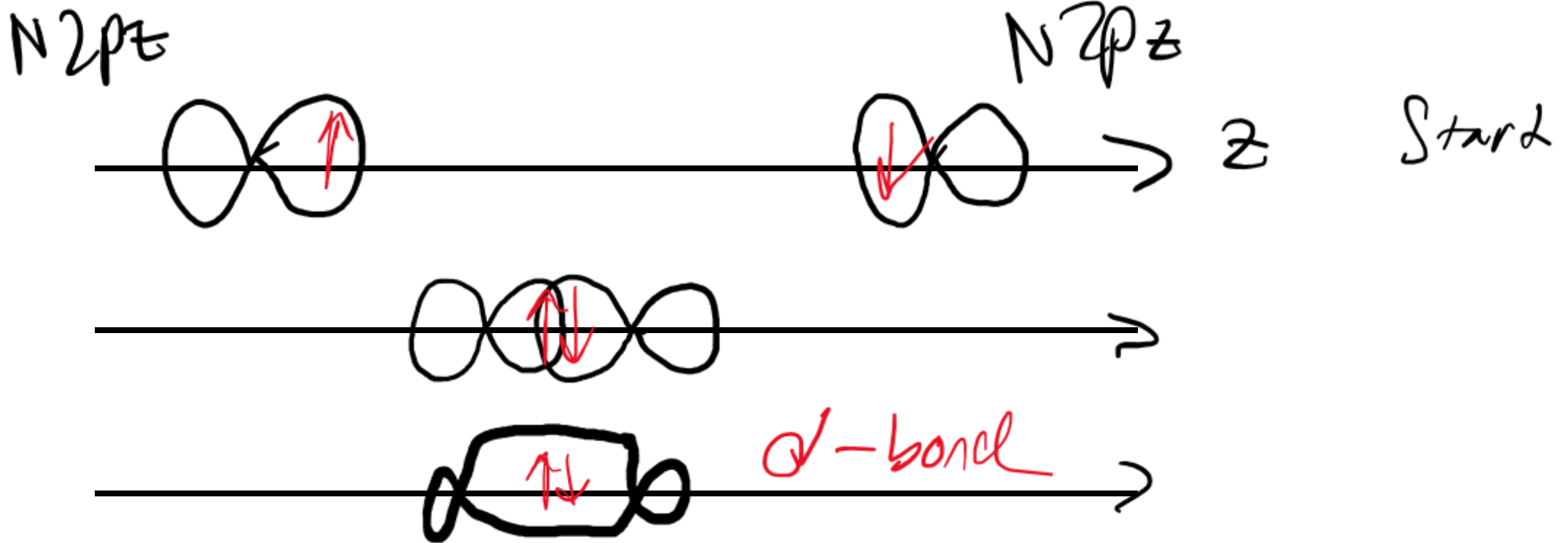
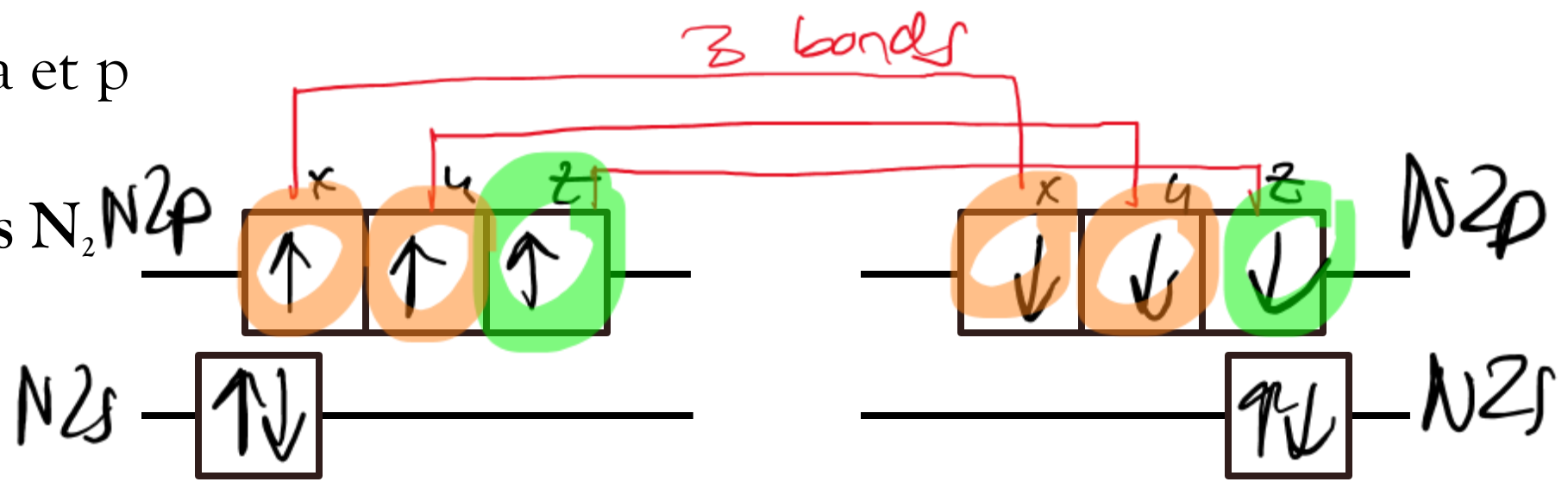
Orbitale 2p_z du fluor
+ orbitale 1s de l'hydrogène



33 Hydrogen fluoride, HF

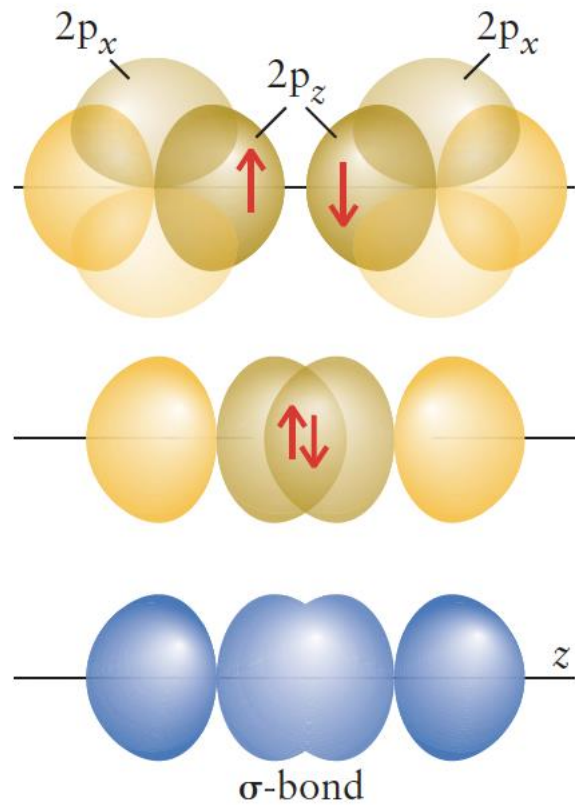
2F.1 Liaisons sigma et p

Liaison sigma dans N_2

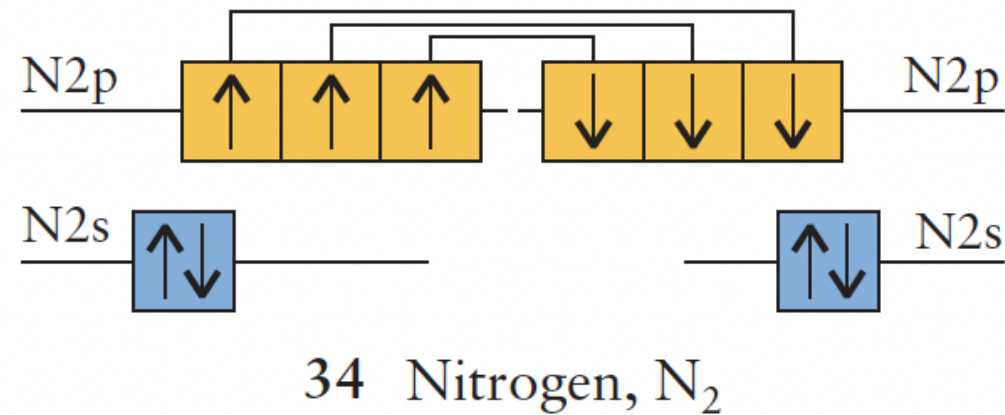


2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma dans N₂



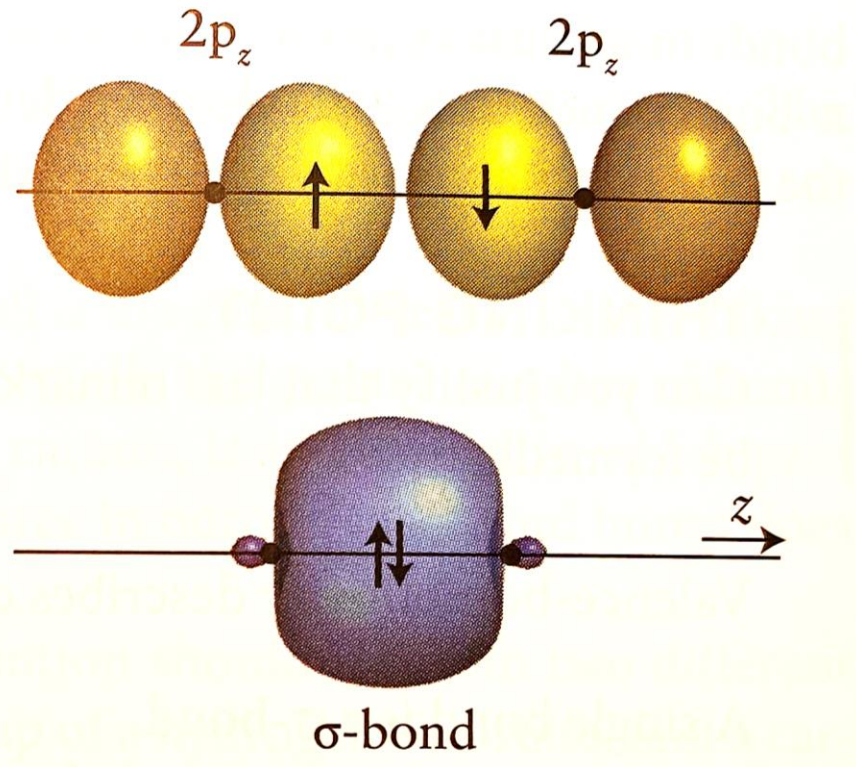
Le recouvrement des orbitales 2p_z de l'azote forme une liaison sigma



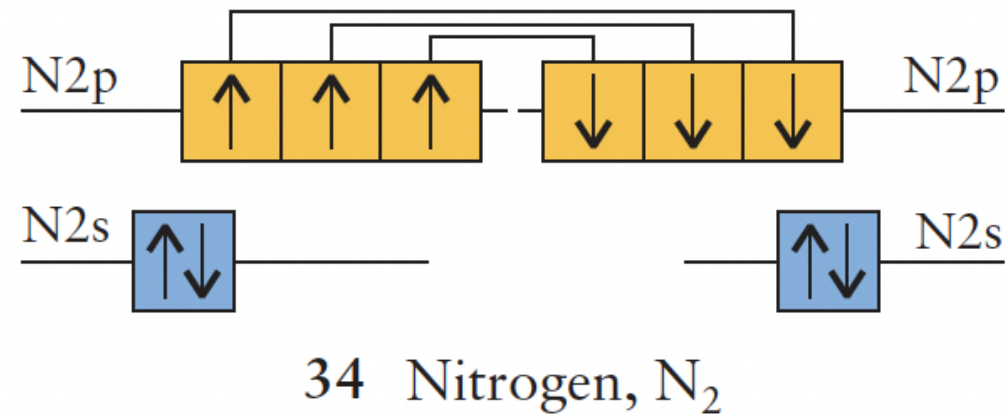
Ancienne version du livre : Figure 3.10

2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma dans N_2



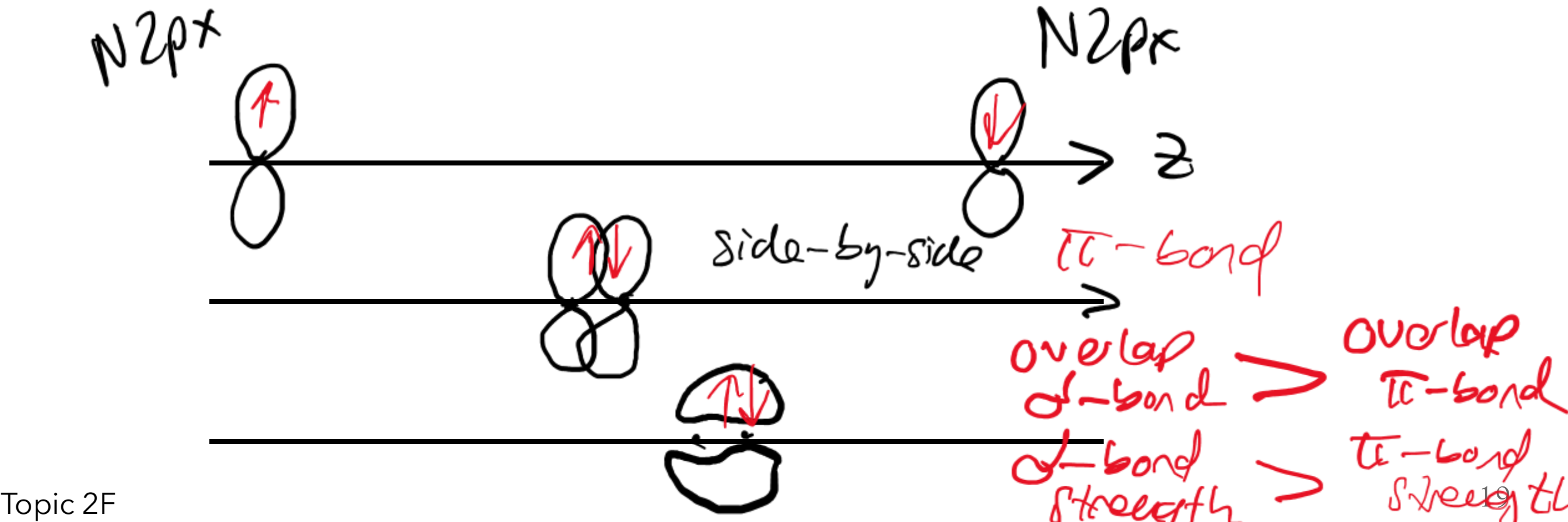
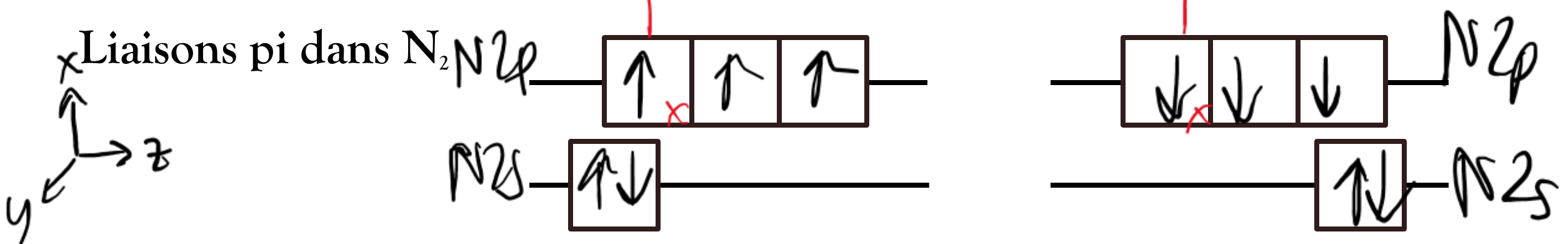
Le recouvrement des orbitales $2p_z$ de l'azote forme une liaison sigma



34 Nitrogen, N_2

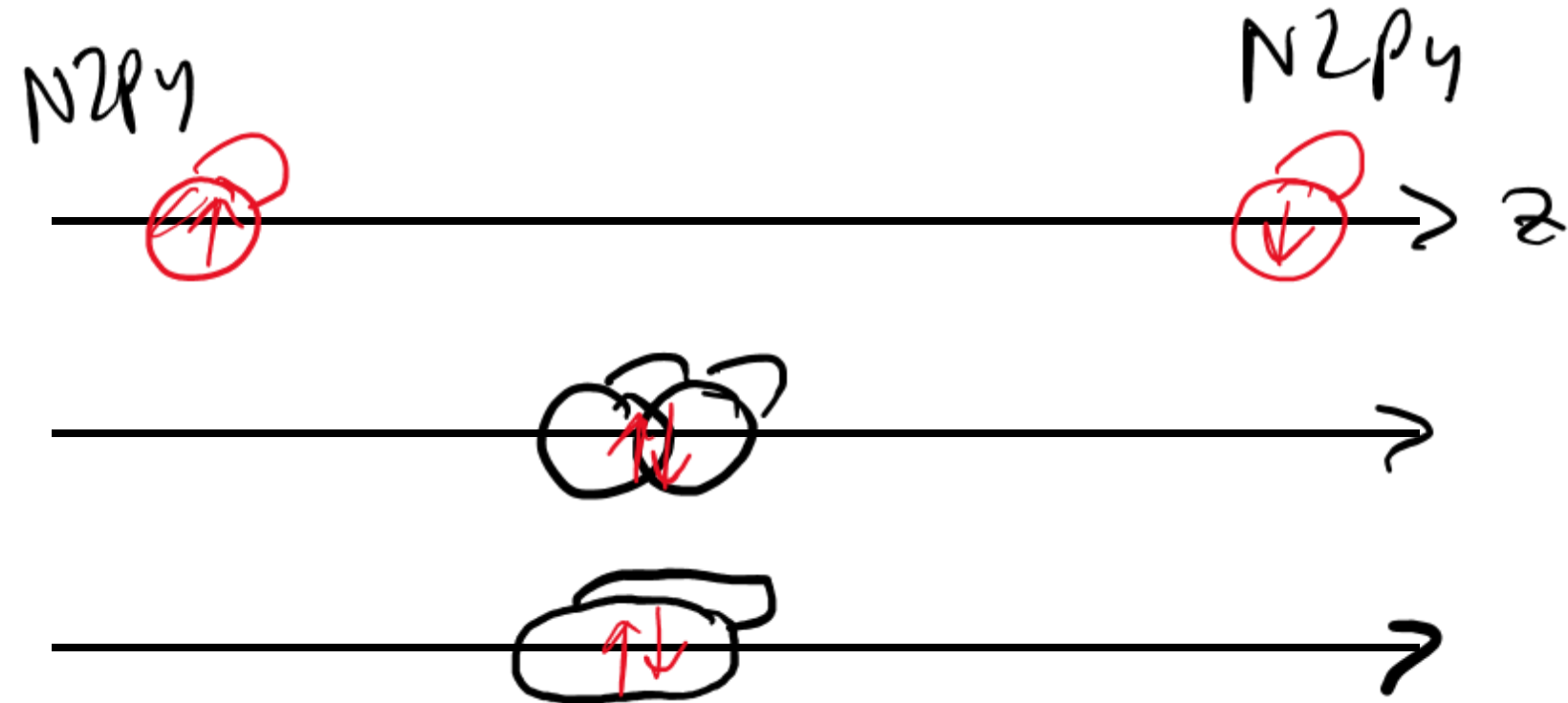
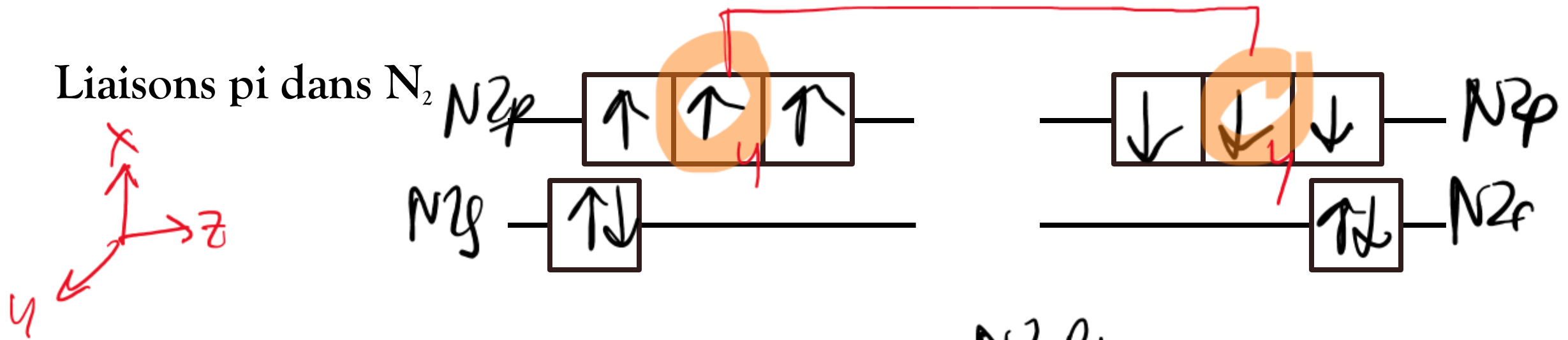
Figure 2F.3 (nouvelle version)

2F.1 Liaisons sigma et pi



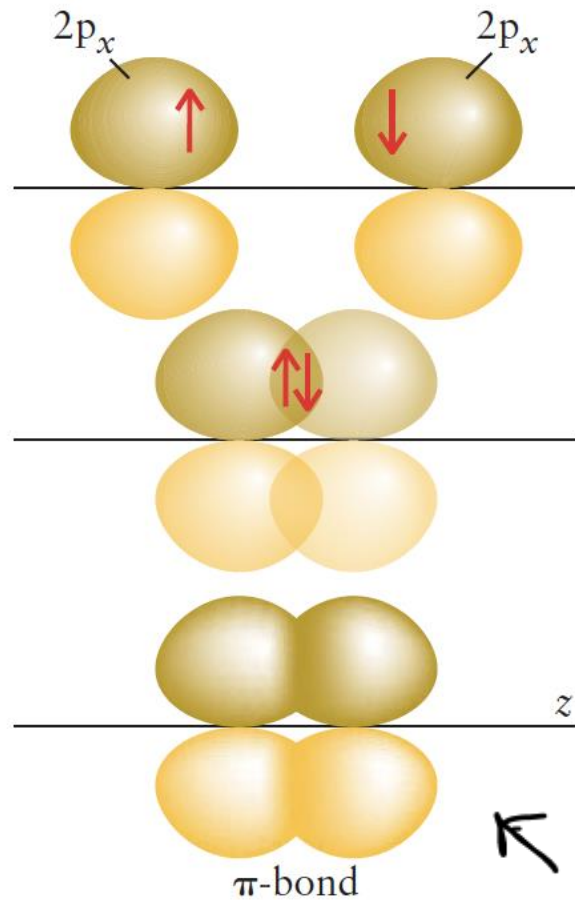
2F.1 Liaisons sigma et p

Liaisons pi dans N_2



2F.1 Liaisons sigma et pi

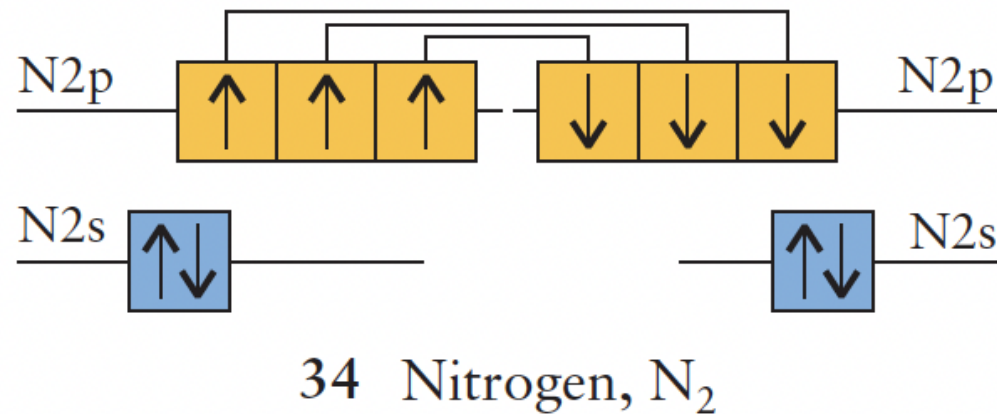
Liaisons pi dans N_2



Ancienne version du livre : Figure 3.11

La première liaison pi se forme par le recouvrement **latéral** des orbitales $2p_x$ de l'azote

La deuxième liaison pi se forme par le recouvrement des orbitales $2p_x$ de l'azote (pas monté)



2F.1 Liaison sigma et pi

Liaisons pi dans N_2

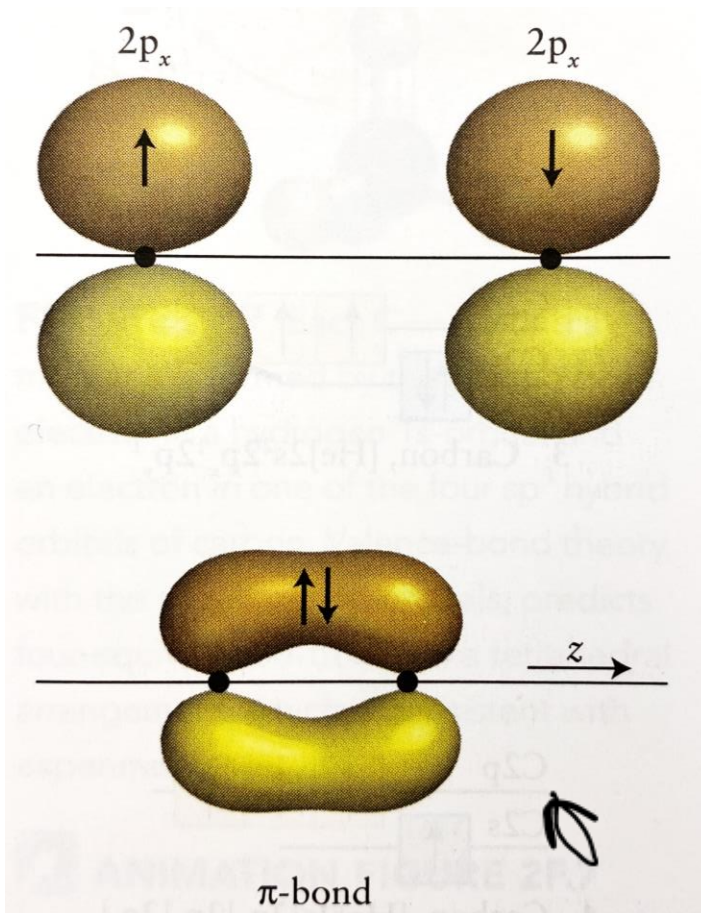
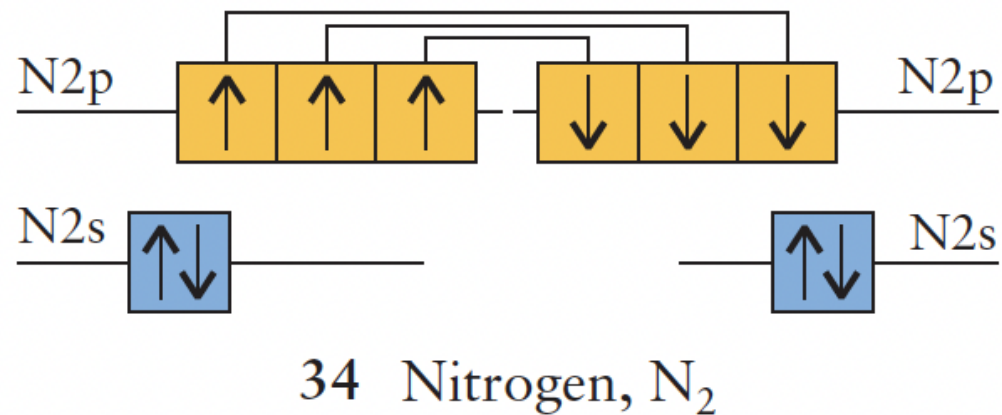


Figure 2F.4 (nouvelle version)

La première liaison pi se forme par le recouvrement **latéral** des orbitales $2p_x$ de l'azote

La deuxième liaison pi se forme par le recouvrement des orbitales $2p_x$ de l'azote (pas monté)



34 Nitrogen, N_2

2F.1 Liaison sigma et pi

Liaisons pi dans N_2

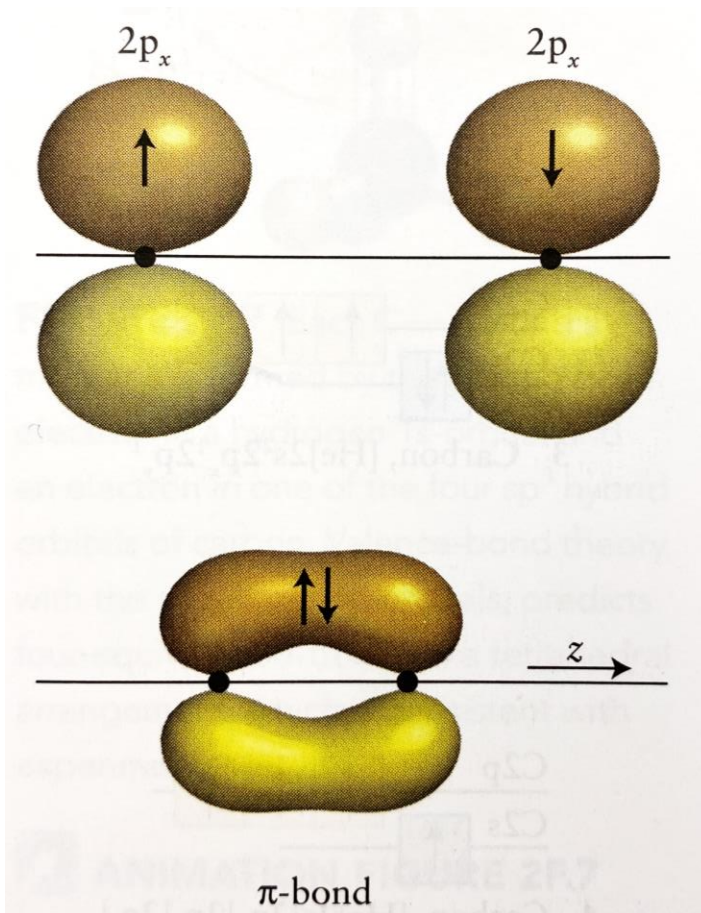


Figure 2F.4 (nouvelle version)

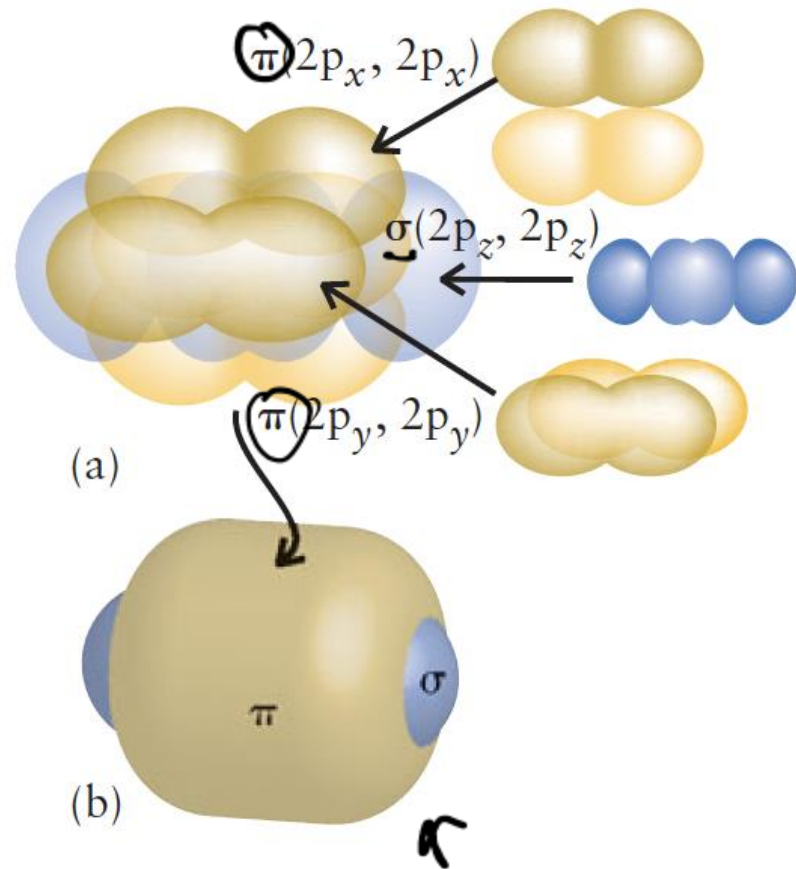
Une liaison π comporte un seul plan nodal contenant l'axe internucléaire.

Pour une **liaison π** , la densité électronique des orbitales fusionnées augmente, mais pas autant que dans une liaison sigma.

→ Une liaison π est plus faible qu'une liaison σ .

2F.1 Liaisons sigma et pi

Toutes les liaisons dans N_2



Ancienne version du livre: Figure 3.12

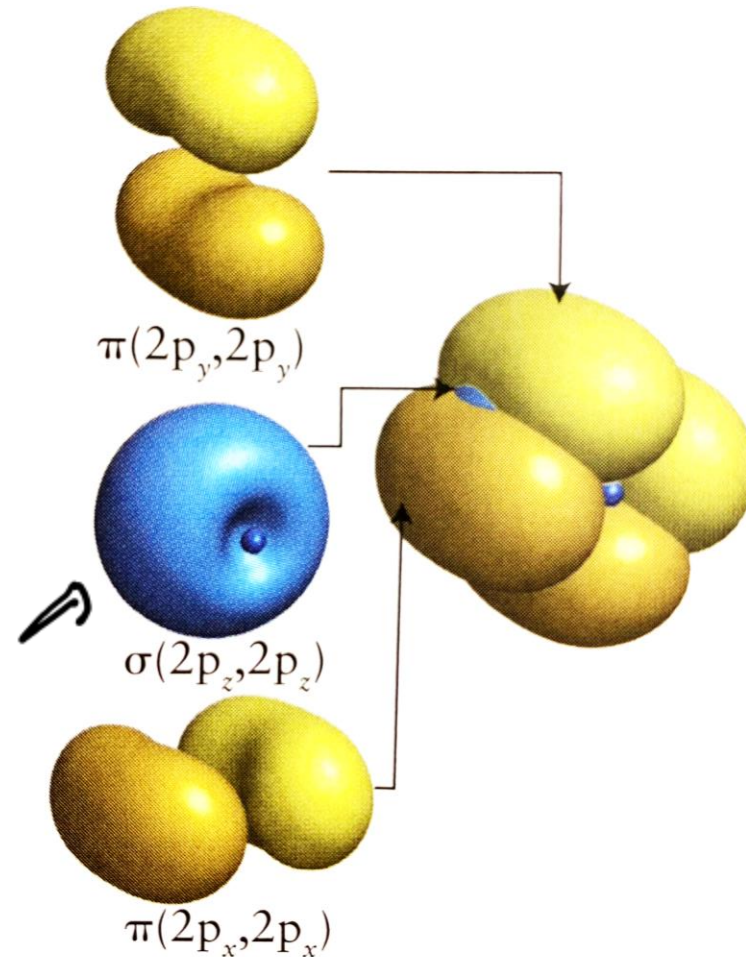


Figure 2F.5 (nouvelle version)

2F.1 Liaisons sigma et pi

La théorie des liaisons de valence décrit les liaisons covalentes comme :

Une simple liaison est une liaison σ (liaison sigma).

Une double liaison double est une liaison σ et une liaison π (liaison pi).

Une triple liaison est une liaison σ et deux liaisons π .

2F.1 Liaisons sigma et pi

Auto-test 2F.1B

Combien y-a-t-il de liaisons σ et de liaisons π dans

(a) NH_3 ?

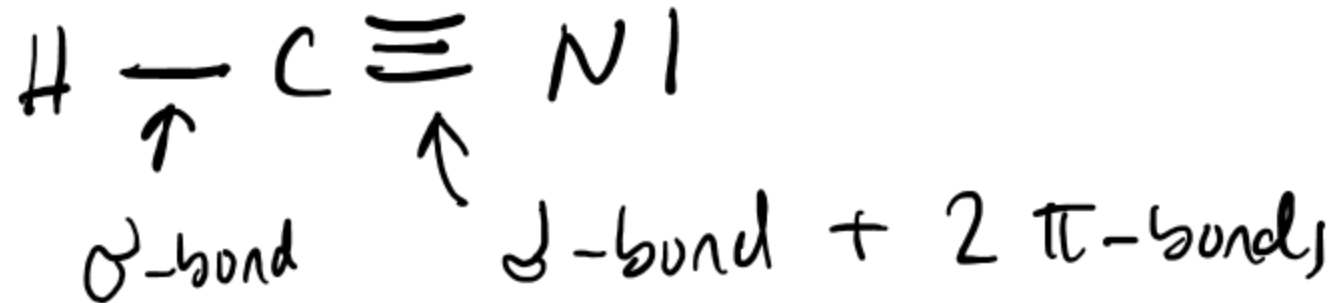


2F.1 Liaisons sigma et pi

Auto-test 2F.1B

Combien y-a-t-il de liaisons σ et de liaisons π dans

(b) HCN? $1 + 4 + 5 = 10 e^- / 5 e^- p$



2F.1 Liaison sigma et pi

Résumé

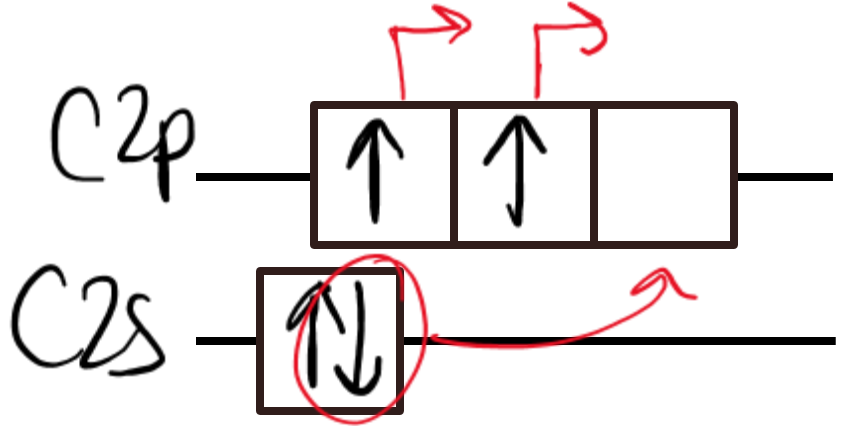
Selon la théorie de la liaison de valence, une liaison se forme quand des électrons de valence d'un couple d'atomes voisins s'apparient; les orbitales atomiques se recouvrent **selon leur axe pour former des liaisons σ ou latéralement pour former des liaisons π .**

Promotion des Electrons et Hybridation des Orbitales

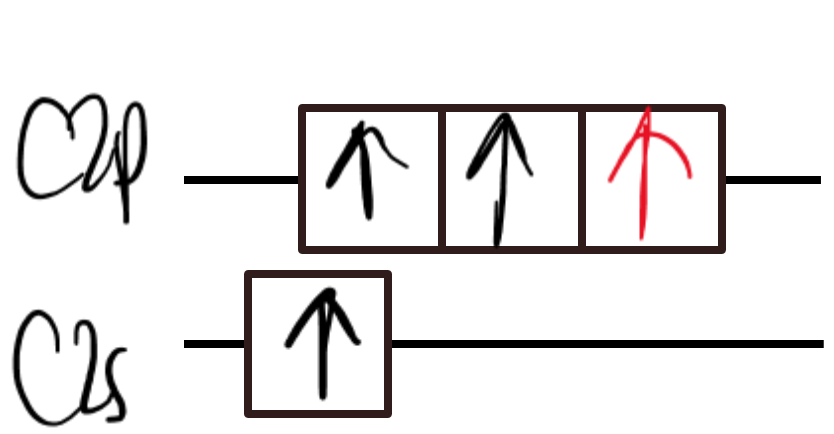
Sujet 2F.2

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄



2 bonds?
No! Carbon is tetravalent!
Four bonds \Rightarrow Need four unpaired electrons!



Electron promotion: \ominus is moved to a higher energy orbital

$$\Delta E(C2s \rightarrow C2p) < \Delta E \text{ (stabilization from two extra bonds)}$$

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄

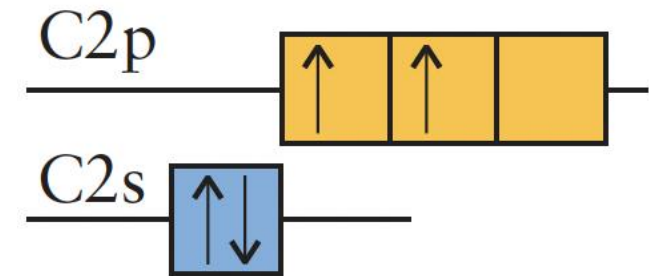
Configuration de l'atome de carbone:

[He]2s²2p_x¹2p_y¹ avec quatre électrons de valence.

Mais: deux électrons sont appariés et pas disponible pour une liaison.

On dirait que l'atome de carbone devrait avoir la valence 2 et former deux liaisons perpendiculaires.

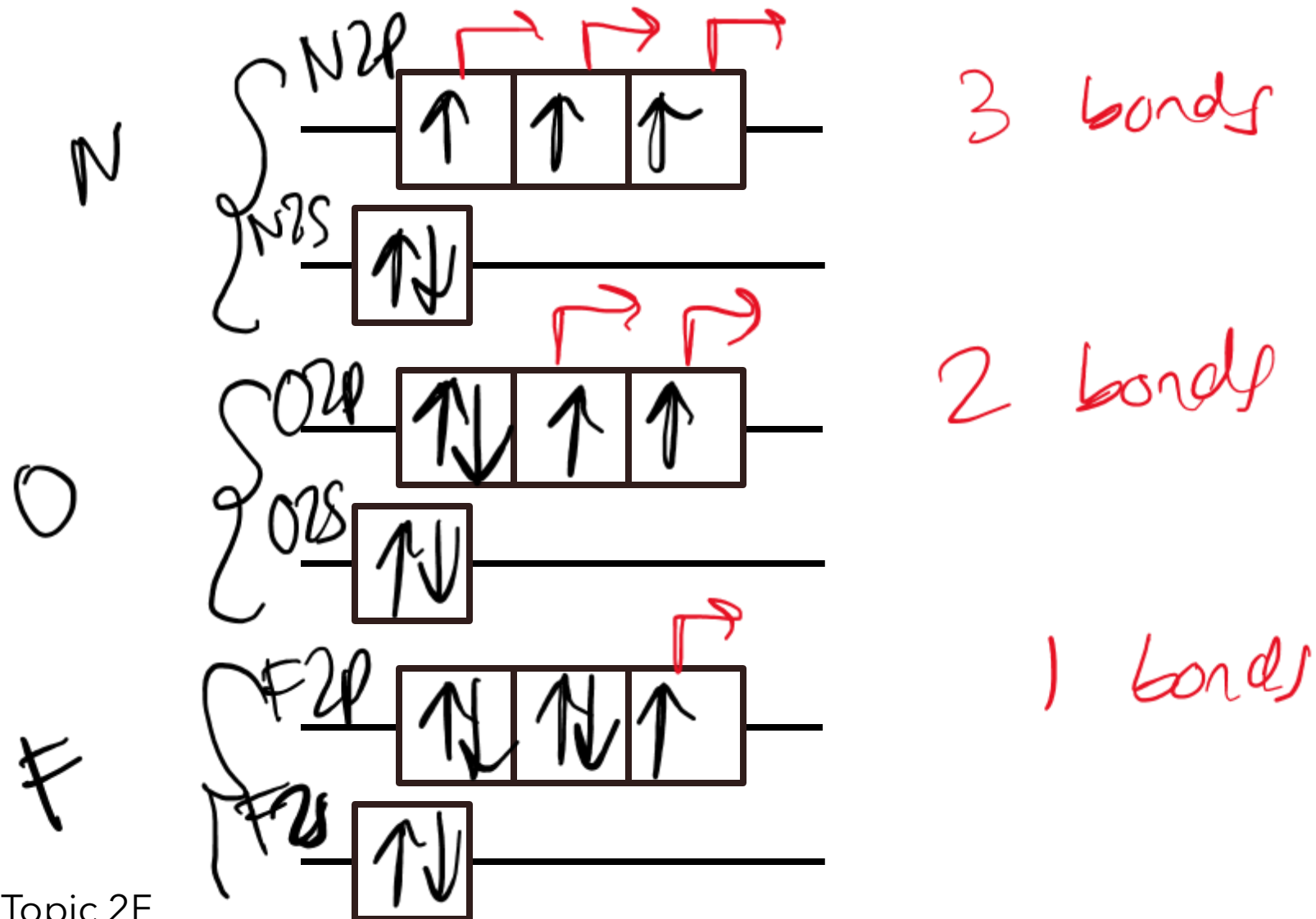
Mais: sa **valence est 4 et est tétraédrique**.



Carbon, [He]2s²2p_x¹2p_y¹

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

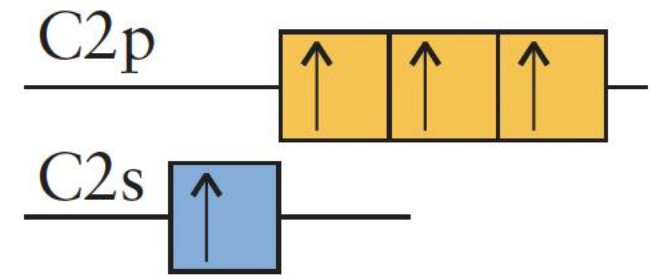
Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄

D'après la théorie VB, un atome de carbone peut former quatre liaisons seulement si il a **quatre électrons non appariés**.

Comment est-ce possible pour le carbone ?

Le carbone peut avoir quatre électrons non appariés si l'un de ses électrons est **promu** - déplacé dans une orbitale de plus haute énergie.

Dans ce cas: $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



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

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

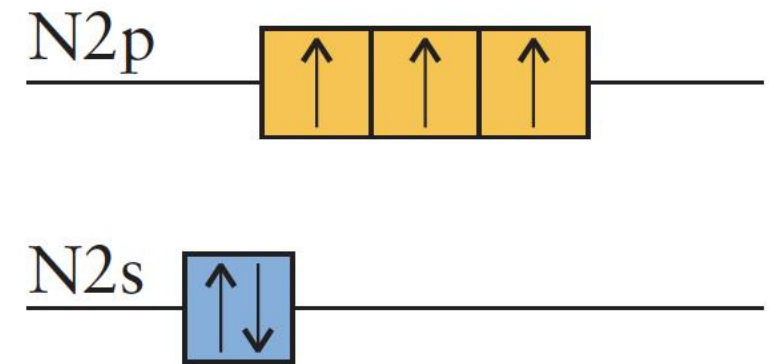
Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄

D'où vient l'énergie pour cette transition ?

Le gain d'énergie de la formation de deux liaisons supplémentaires est plus grand comparé à l'investissement d'énergie pour promouvoir un électron.

Pour la promotion d'un électron de l'orbitale 2s à 2p, un petit investissement d'énergie est requis. Pourquoi ? Moins de répulsion d'électrons que dans les orbitales doublement occupées. Les orbitales 2s et 2p sont proche en énergie.

L'azote ne peut pas utiliser la promotion pour augmenter le nombre de liaisons : pas d'orbitales 2p vide. → l'azote forme seulement 3 liaisons. → l'oxygène seulement deux → le fluor seulement une.

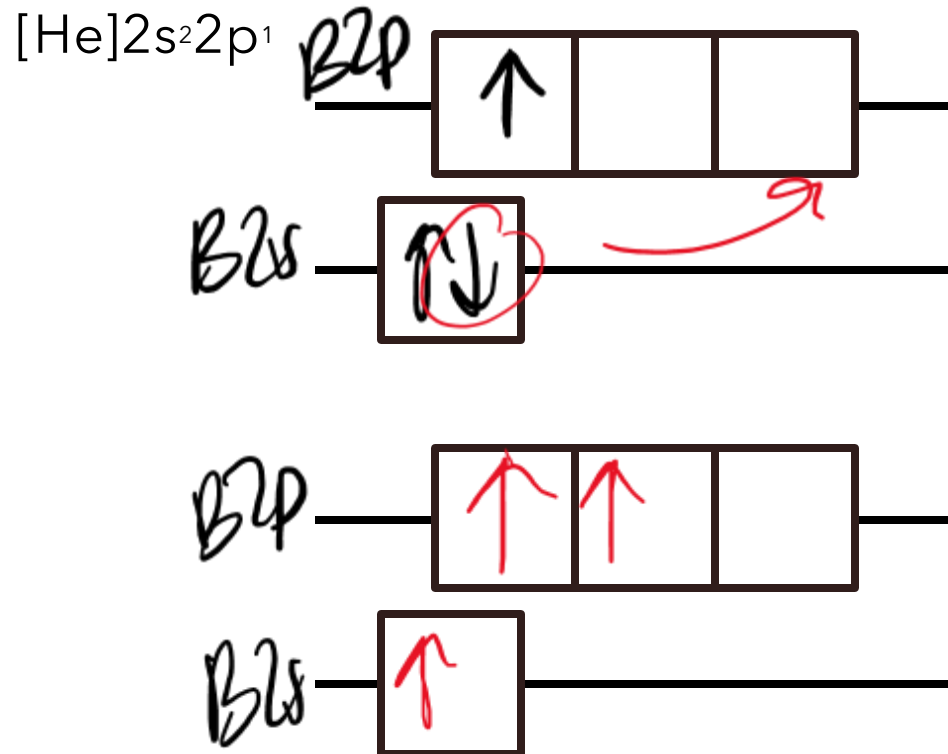


2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Auto-test

Combien de liaison le bore forme-t-il?

Utilisez la même logique que celle que nous avons vu pour le cas du carbone.

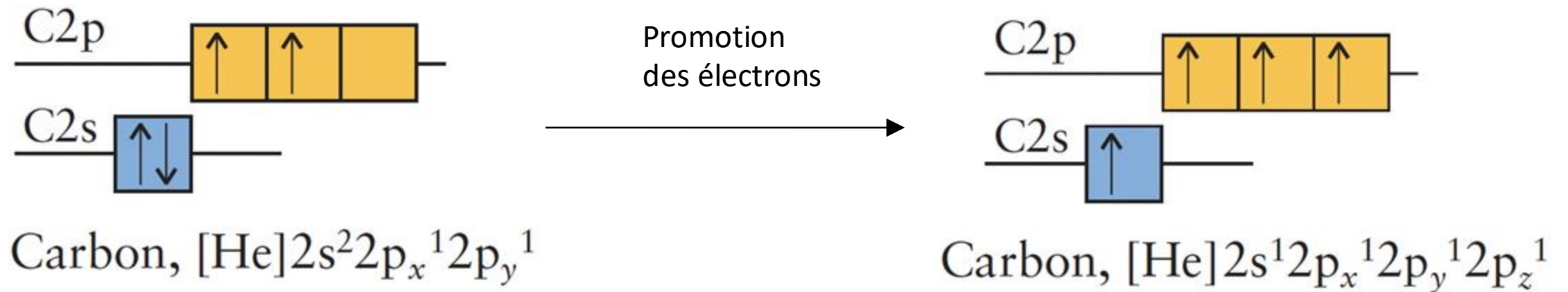


electron promotion

3 bonds!

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

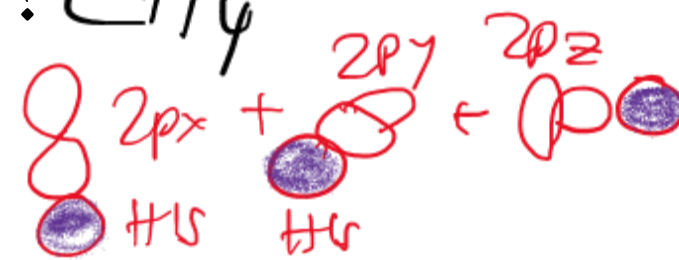
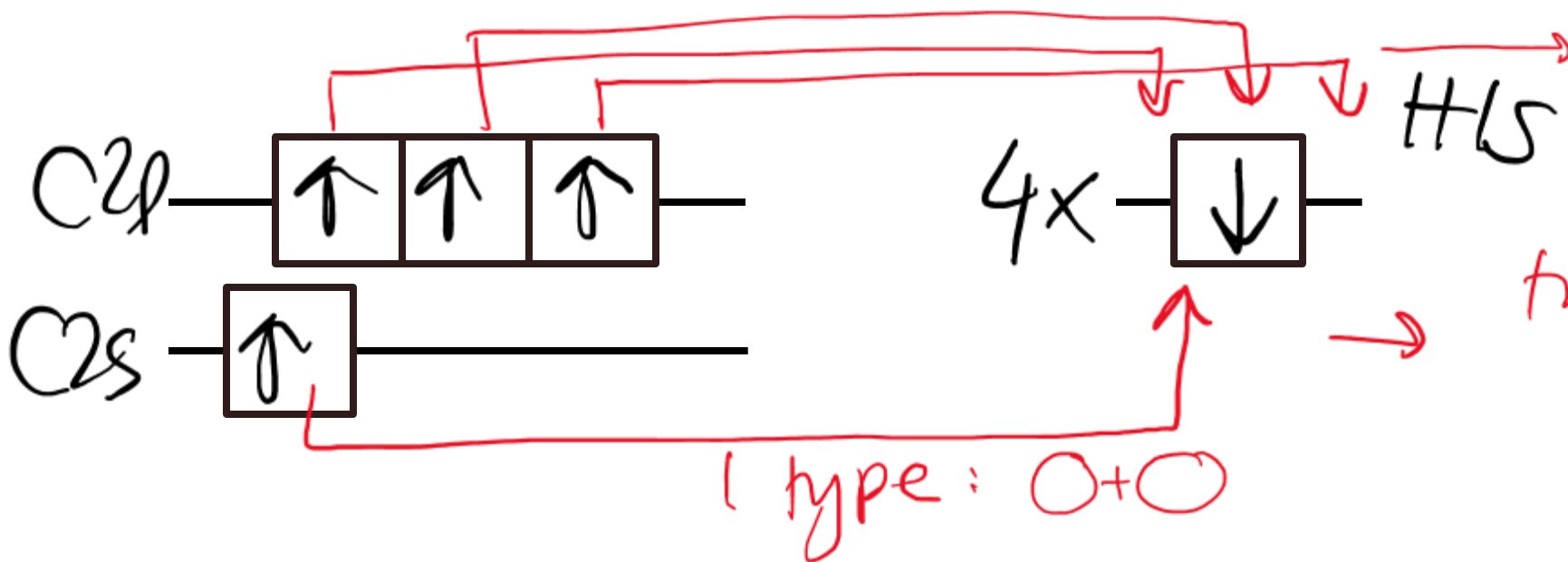
Qu'arrive-t-il aux orbitales après la promotion des électrons ?



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

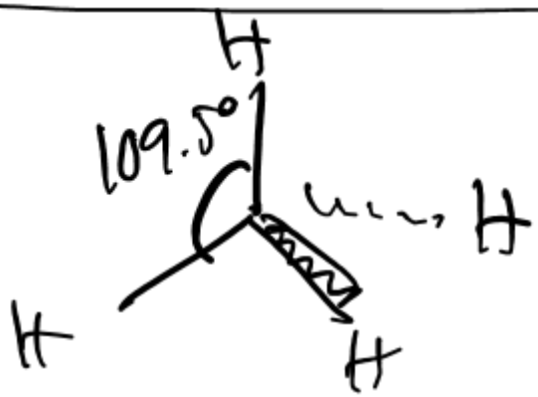
Qu'arrive-t-il aux orbitales après la promotion des électrons ?

CH_4



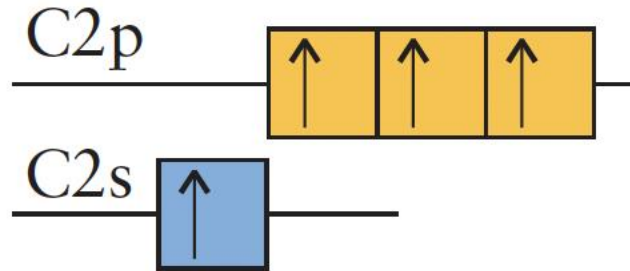
two different types of bonds

No! VSEPR, AX₄



2F.2 Electron promotion and the hybridization of orbitals

What happens to orbitals after electron promotion?



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

According to this image, we would form two types of bonds:

- C2s-H1s (1x) and C2p-H1s (3x)
- The three C2p-H1s bonds at 90° from one another

What we find:

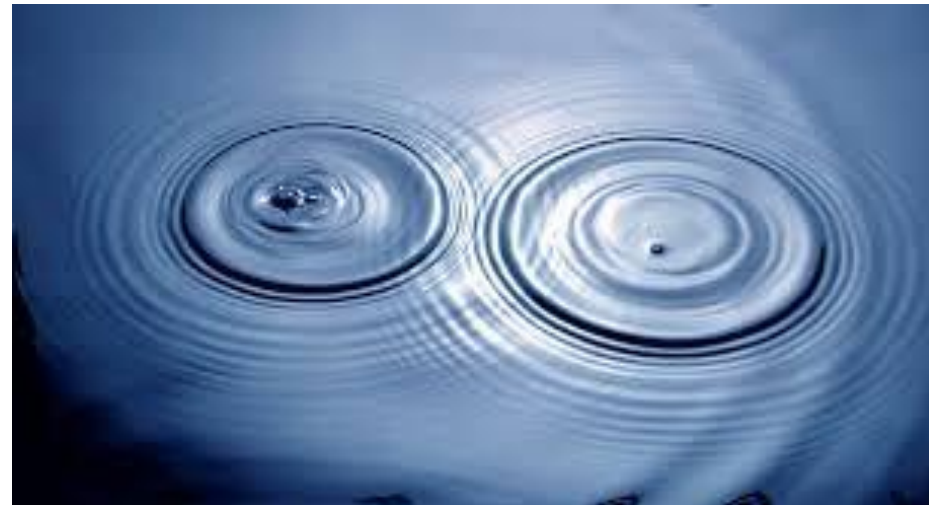
There are **four equal bonds** in CH_4

Tetrahedral geometry.

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

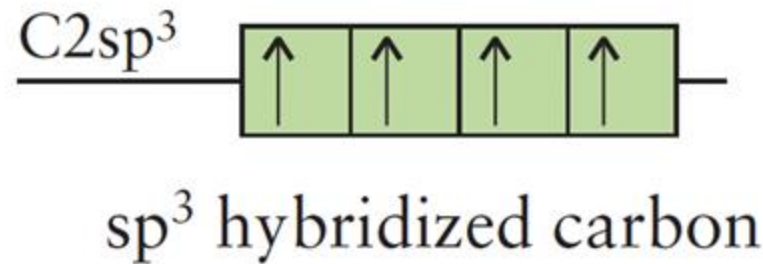
Chacune des quatre orbitales hybrides, h_i , est formée d'une **combinaison linéaire** des quatre orbitales atomiques :

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

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

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

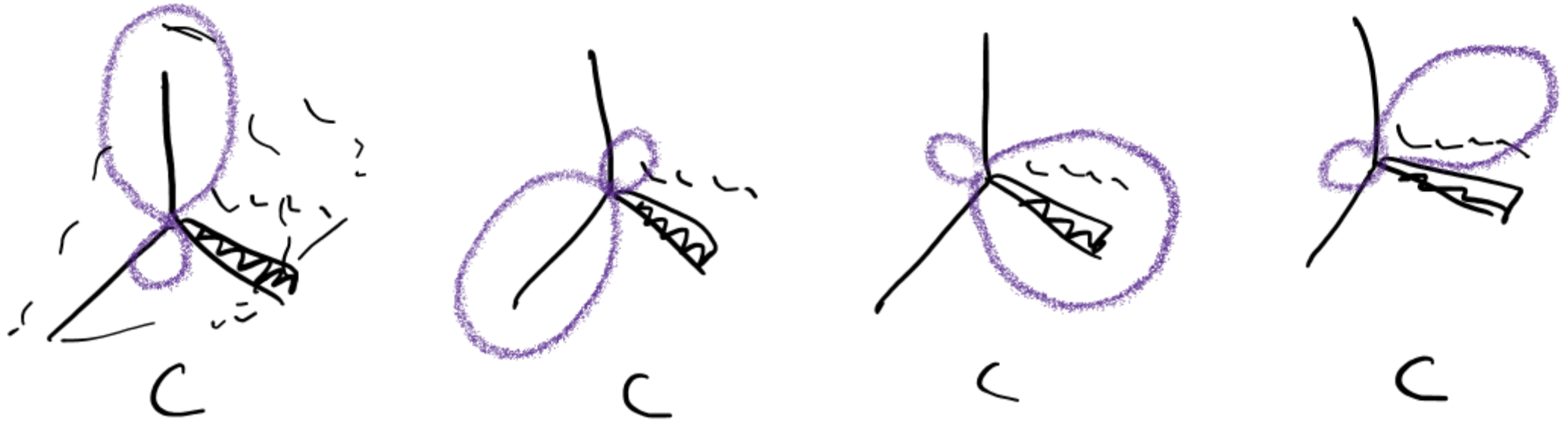
$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$



- sp^3 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.

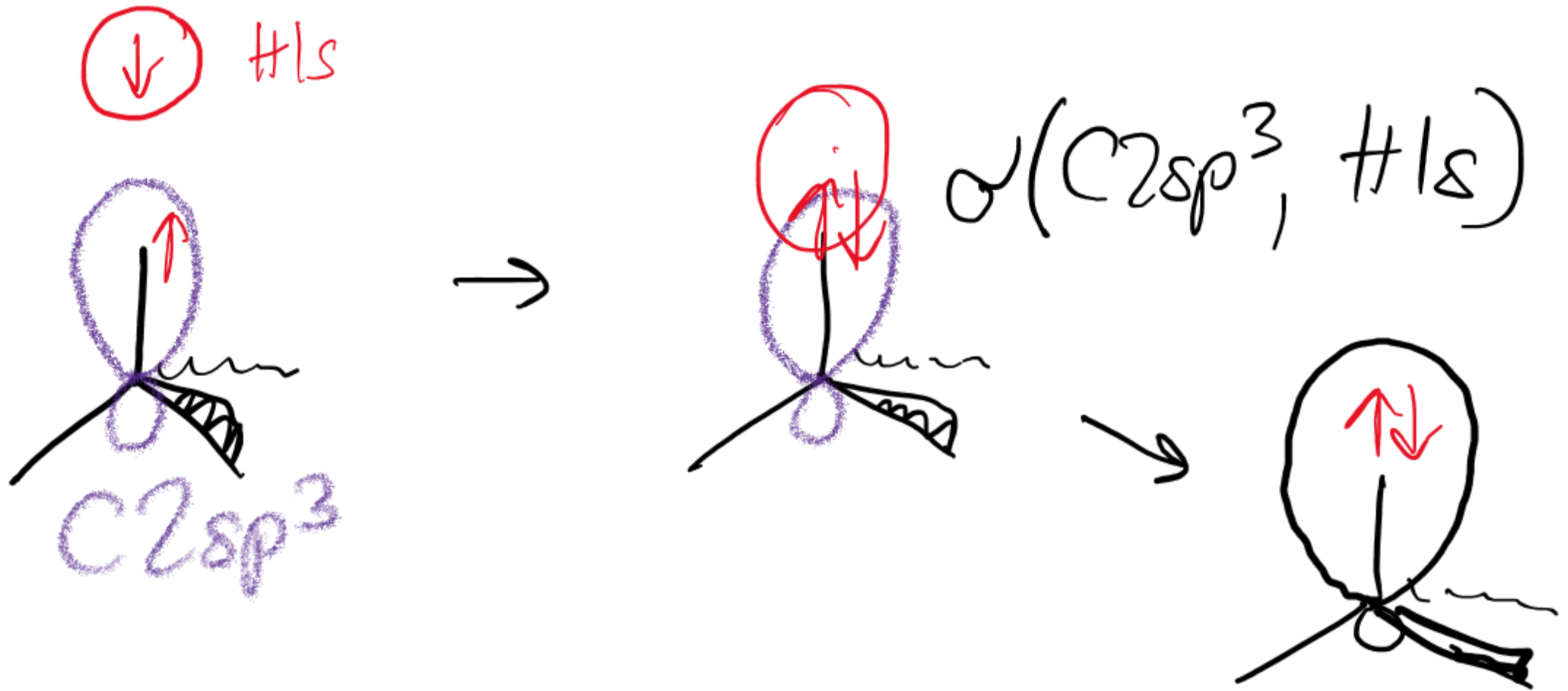
2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3 $CH_4 \rightarrow sp^3$



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

orbitales hybrides sp^3

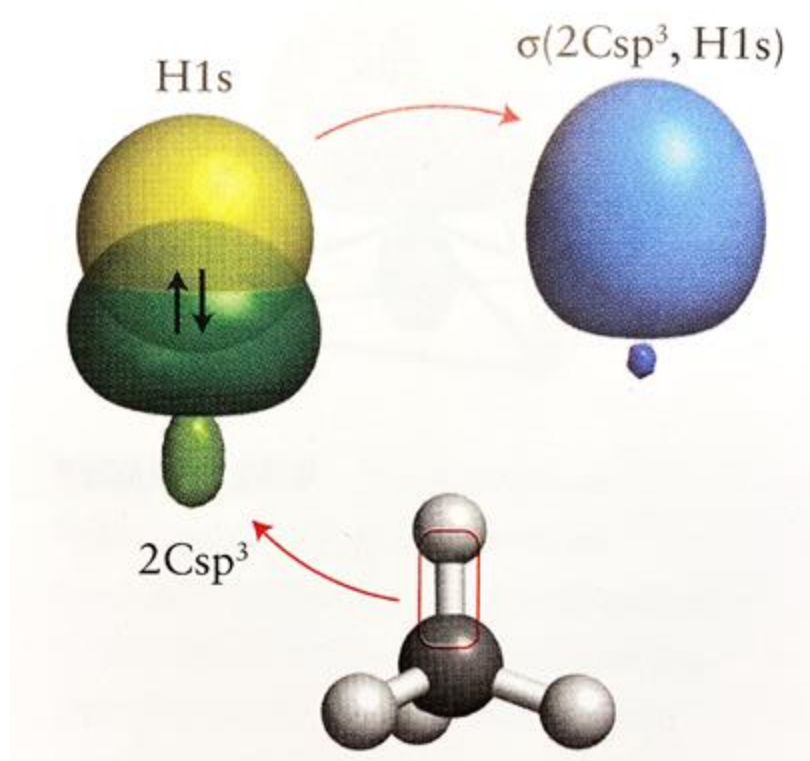


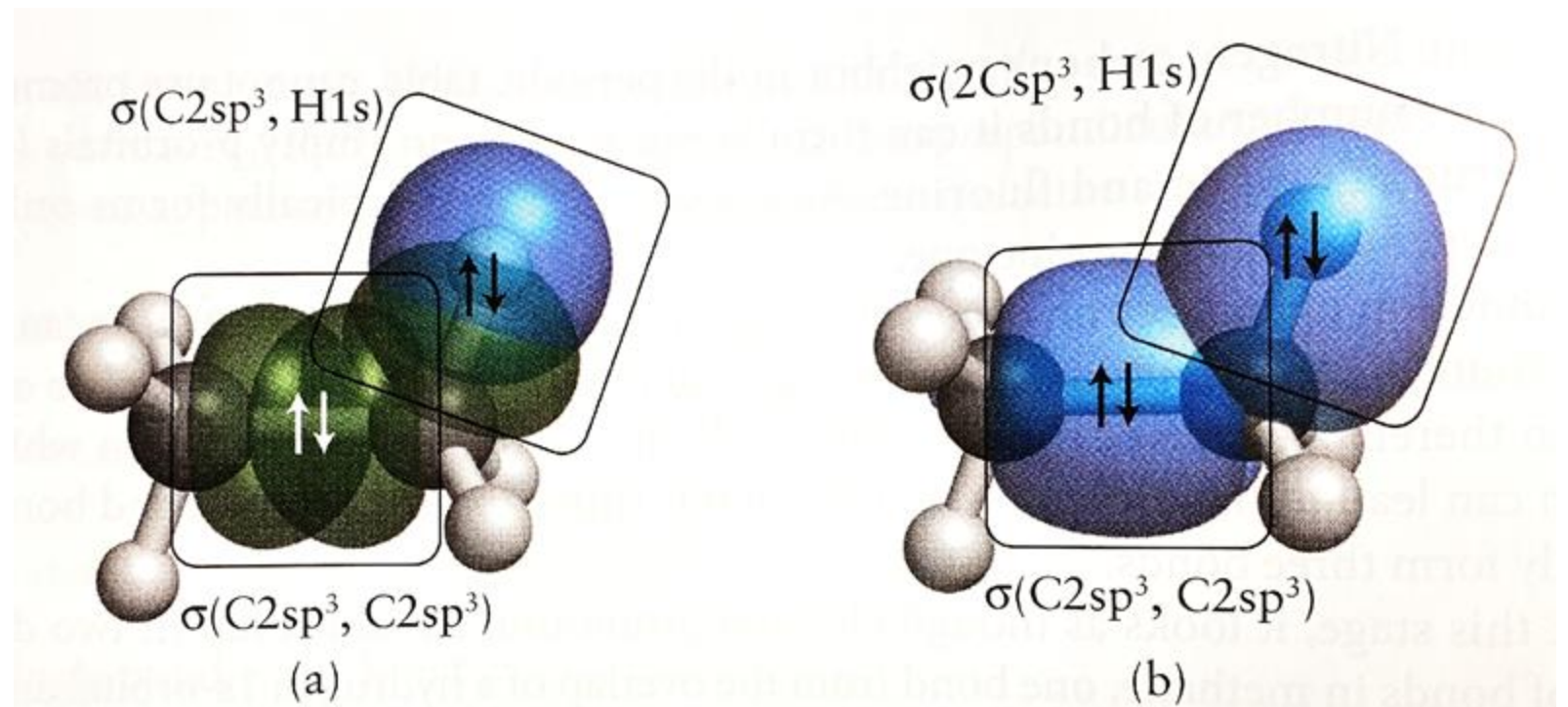
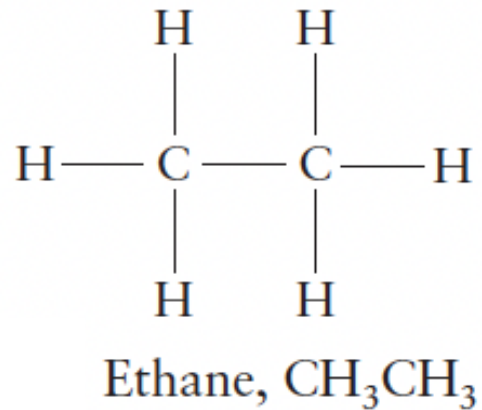
Figure 2F.7 (nouveau livre)

- ⌚ 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)

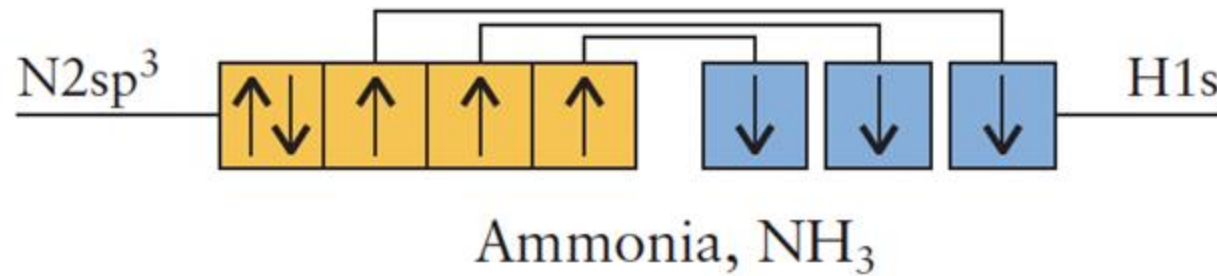


Les surfaces limites de deux liaisons sont représentées.

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 sp³**, dont l'une est déjà doublement occupée
- 🕒 Les trois orbitales hybrides sp³ 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 sp³.**

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Autres schémas d'hybridation: sp^2

- 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)**

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

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

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

- 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

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

$$h_1 = s + p$$

$$h_2 = s - p$$

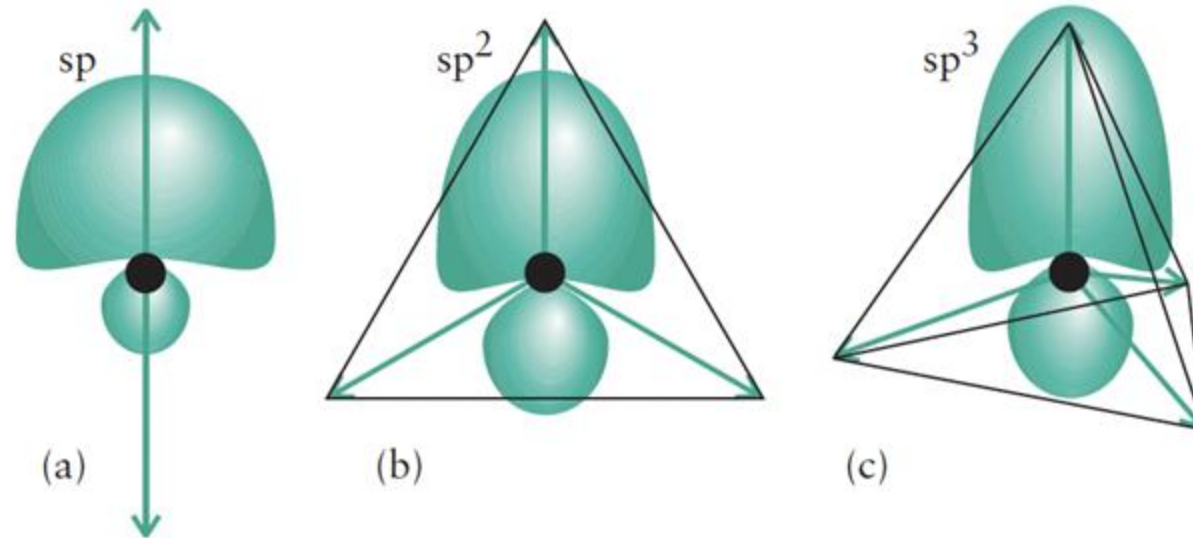
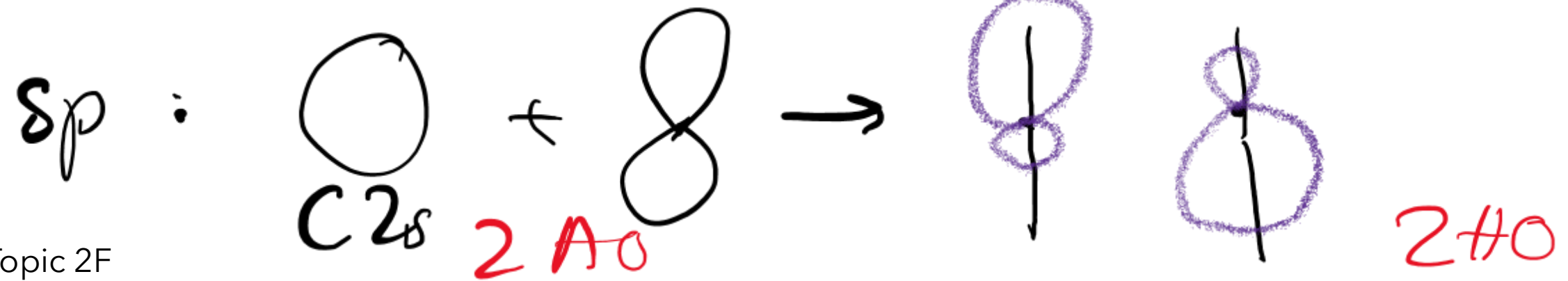
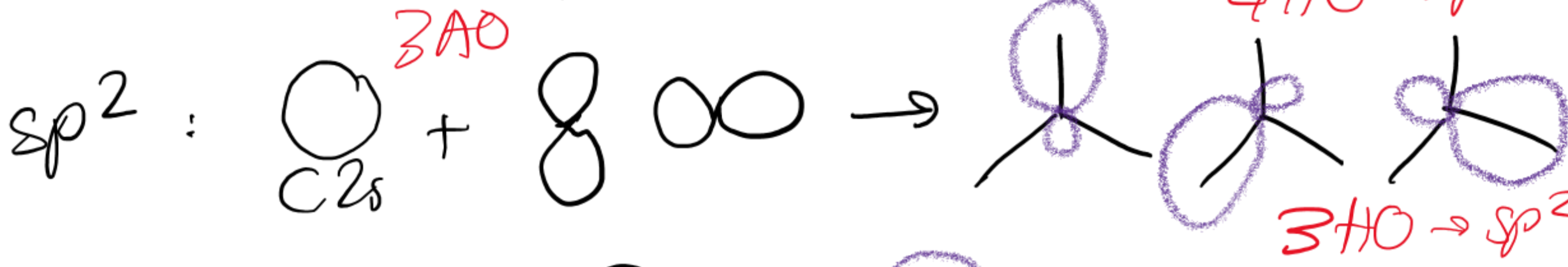
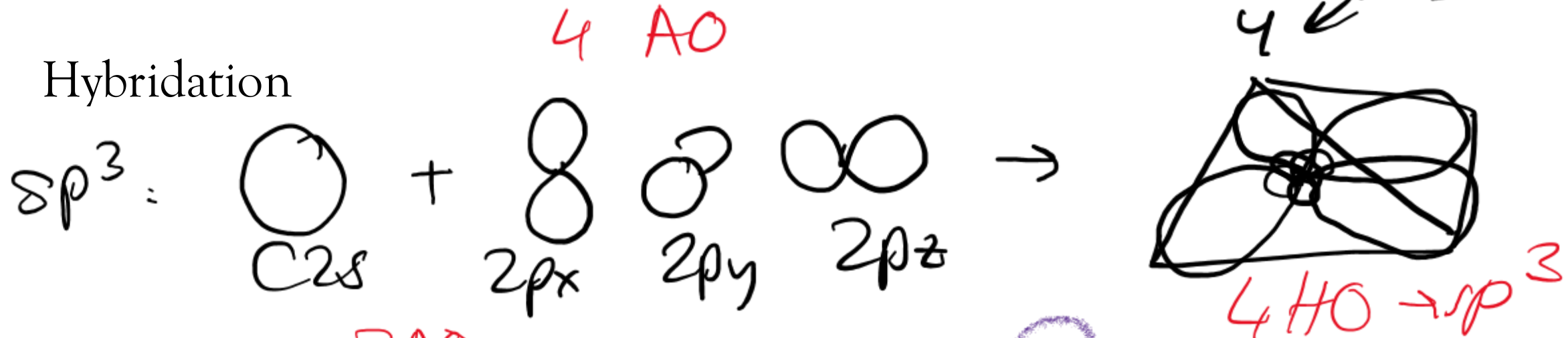


Figure 2F.9 (nouveau livre) / Figure 3.16 (vieux livre)

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 | 2 | sp | 2 |
| trigonal planar | 3 | sp ² | 3 |
| tetrahedral | 4 | sp ³ | 4 |

AX_2

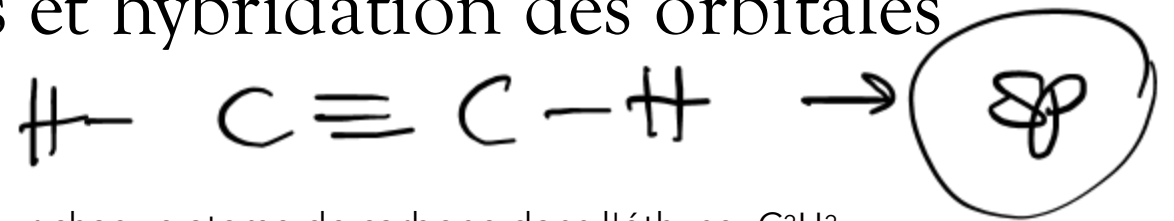
AX_3

AX_4

sp
sp²
sp³

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 .

