



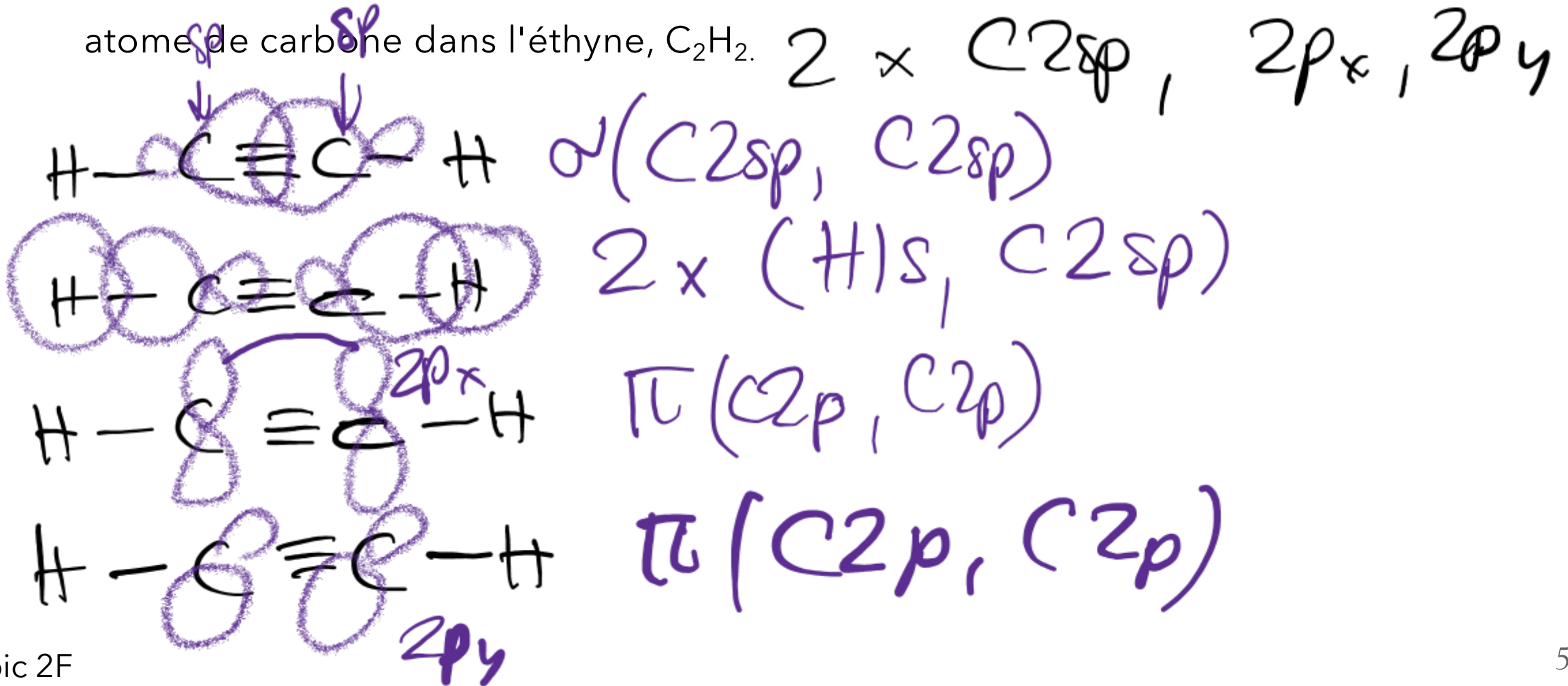
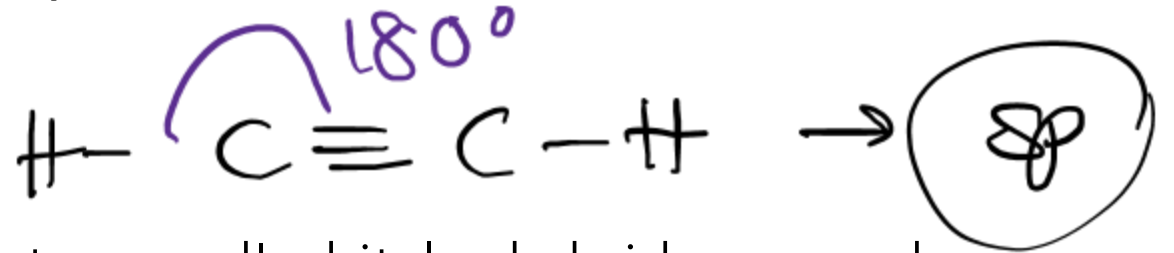
**CH-110 Chimie
Générale Avancée I**

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

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Auto-test 2F.2B

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



2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Résumé

La **promotion** des électrons et la formation d'orbitales hybrides se produisent si, dans l'ensemble, cela conduit à une diminution de l'énergie en permettant la formation d'un plus grand nombre 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 ? → more than 8 valence e⁻
- Deux approches pour décrire les composés hypervalents avec la théorie VB

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

PCl₅ exemple d'hypervalence

$$5 + 5 \cdot 7 = 40 e^-$$
$$20 ep$$

• Considérer PCl₅:

- Cinq atomes de Cl attachés à l'atome P central, cinq liaisons égales
- Cinq orbitales atomiques → cinq orbitales hybrides
- 1 orbitale s + 3 orbitales p. **Quelle est la 5^{ème} orbitale?**
- Les orbitales d sont proches en énergie : l'électron peut être promu en orbitale **e d**
- Résultats: **orbitales sp³d** (bipyramidale trigonale)
 - Deux orbitales axiales (Figure a)
 - Trois orbitales équatoriales (Figure b)

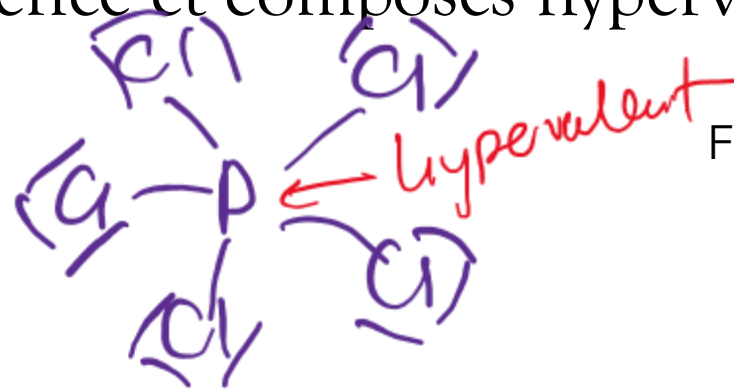


Figure 3.17 (old book)

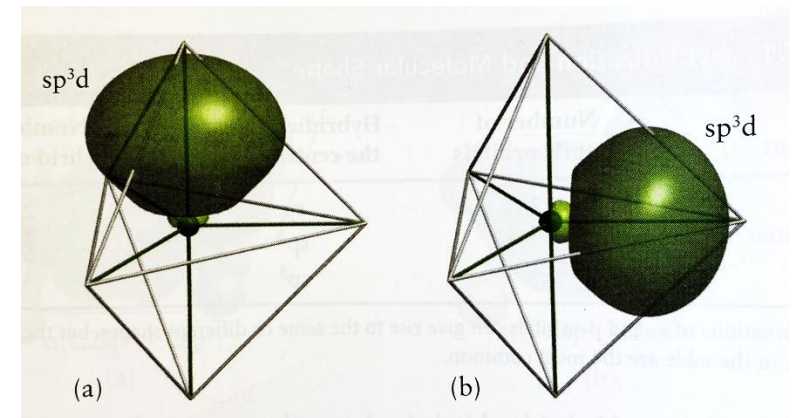
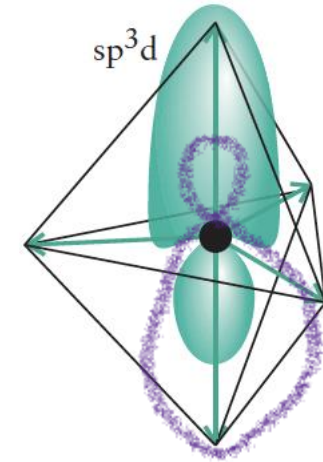


Figure 2F.10 (new book)

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

SF₆ exemple d'hypervalence

$$6 + 6 \cdot 7 = 48$$

- Considérer SF₆: 24 e⁻

- Six liaisons S–F équivalentes, octaédriques
- Six AOs → Six MOs
- Deux orbitales d du soufre: **sp³d² orbitals**
- **Six orbitales identiques** (pas de distinction axiale et équatoriale)

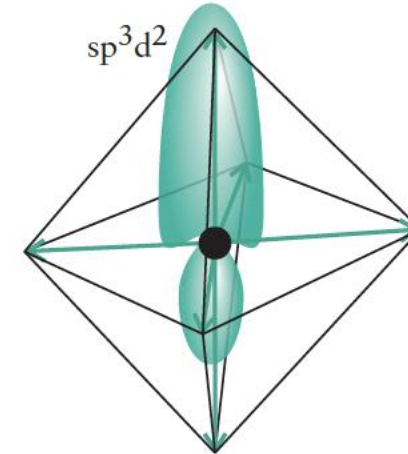
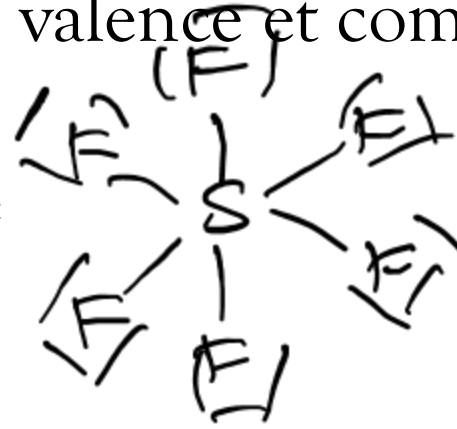


Figure 3.18 (old book)

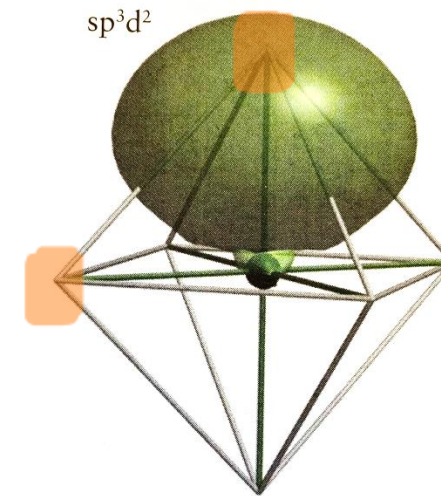


Figure 2F.11 (new book)

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

Tableau 2F.2

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 Thème 2C).

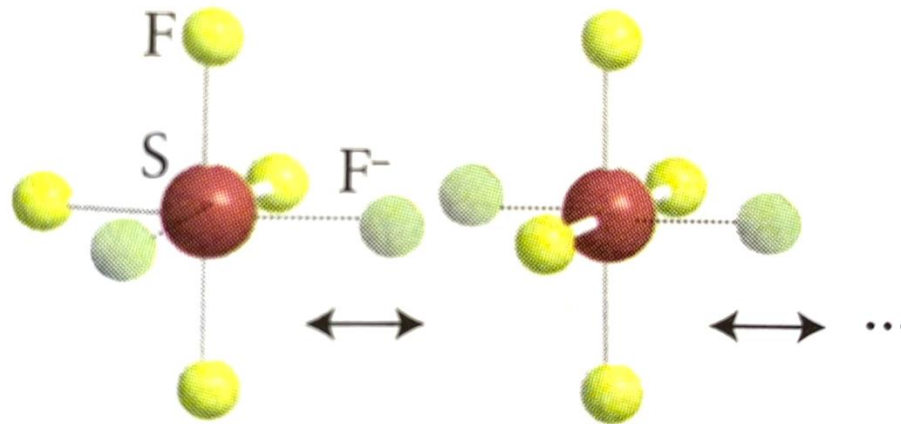
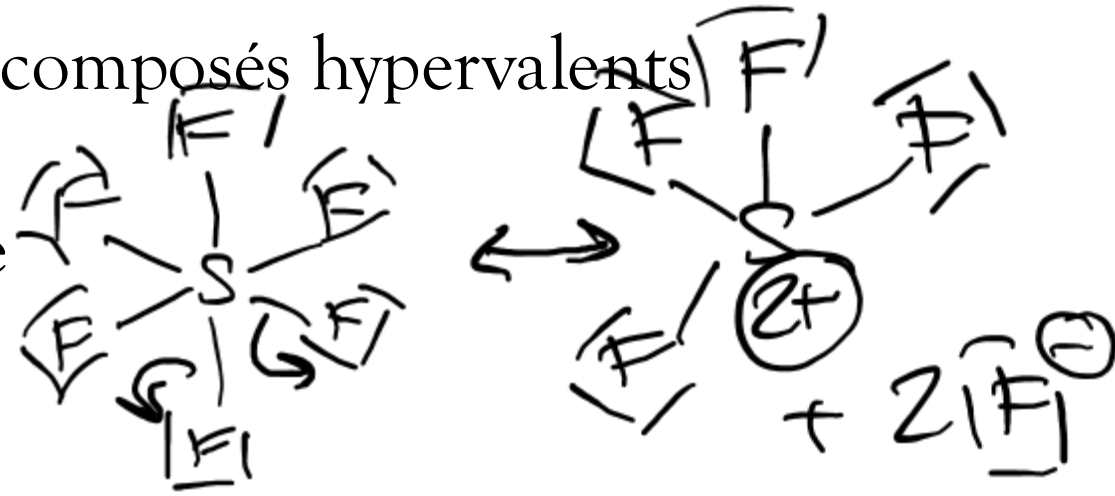


Figure 2F.12 (new book)

La structure du SF_6 peut être expliquée en permettant la résonance entre 15 structures de la forme $(SF_4^{2+})(F^-)_2$, 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

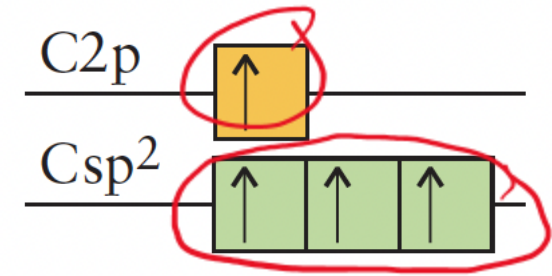
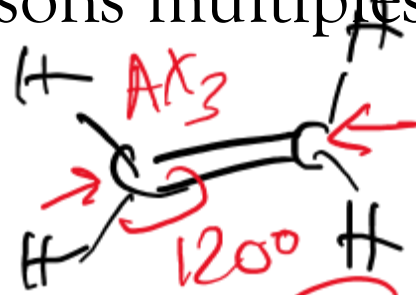
La liaison dans les composés hypervalents peut être décrite de deux manières : des schémas d'hybridation qui intègrent des orbitales d et l'utilisation de la résonance ionique-covalente.

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°

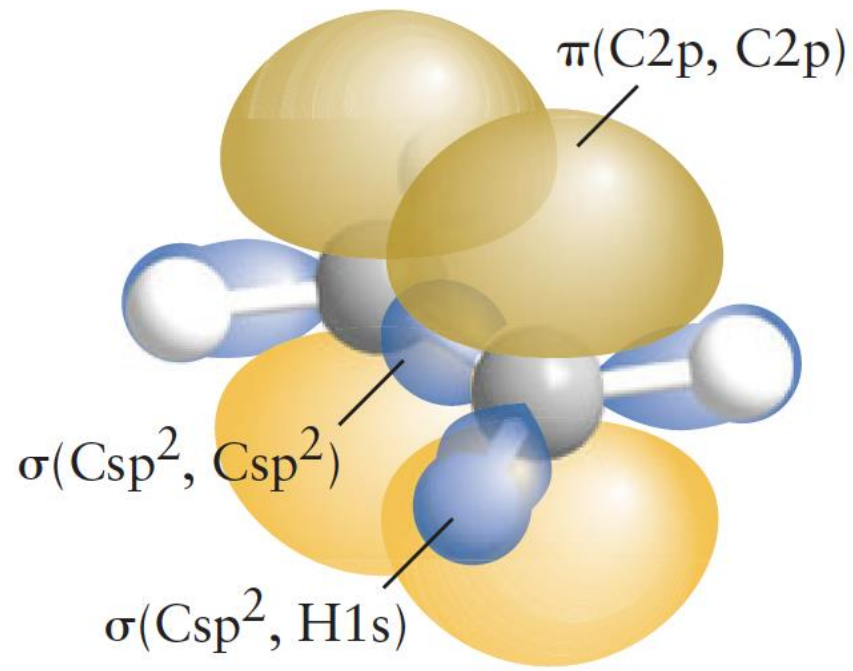


Figure 3.19 (old book)

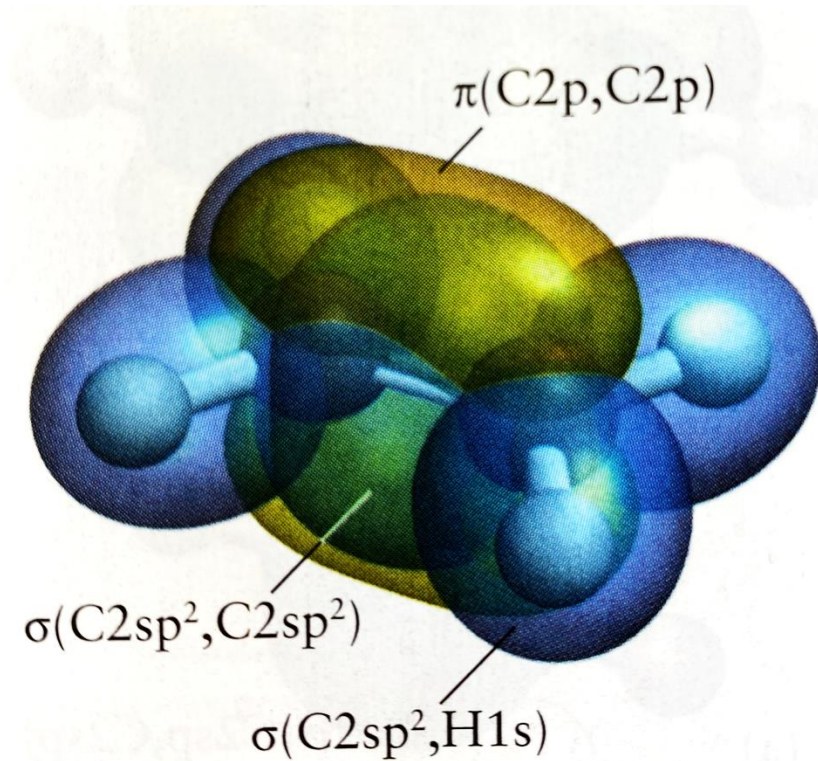
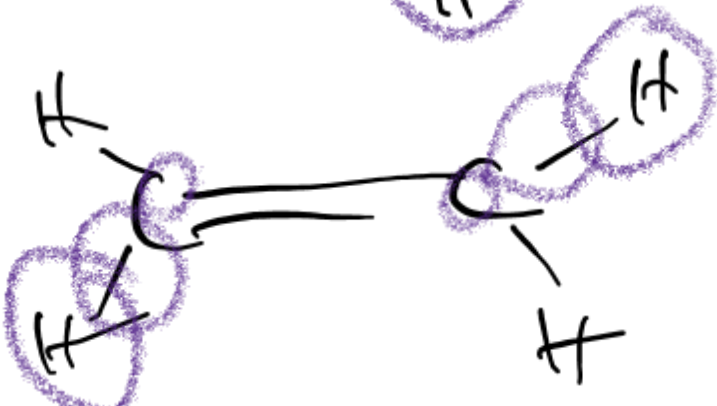
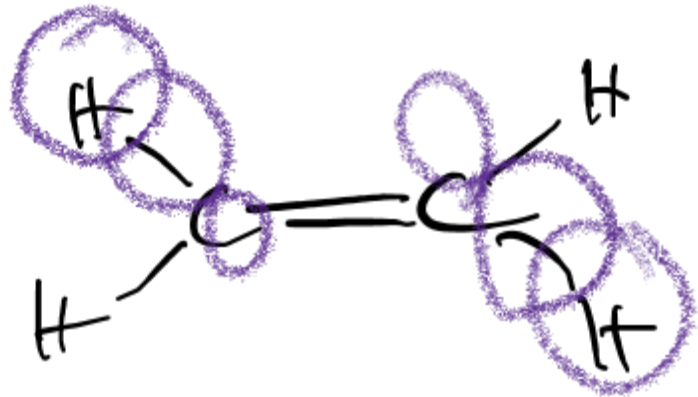
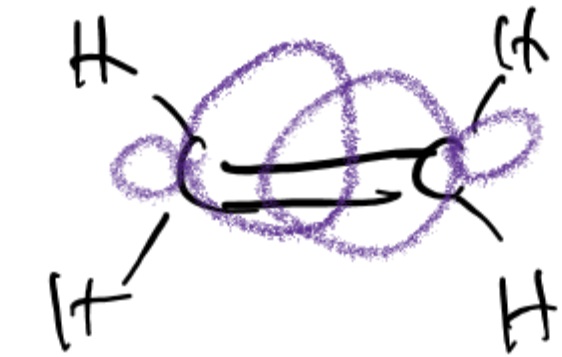


Figure 2F.13 (new book)

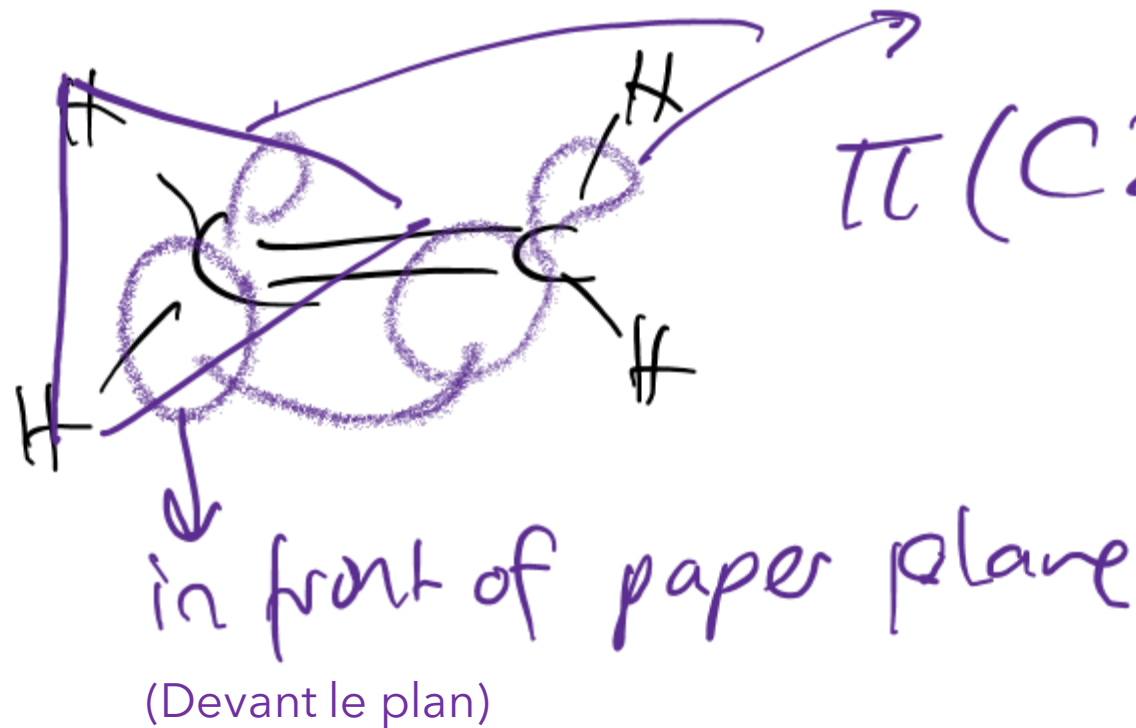
2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Alcènes : Éthène (éthylène)

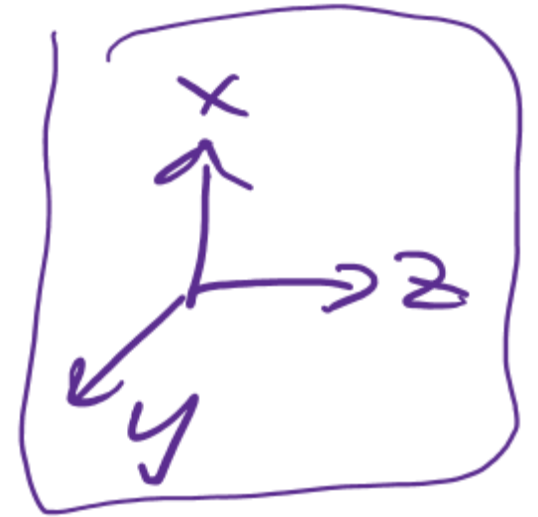


2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Alcènes : Éthène (éthylène)



behind the plane of the paper
(Derrière le plan)



2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Benzène

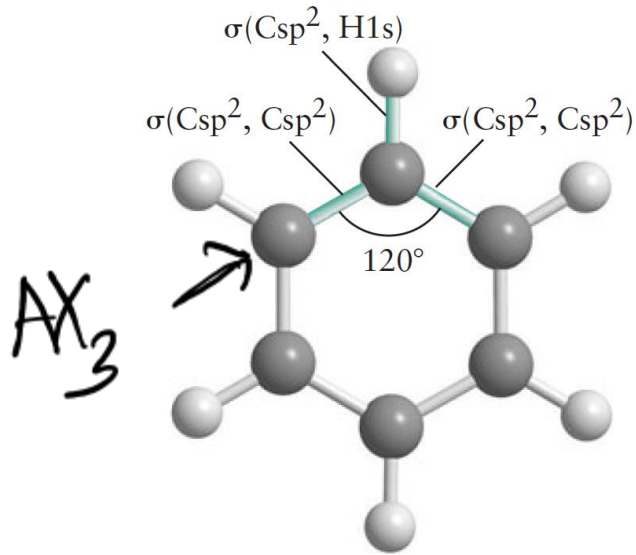


Figure 2F.14 (new book):

La structure des liaisons sigma dans le benzène.

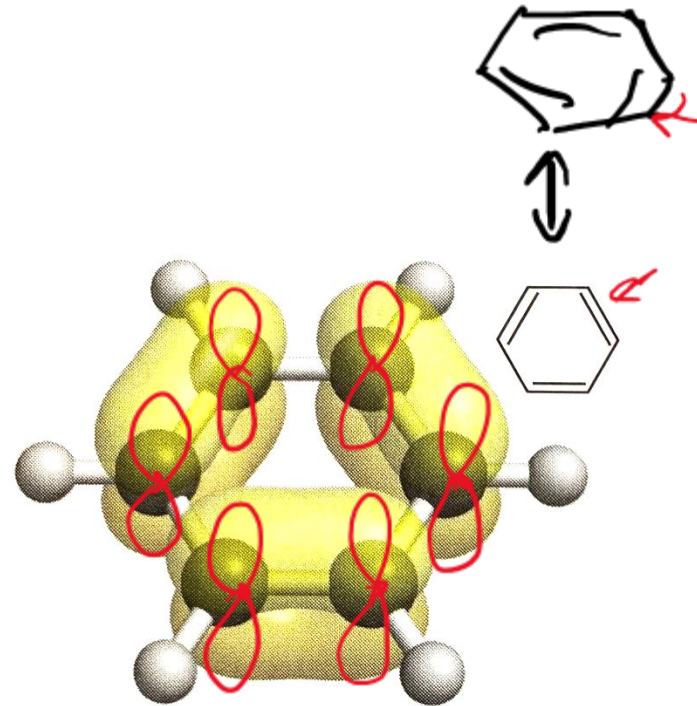


Figure 2F.15 (new book):

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.

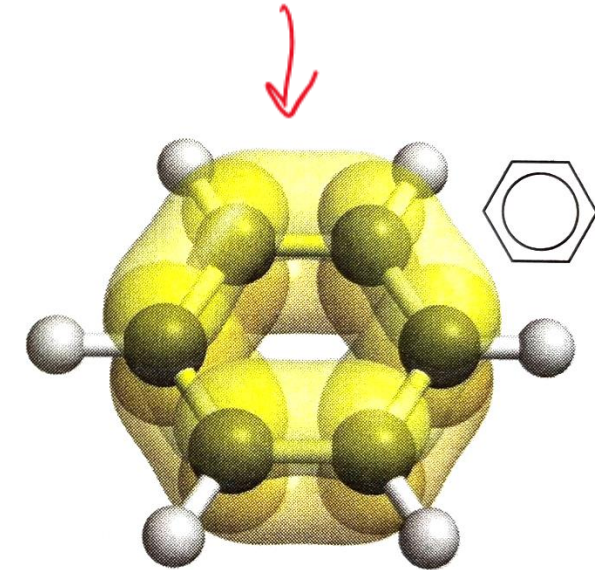


Figure 2F.16 (new book):

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

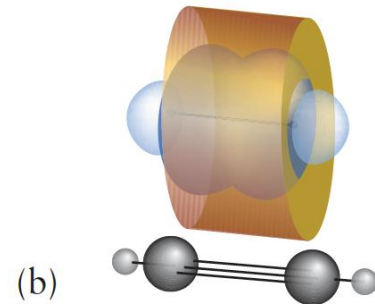
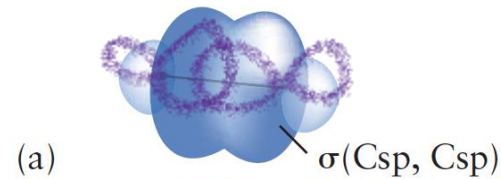
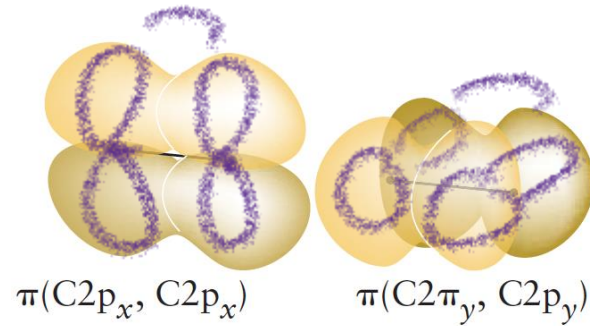


Figure 3.23 (old book)

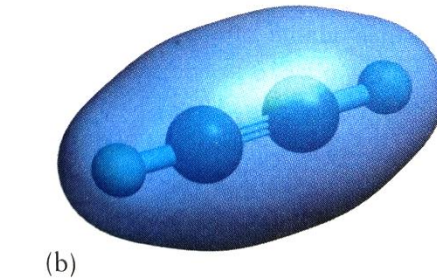
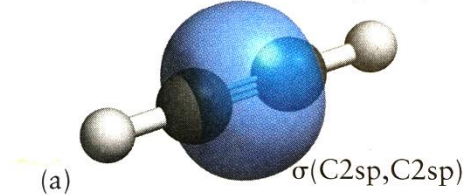
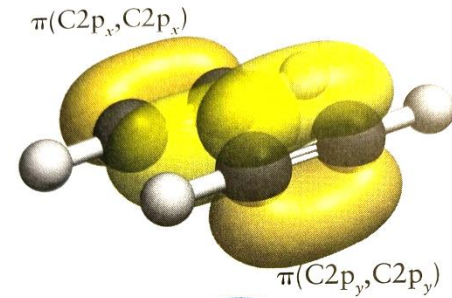
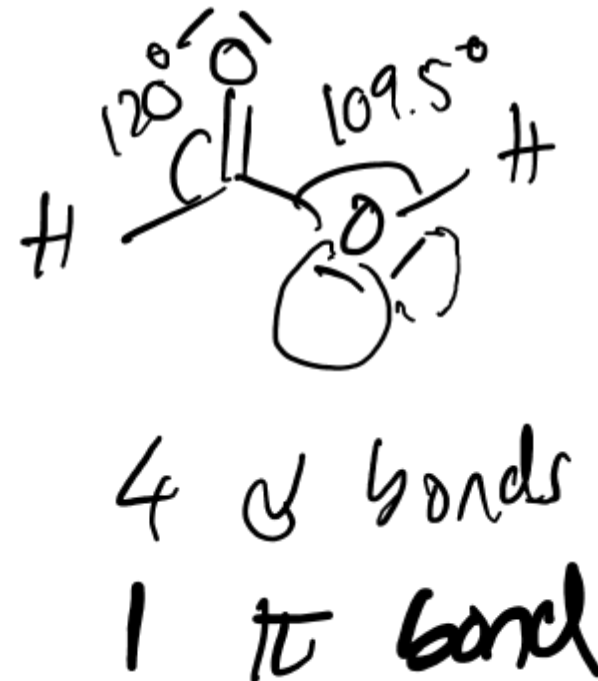
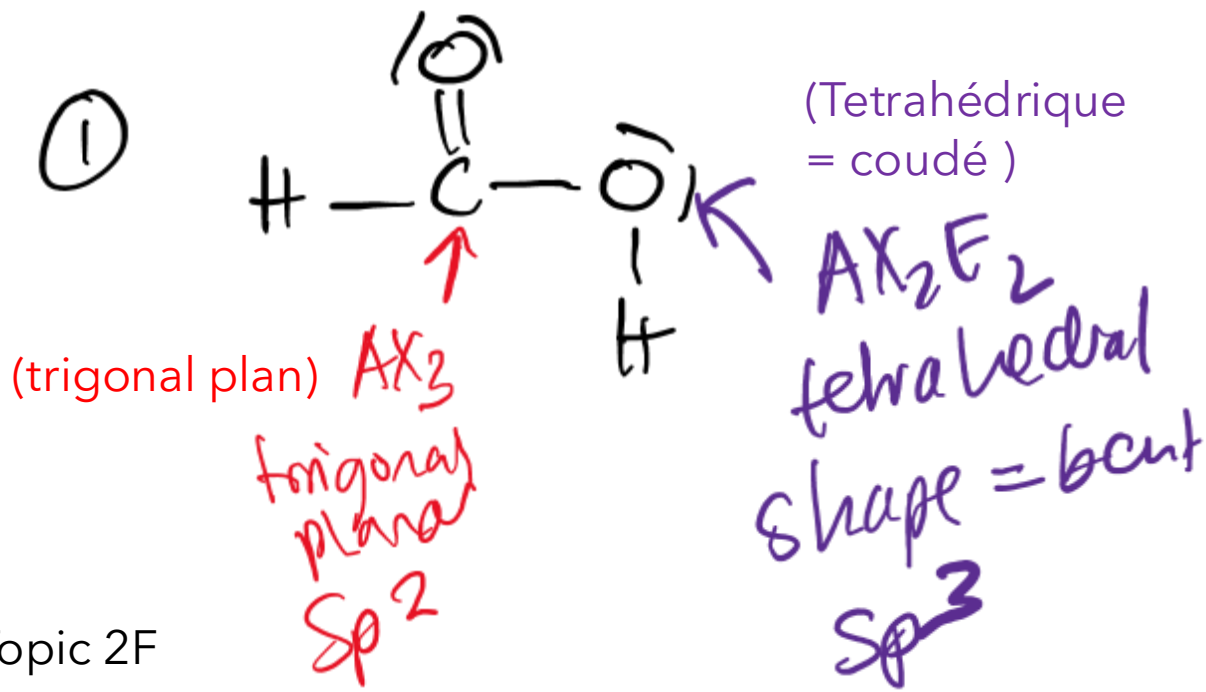


Figure 2F.17 (new book)

2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

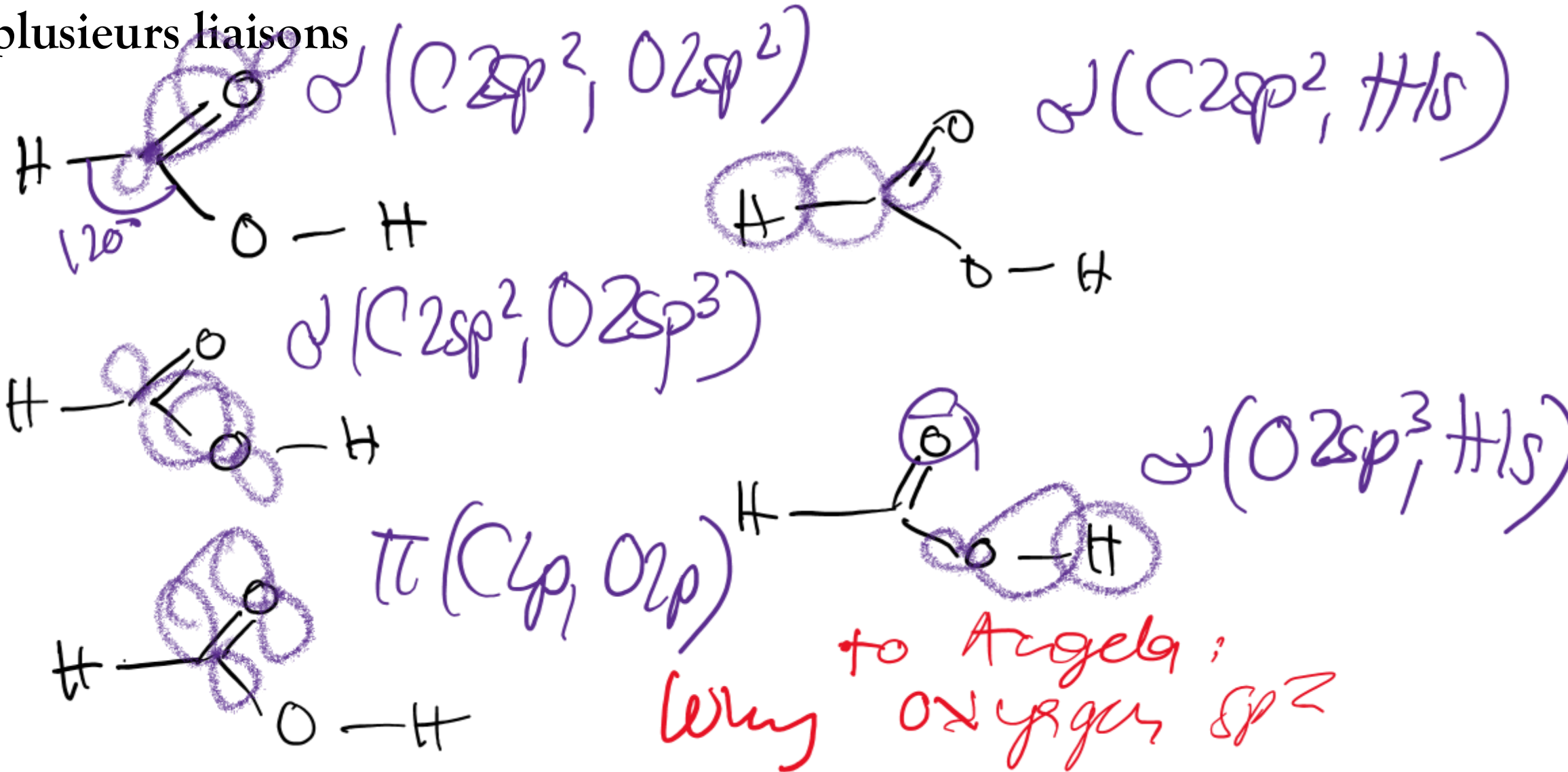
Exemple 2F.1 Explication de la structure d'une molécule comportant plusieurs liaisons

- Expliquez la structure d'une molécule d'acide formique (acide méthanoïque, HCOOH) en termes d'orbitales hybrides, d'angle 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.



2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

Exemple 2F.1 Explication de la structure d'une molécule comportant plusieurs liaisons



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

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