



CH-110 Chimie générale avancée I

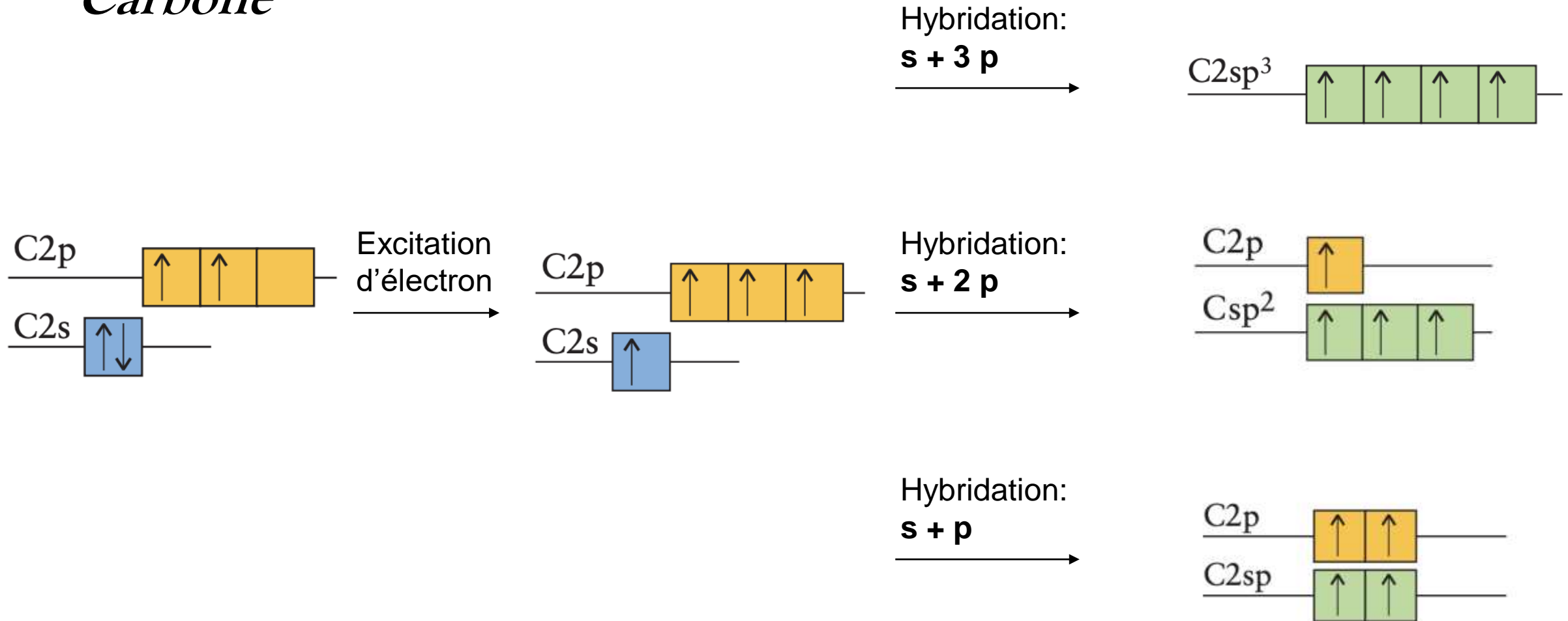
Prof. A. Steinauer
angela.steinauer@epfl.ch

Date de la session de révision (Q&A) pour l'examen en
Janvier:

Lieu à déterminer

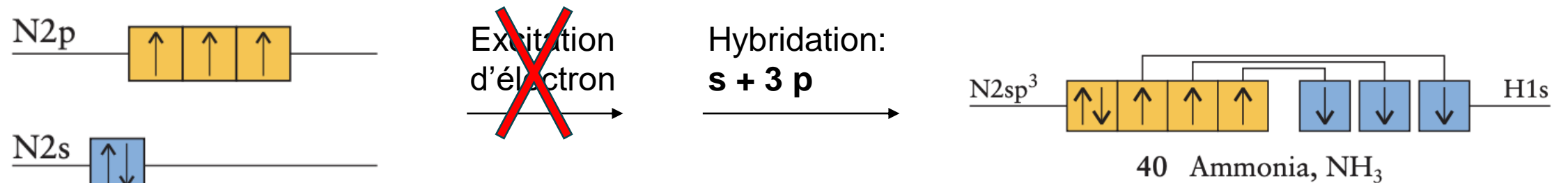
Petite révision: Théorie de la liaison de valence et hybridation

Carbone



Petite révision: Théorie de la liaison de valence et hybridation

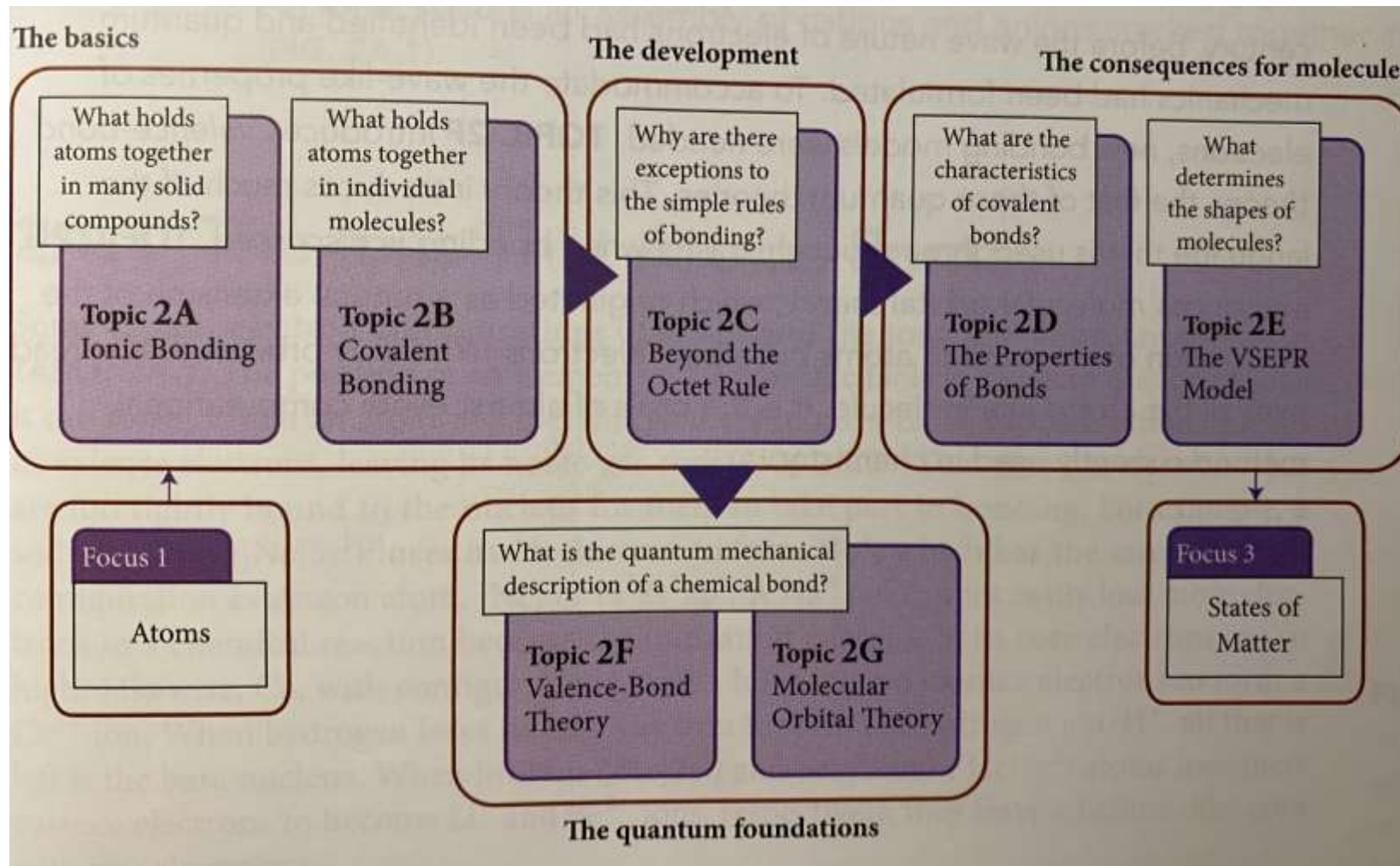
Azote



Règle finale: On n'hybride pas les atomes terminaux qui ont une seule liaison!

→ special
rule

Vue d'ensemble Chapter 2 (Focus 2: Liaisons entre atomes)



Théorie Orbitales Moléculaires

Sujet 2G

Sujet 2G.1 – Orbitales moléculaires

Sujet 2G.2 – Configurations électroniques des molécules diatomiques

Sujet 2G.3 – Liaisons dans les molécules diatomiques hétéroatomiques

~~Sujet 2G.4 – Orbitales dans les molécules polyatomiques~~

Sujet 2G.5 – Comparaison des modèles de liaison

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE
CONNAÎTRE CE MATÉRIEL ?

- La théorie des orbitales moléculaires (MO) est l'approche quantique la plus couramment utilisée pour décrire la structure électronique des molécules.
- Elle est essentielle pour comprendre les propriétés des molécules individuelles et des matériaux modernes.

QUE FAUT-IL DÉJÀ SAVOIR ?

- Orbitales atomiques (Sujet 1D)
- Interprétation de Born de la fonction d'onde (Sujet 1C)
- Principe de construction (ou principe de Aufbau) (Sujet 1E)
- Électronégativité (Sujets 1F et 2D)

2G.1 Orbitales moléculaires

Problèmes avec 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.
- Electrons appariés: des spins opposés, leurs moments magnétiques s'annulent mutuellement. → Ce n'est pas expliqué par la théorie de la liaison de valence.
- Il y a un besoin d'une nouvelle théorie.



Figure 2G.10 (nouveau livre)

2G.1 Orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires contre la théorie de la liaison de valence

Théorie des orbitales moléculaires (MO)

- Traite certaines limites de la théorie de la liaison de valence (VB)
- Fournit une compréhension plus approfondie des liaisons par paires d'électrons.
- Plus facile à calculer numériquement que la théorie VB.
- Utilisée pour calculer les énergies des orbitales.

Dans la théorie MO, les électrons qui occupent des orbitales moléculaires sont **délocalisés** sur l'ensemble de la molécule.

Dans la théorie VB, les électrons sont **localisés** entre deux atomes.

2G.1 Orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires contre la théorie de la liaison de valence

Aspect	Théorie VB	Théorie MO
Combinaison des fonctions d'onde	Combinaison d'orbitales atomiques en orbitales hybrides	Combinaison d'orbitales atomiques en orbitales moléculaires
Localisation	Localisés entre des atomes précis	Délocalisés sur toute la molécule
Description de la liaison	Recouvrement des orbitales, hybridation	Orbitales liantes et anti-liantes, liaisons π délocalisées

2G.1 Orbitales moléculaires

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

- **Former des liaisons = mélanger les fonctions d'onde des atomes**
- Le terme technique pour additionner des fonctions d'onde est « **former une combinaison linéaire** ».

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

- Cette équation représente une **combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)**.
- Une orbitale moléculaire formée à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur des atomes différents est appelée une **LCAO-MO**.
- **La combinaison de N orbitales atomiques forme de N orbitales moléculaires.**

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales liantes

Les orbitales liantes résultent d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) (interférence **constructive**).

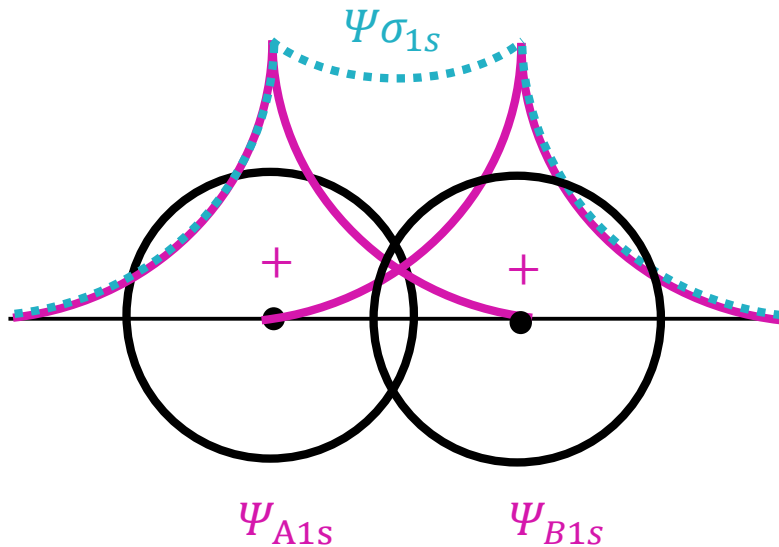


σ : possède une symétrie cylindrique autour de l'axe de liaison. Il n'y a aucun plan nodal le long de cet axe.

Orbitale liante: $\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s} = \Psi_{\sigma(1s)}$

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales liantes



Lorsque les ondes interfèrent de manière **constructive**, l'amplitude **augmente** où elles se recouvrent.

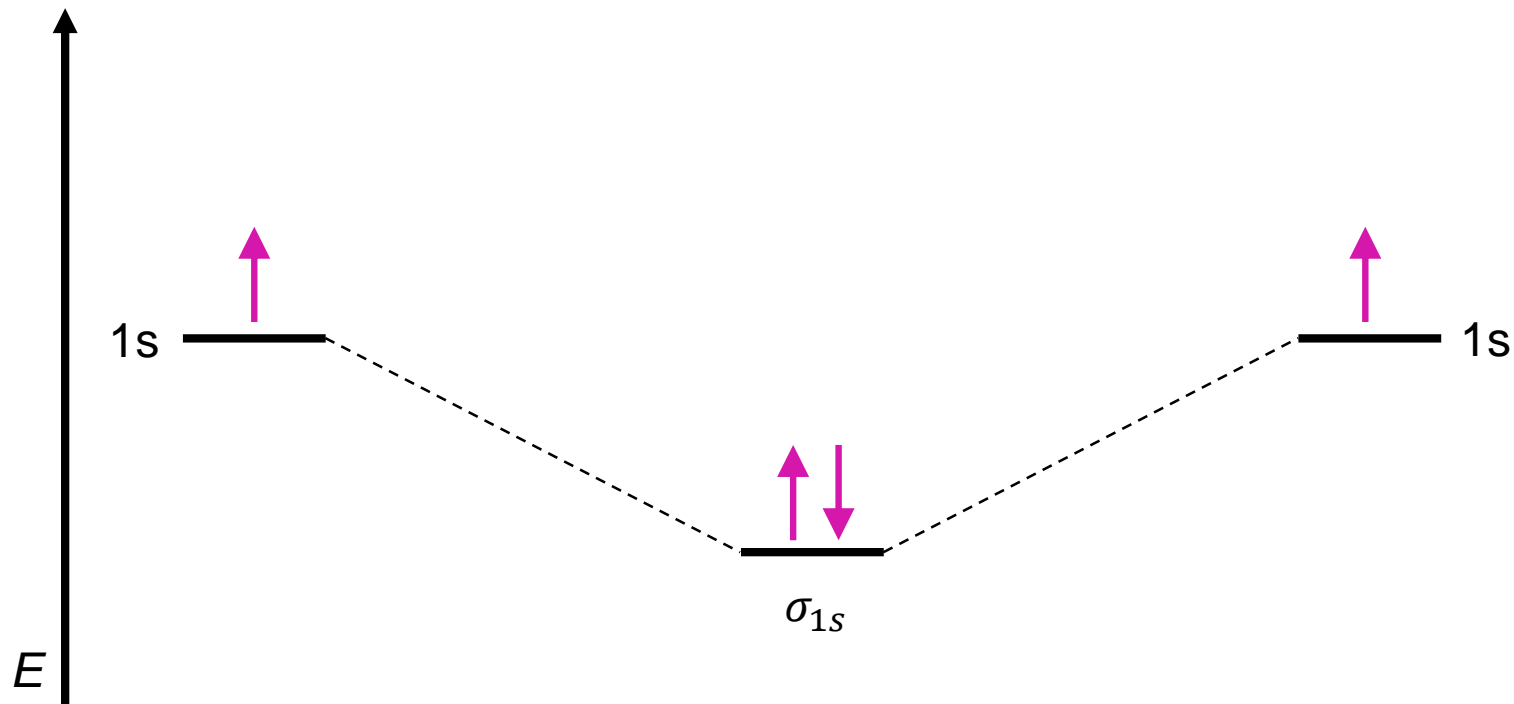
Une amplitude accrue dans la région internucléaire correspond à une densité de probabilité (Ψ^2) plus élevée entre les noyaux.

Un électron dans une **MO liante** sera attiré par **LES DEUX NOYAUX**, et aura une énergie **plus faible** comparée à une orbitale atomique pour un seul noyau.

2G.1 Orbitales moléculaires

L'énergie d'une orbitale **liante** est **inférieure** à celle des orbitales atomiques!

Molécule: H₂



Pour H₂, lorsque ses deux électrons occupent l'orbitale liante, la molécule est **plus stable**.

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales anti-liantes

Les orbitales anti-liantes résultent d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) (interférence **destructive**).

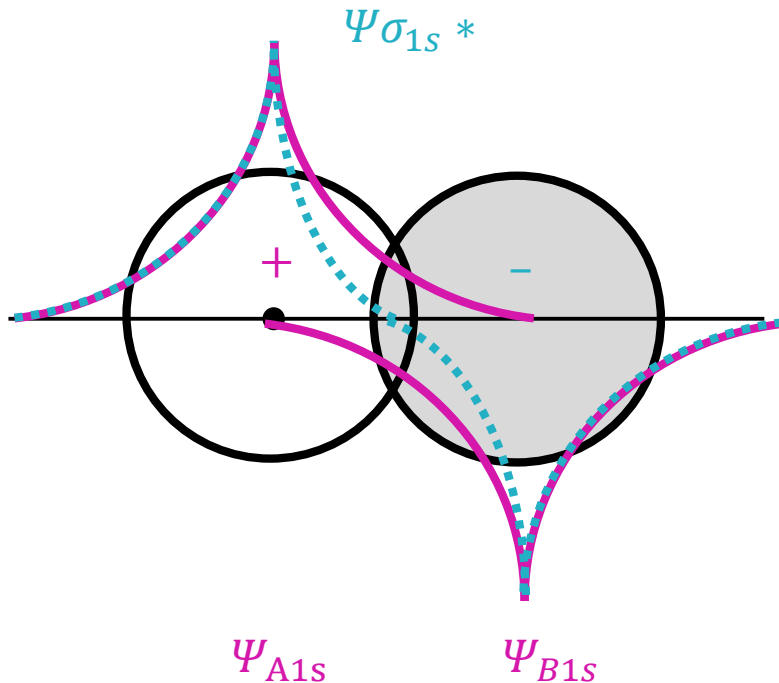


Orbitale anti-liante:

$$\Psi_{A1s} - \Psi_{B1s} = \Psi_{\sigma(1s^*)}$$

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales anti-liantes



Lorsque les ondes interfèrent de manière **destructive**, l'amplitude **diminue** où elles se recouvrent.

Une amplitude **réduite** dans la région internucléaire correspond à une densité de probabilité (Ψ^2) plus faible entre les noyaux et à la formation d'un **nœud** entre les deux noyaux.

Un électron dans une **MO anti-liante** sera essentiellement exclu de la région internucléaire et aura donc une énergie **plus élevée** comparée à une orbitale atomique pour un seul noyau.

2G.1 Orbitales moléculaires

Dessiner les diagrammes de MO

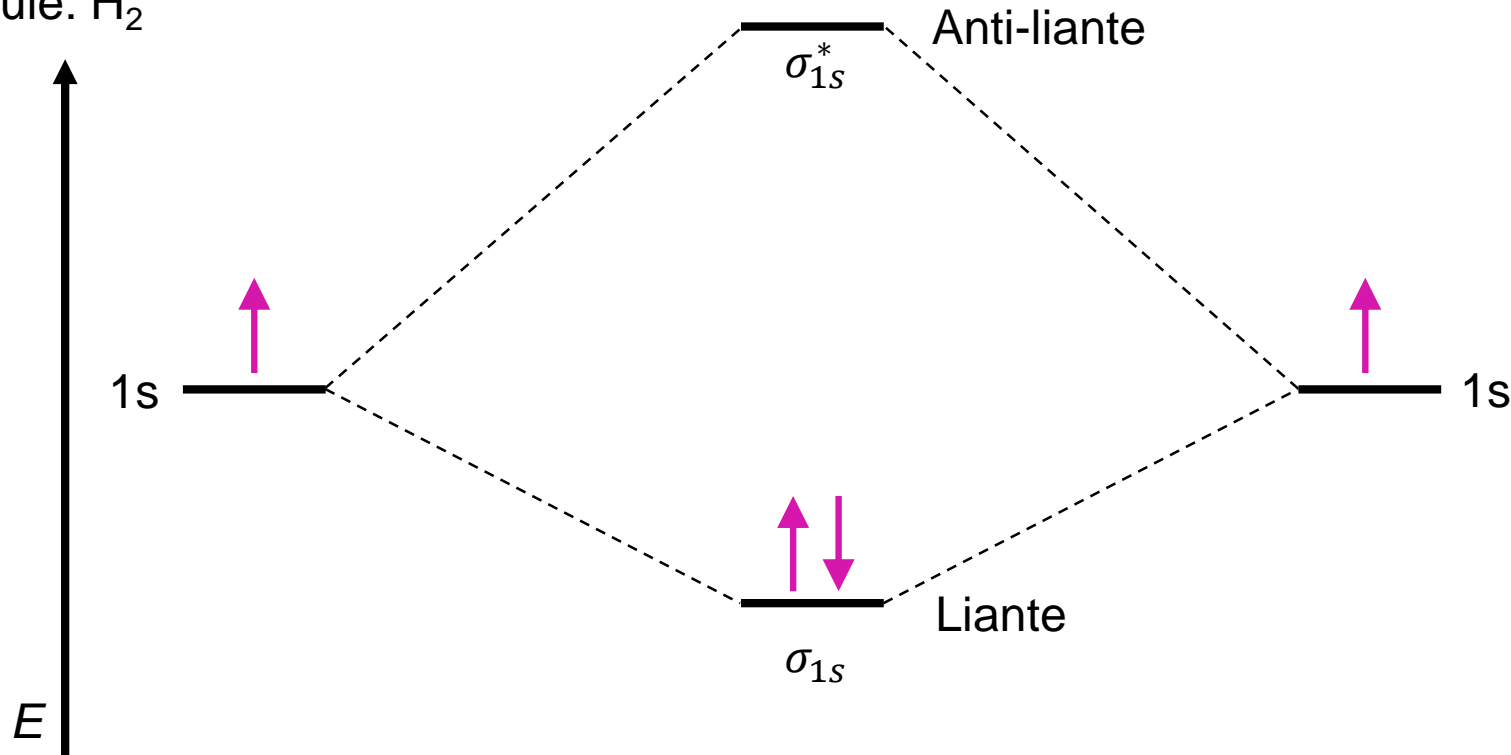
La théorie des MO adopte l'approche utilisée pour **prédire les configurations électroniques des atomes à plusieurs électrons** (Sujet 1E), mais l'applique aux **orbitales moléculaires** plutôt qu'aux orbitales atomiques.

1. Former toutes les MO qui peuvent être construites à partir des orbitales atomiques de la couche de valence disponibles.
2. Placer les électrons disponibles dans les MO en commençant par celle de plus basse énergie.

2G.1 Orbitales moléculaires

L'énergie d'une orbitale **anti-liante** est **supérieure** à celle des orbitales atomiques!

Molécule: H₂



Configuration électronique
de H₂:
 $(\sigma_{1s})^2$

L'augmentation de l'énergie de l'orbitale anti-liante est plus grande que la diminution de l'énergie de l'orbitale liante. **Deux orbitales atomiques** $1s$ forment **deux orbitales moléculaires** : σ_{1s} et σ_{1s}^* .

2G.1 Orbitales moléculaires

Les diagrammes de MO

- L'augmentation de l'énergie d'une **orbitale anti-liante est généralement un peu plus grande** que la baisse d'énergie de l'orbital correspondante liante.
- Pourquoi? Bien que les orbitales liantes et anti-liantes aient des effets opposés sur l'énergie, la **répulsion entre les noyaux** est la même dans les deux cas et elle pousse les énergies des deux orbitales vers le haut (Fig. 2G.4).

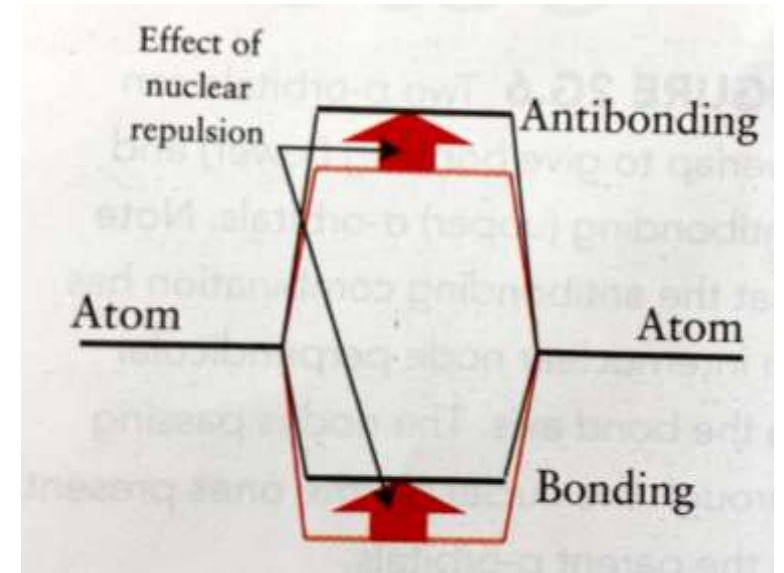
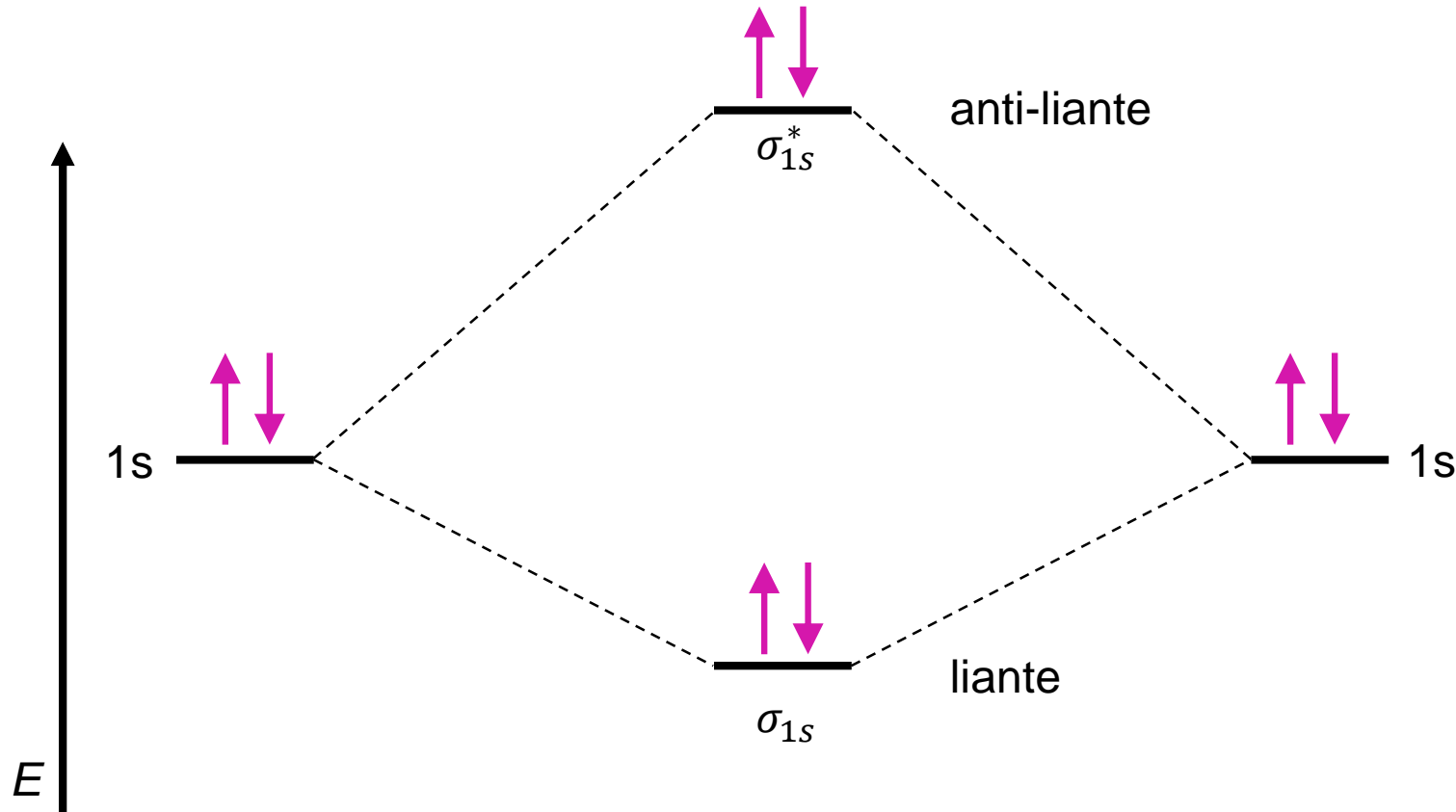


Figure 2G.4 (nouveau livre)

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales moléculaires de He₂



Configuration électronique
de He₂:
 $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

Ordre de liaison (He₂) =
 $\frac{1}{2}(2-2) = 0$
Ordre de liaison (H₂) = $\frac{1}{2}(2-0) = 1$

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

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

2G.1 Orbitales moléculaires

Réalité : He₂ existe (à peine)

He—He : liaison la plus faible connue. Découverte en 1993.

$$\Delta E_d = 0.01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ pour He}_2$$

$$\Delta E_d = 432 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ pour H}_2$$

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

La procédure pour déterminer la configuration électronique des molécules diatomiques selon la théorie des orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires sont construites à partir de toutes les orbitales atomiques de la couche de valence disponibles (occupées ou non). Les électrons de valence sont ensuite placés dans ces orbitales moléculaires en suivant ces règles :

1. Les électrons occupent **d'abord l'orbitale moléculaire de la plus basse énergie**, puis remplissent les orbitales de plus en plus hautes en énergie.
2. Selon le **principe d'exclusion de Pauli**, chaque orbitale moléculaire peut accueillir **jusqu'à deux électrons**. Si deux électrons sont présents dans une même orbitale, **leurs spins doivent être appariés** ($\uparrow\downarrow$).
3. Si plusieurs orbitales moléculaires de même énergie sont disponibles, les électrons y entrent **un par un et adoptent des spins parallèles** (règle de Hund).

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Les orbitales moléculaires de la couche de valence pour les molécules diatomiques homonucléaires des périodes 1 et 2

- Période 2 : les orbitales 2s et 2p sont disponibles (quatre orbitales atomiques)
- Pour les molécules diatomiques : un total de huit AO est disponible pour former huit MO
- Les orbitales 2s se recouvrent pour former deux orbitales σ : une liante (σ_{2s}) et une anti-liante (σ_{2s}^*), qui ressemblent à σ_{1s} et σ_{1s}^* dans la molécule d'hydrogène.

2G.1 Orbitales moléculaires

Orbitales moléculaires de Li_2

2G.1 Orbitales moléculaires

Diagramme des MO de Li_2

En ignorant
les 1s

Ignorez
cette
partie!

Je ne le
redessinerai
plus à partir
d'ici!

Remarque:

Lors d'un examen, nous vous indiquerons si vous devez donner la configuration électronique de toute la molécule (y compris les orbitales σ -1s remplies) ou seulement de la couche de valence (sans les σ -1s).

2G.1 Orbitales moléculaires

Diagramme des MO de Be_2

2G.1 Orbitales moléculaires

Résumé

Les orbitales moléculaires sont construites à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques: lorsque les orbitales atomiques interfèrent de manière **constructive**, elles donnent naissance à des **orbitales liantes** ; lorsqu'elles interfèrent de manière **destructive**, elles donnent naissance à des **orbitales anti-liantes**. N orbitales atomiques se combinent pour former N orbitales moléculaires.

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Les orbitales moléculaires de la couche de valence pour les molécules diatomiques homonucléaires des périodes 1 et 2

- Six orbitales 2p (trois sur chaque atome)
Le recouvrement est possible de deux manières distinctes:

1. Bout à bout

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

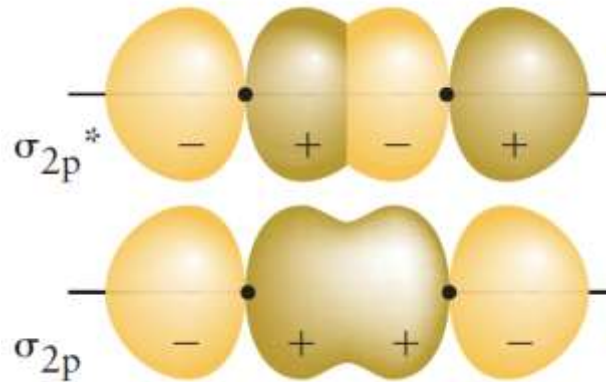


Figure 3.29 (ancien livre)

2. Côte à côte

- Orienté perpendiculairement à l'axe internucléaire
- Deux liantes, deux anti-liantes (seules deux sont montrées ici)

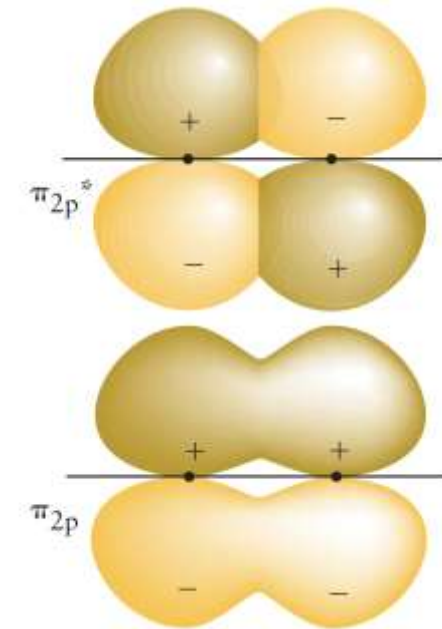
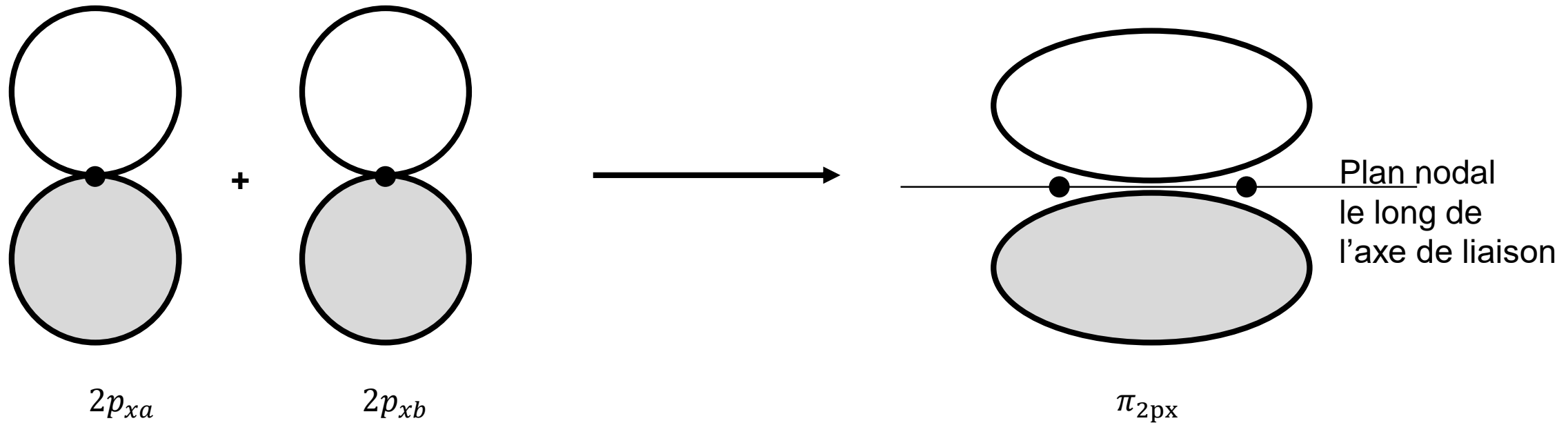


Figure 3.30 (ancien livre)

2G.2 Configuration électronique des molécules diatomiques

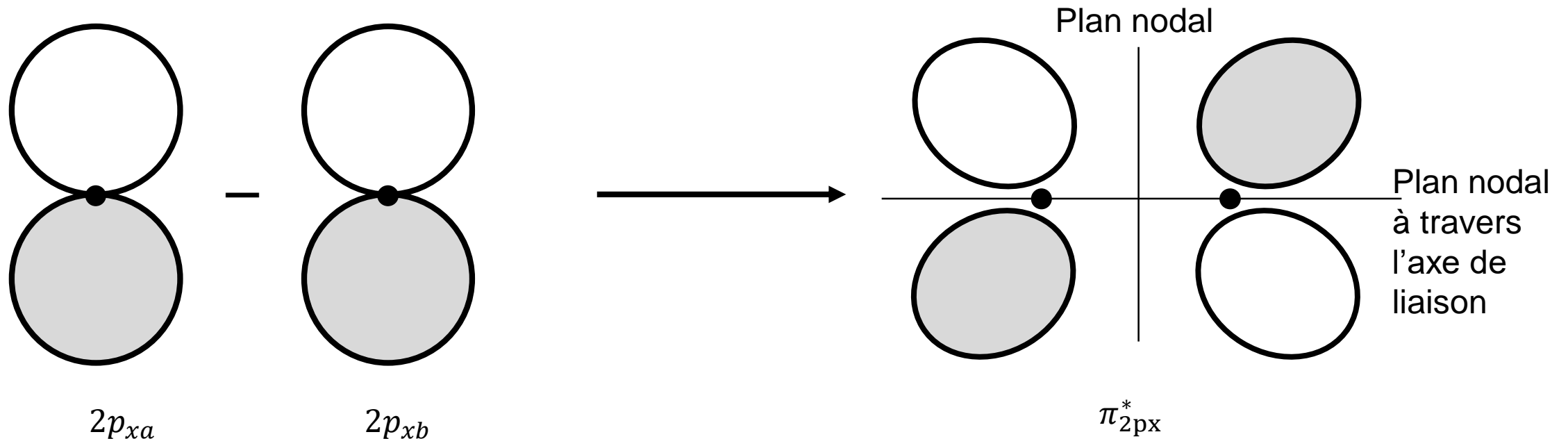
Le mélange des orbitales formées par LCAO des $2p_x$ et $2p_y$ via interférence **constructive**



Orbitale π : orbitale moléculaire avec un plan nodal le long de l'axe de liaison.

2G.2 Configuration électronique des molécules diatomiques

Le mélange des orbitales formées par LCAO des $2p_x$ et $2p_y$ via interférence **destructive**



Orbitale π^* : orbitale moléculaire avec deux plans nodaux.

2G.2 Configuration électronique des molécules diatomiques

Orbitales σ et π

- Une **orbitale σ** est une orbitale moléculaire qui possède une **symétrie cylindrique** et **aucun plan nodal contenant l'axe internucléaire**.
- Une **orbitale π** est une orbitale moléculaire avec un **plan nodal contenant l'axe internucléaire**.
- Les deux types d'orbitales peuvent être liantes ou anti-liantes :

Les orbitales liantes n'ont pas de nœuds internucléaires provoqués par l'interférence destructive, tandis que les orbitales anti-liantes en possèdent.

2G.1 Orbitales moléculaires

Diagramme des MO de B₂

2G.1 Orbitales moléculaires

Diagramme des MO de C_2

Diagramme des MO de O_2

2G.1 Orbitales moléculaires

Diagramme des MO de O₂

Diagramme des MO de N_2

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Diagrammes des MO pour les molécules diatomiques homonucléaires

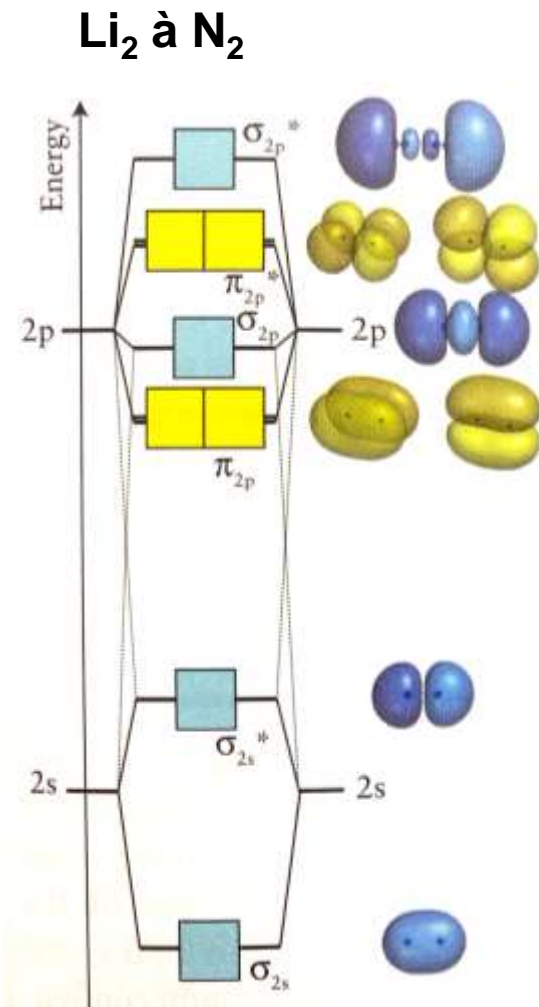


Figure 2G.8 (nouveau livre)

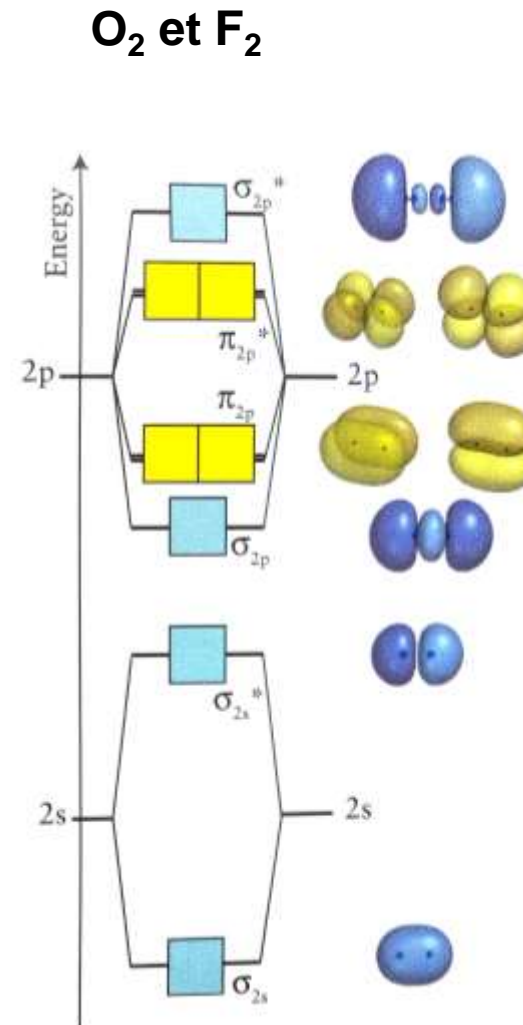
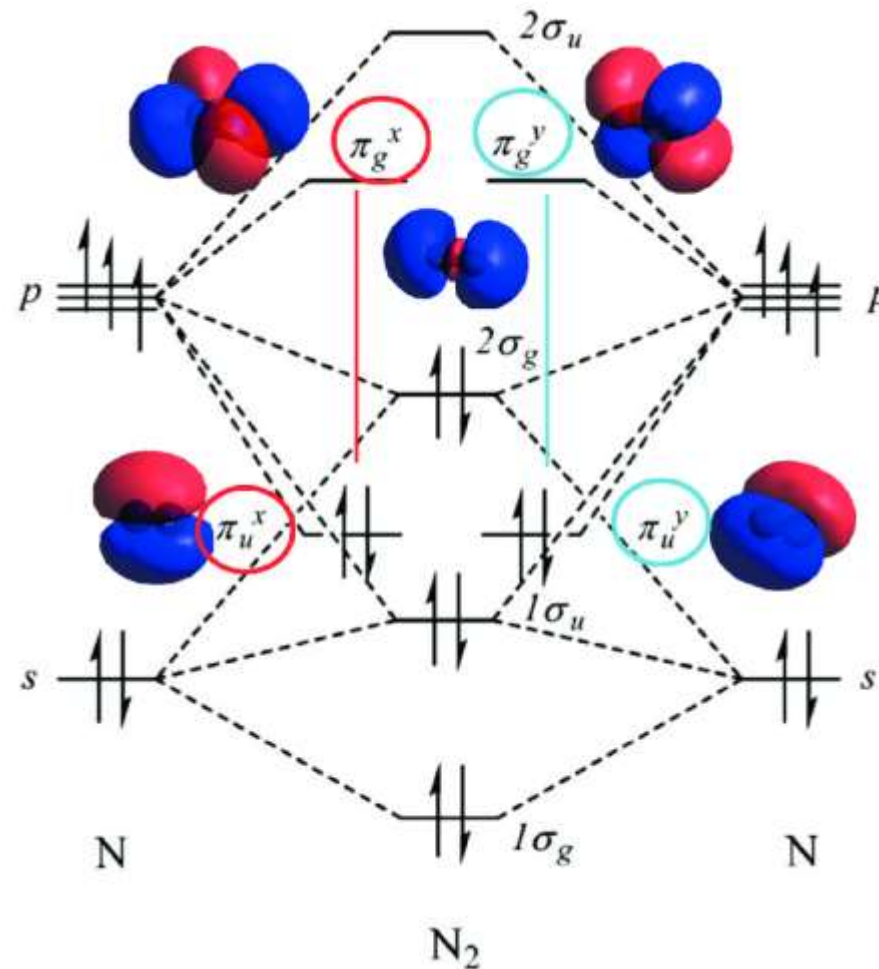


Figure 2G.9 (nouveau livre)

- Remarque: l'ordre des orbitales moléculaires mixtes est différent!
- Jusqu'à $Z = 7$, pie first ☺
- À l'âge «mature» de $Z = 8$, pie second.

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

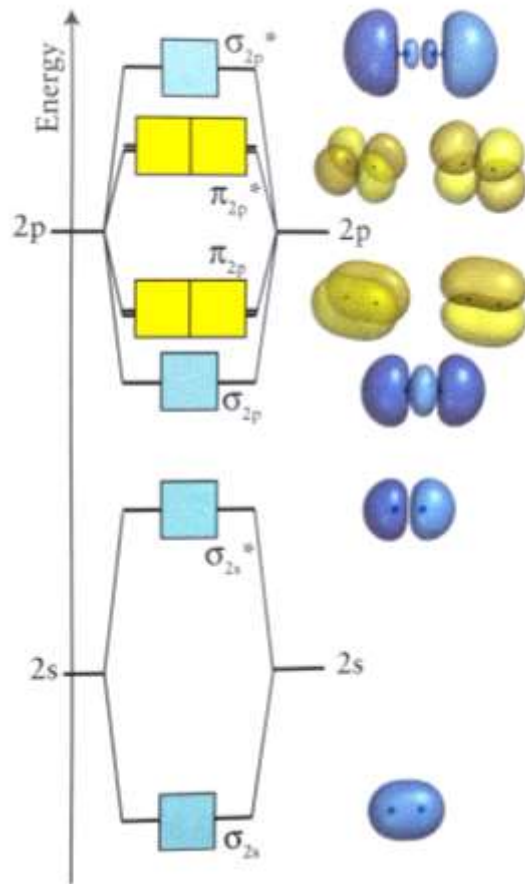
Diagrammes des MO pour les molécules diatomiques homonucléaires



2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Diagrammes des MO pour les molécules diatomiques homonucléaires

O₂ et F₂

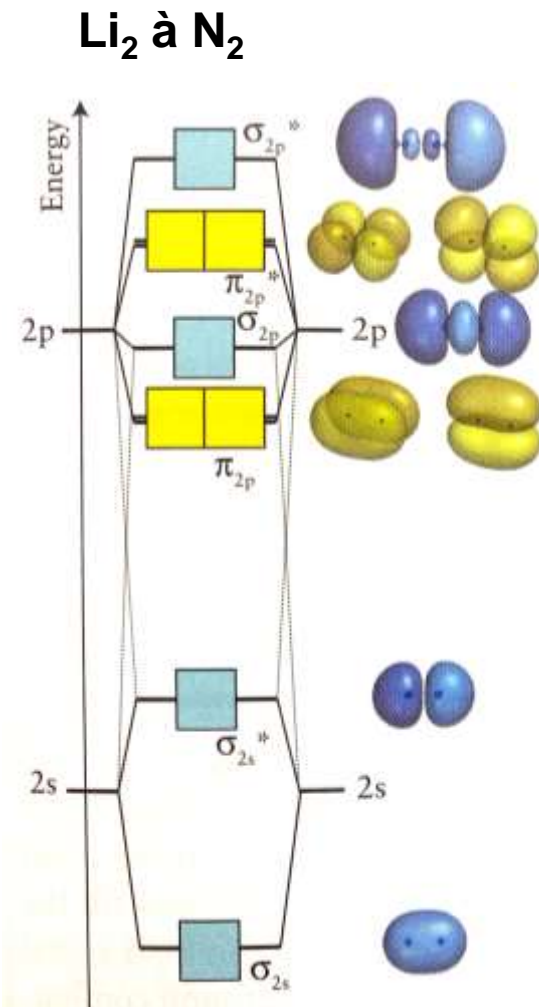


- Remarque : l'ordre des orbitales moléculaires mixtes est différent!
- **Les atomes O et F** ont de nombreux électrons qui contribuent au masquage. Les orbitales 2s et 2p sont bien séparées.
- L'ordre est comme indiqué ci-dessous:

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

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Diagrammes des MO pour les molécules diatomiques homonucléaires



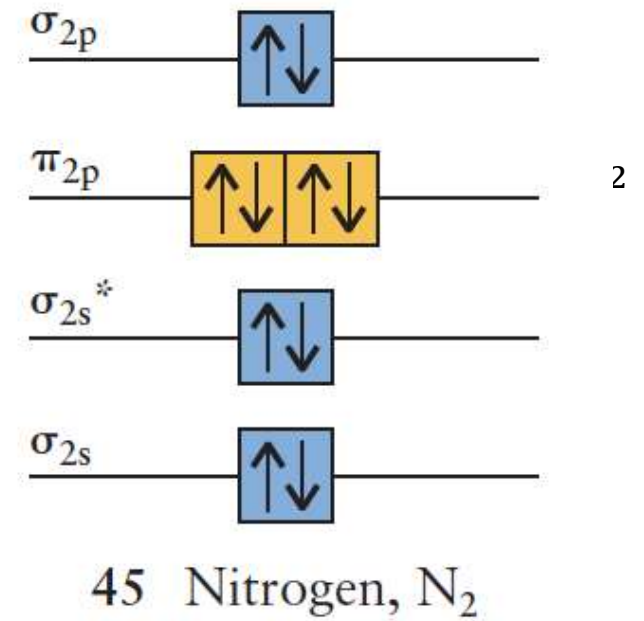
- Remarque: l'ordre des orbitales moléculaires mixtes est différent!
- **Pour Li à N**, ces atomes ont moins d'électrons et donc moins de masquage: les orbitales 2s et 2p sont proches en énergie.
- Les orbitales σ de ces molécules sont formées par un mélange des orbitales 2s et 2p. **Il est difficile de prévoir où se situent les orbitales σ résultantes: il faut les connaître par cœur.**
- Expérimentalement, elles se placent comme indiqué dans la Figure 2.8.

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

2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Configurations électroniques à l'état fondamental dans la théorie des MO

- Utilisez le principe de construction pour placer tous les électrons de valence.
- Chaque atome fournit cinq électrons de valence.
- Dix électrons sont donc placés dans les orbitales montrées dans la Figure 2G.8.
- La configuration électronique dans l'état fondamental est:



2G.2 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Configuration électronique et ordre de liaison en théorie des 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 Configurations électroniques des molécules diatomiques

Résumé

Les configurations électroniques à l'état fondamental des molécules diatomiques sont déterminées en formant des orbitales moléculaires à partir de toutes les orbitales atomiques de la couche de valence des deux atomes, puis en ajoutant les électrons de valence dans les orbitales moléculaires par ordre d'énergie croissante, conformément au principe de construction.

2G.3 Liaisons dans les molécules diatomiques hétéronucléaires

Molécules diatomiques hétéronucléaires

- Utilisez la même approche des molécules diatomiques homonucléaires.
- **L'énergie des deux atomes sera différente.**
- Mélangez les orbitales 2s et 2pz des deux atomes pour créer des orbitales σ .
- Mélangez les orbitales 2px et 2py des deux atomes pour créer des orbitales π .
- Les énergies relatives sont difficiles à estimer (**vous n'avez pas besoin de les connaître!**), mais elles peuvent être calculées.
- Les énergies relatives des MO obtenues pour NO et CO (X = N ou C) sont montrées dans la Figure 2G.12.

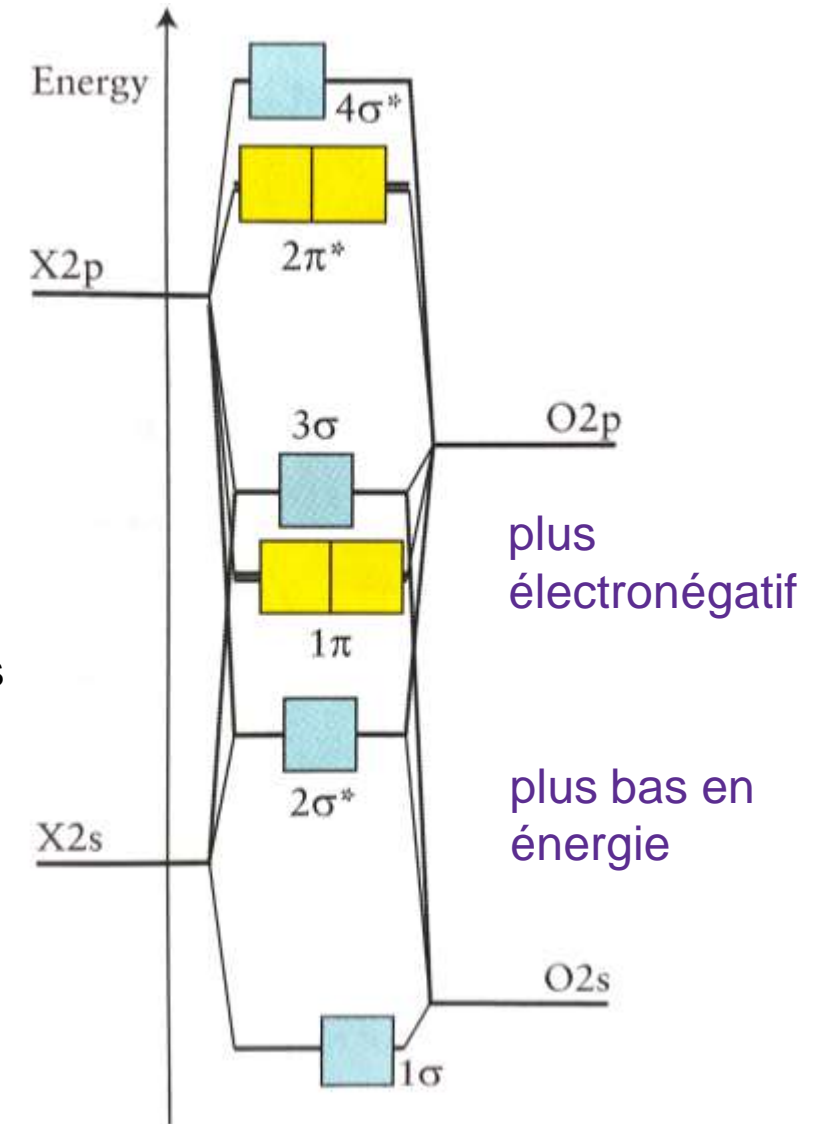


Figure 2G.12 (nouveau livre) 59

Diagramme des MO de CO

Ne sera pas inclus dans
l'examen!

2G.3 Liaisons dans les molécules diatomiques hétéronucléaires

Résumé

Dans les molécules diatomiques hétéronucléaires, la liaison implique un partage inégal des électrons liants. L'élément le plus électronégatif contribue davantage aux orbitales liantes, tandis que l'élément le moins électronégatif contribue davantage aux orbitales antiliantes.

2G.5 Comparaison des modèles de liaison

Tableau 2G.1

	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 compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

- ❑ Construire et interpréter un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour des molécules diatomiques homonucléaires
- ❑ Dédire les configurations électroniques à l'état fondamental des molécules diatomiques de la période 2
- ❑ Définir et utiliser l'ordre de liaison comme évaluation du nombre de liaisons entre une paire d'atomes

Résumé: Vous avez appris que, selon la théorie des orbitales moléculaires (MO), la liaison est décrite par des fonctions d'onde (orbitales moléculaires) qui s'étendent sur tous les atomes d'une molécule et que chaque orbitale peut être occupée par au plus deux électrons. Vous connaissez désormais l'existence des orbitales σ et π , ainsi que des orbitales liantes, anti-liantes et non liantes. Leur occupation systématique selon le principe de construction (principe d'Aufbau) est utilisée pour prédire la configuration électronique à l'état fondamental d'une molécule. Vous avez également vu comment la théorie MO rend compte du paramagnétisme de certaines molécules.