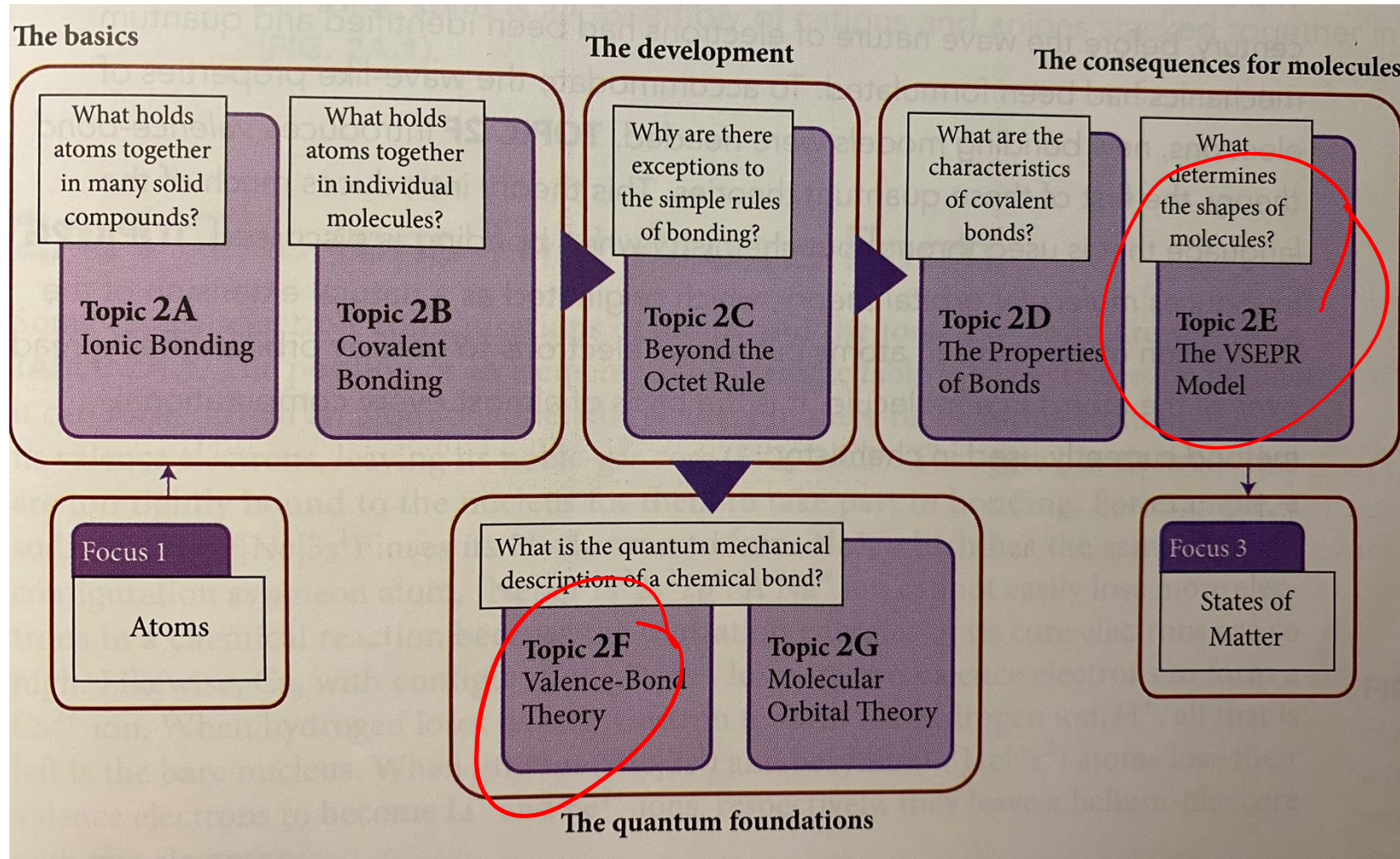




CH-110 Chimie générale avancée I

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

Vue d'ensemble du chapitre 2 (Thème 2: Liaisons entre les atomes)

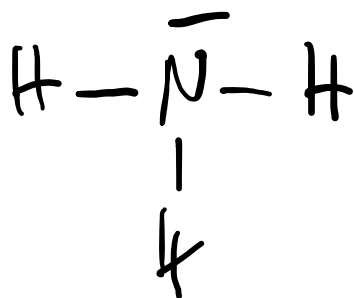


Théorie de la liaison de valence

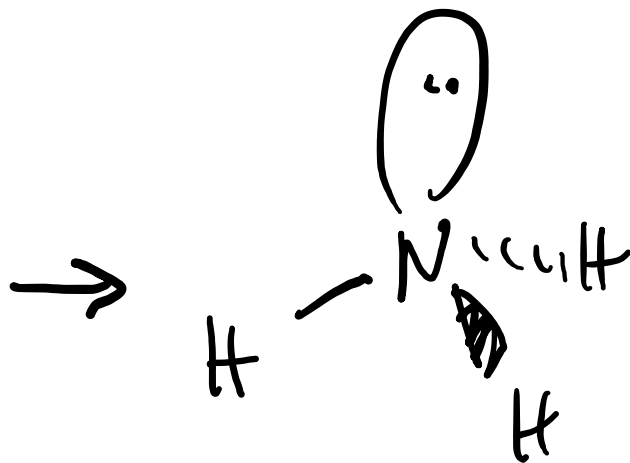
Sujet 2F

2F Théorie de la liaison de valence

Introduction NH₃

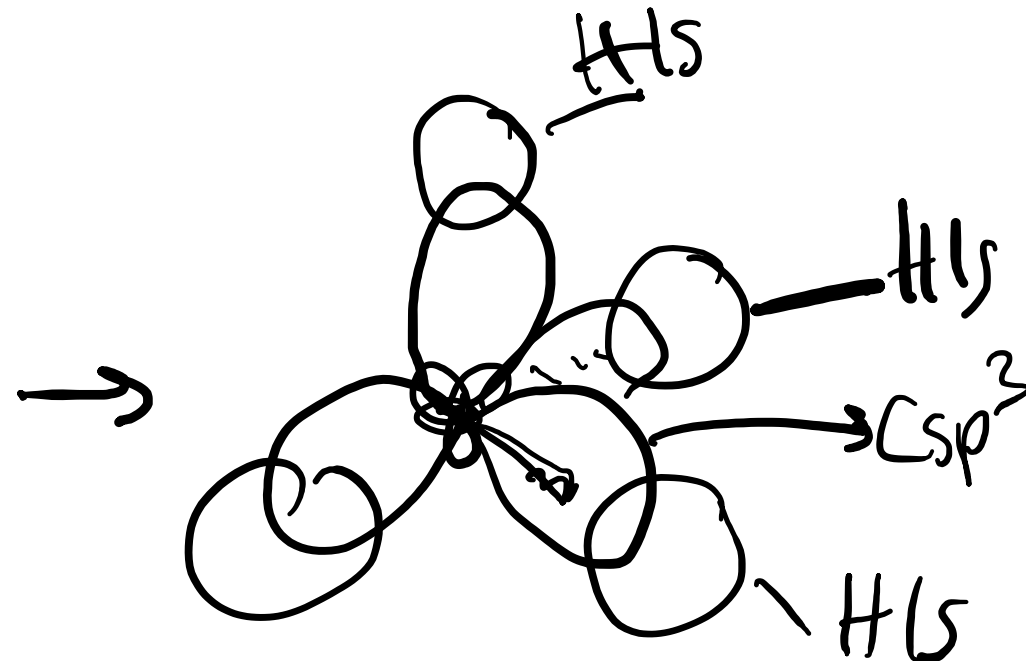


Lewis



VSEPR

shape : trigonal
pyramidal



VB

Combinations of
atomic orbitals
Shape \rightarrow bonds!

2F Théorie de la liaison de valence

Introduction

Les électrons se comportent comme des ondes, ils *ne sont pas* des particules ponctuelles localisées.

La théorie de la liaison de valence (VB) est la description de la liaison covalente en termes d'orbitales atomiques.

C'est une description de mécanique quantique de la répartition des électrons dans les liaisons qui vont au-delà de la théorie de Lewis et du modèle VSEPR.

La théorie de la liaison de valence permet d'expliquer pourquoi le doublet électronique est si fondamentale pour la formation des liaisons et fournit un moyen de calculer les valeurs numériques des forces, des angles et des longueurs de liaison.

Les applications de la théorie VB sont au-delà du champ de ce cours, mais les concepts et le langage introduits par la théorie sont utilisés dans toute la chimie, principalement en chimie organique.

2F Théorie de la liaison de valence

Introduction

- Le modèle de Lewis suppose: chaque doublet électronique liant est localisé entre les deux atomes liés: c'est un modèle à électrons localisés.
- Cependant, avec le Sujet 1C on sait que la place d'un électron dans un atome ne peut pas être définie comme une position précise mais seulement en termes de sa fonction d'onde..
- La fonction d'onde est interprétée comme une probabilité de sa présence quelque part dans une région de l'espace définie par son orbitale.
- **La théorie de la liaison de valence prend en compte cette nature ondulatoire des électrons.**

→ **Sujet 2F.1 Liaison sigma et pi**

→ **Sujet 2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales**

Sujet 2F.3 Théorie de la liaison de valence et composées hypervalents

Sujet 2F.4 Caractéristiques des liaisons multiples

POURQUOI DEVEZ-VOUS SAVOIR
CELA?

- La théorie de la liaison de valence donne une idée de la nature quantique de la liaison covalente.
- Introduit un langage utilisé à travers toute la chimie.

CE QUE VOUS DEVEZ DÉJÀ SAVOIR ?

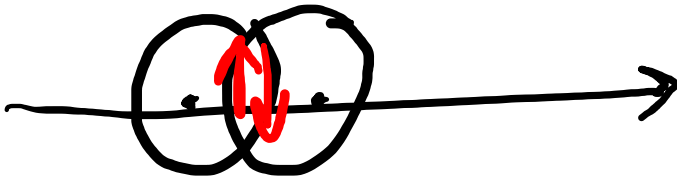
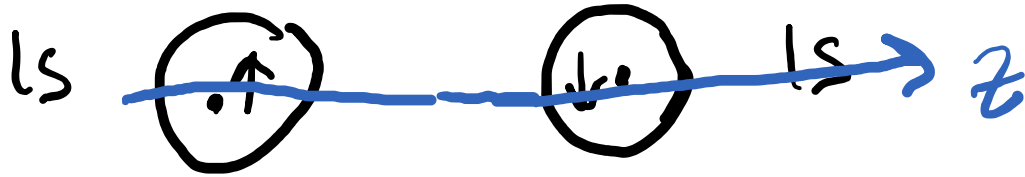
- Structure atomique en fonction de l'occupation des orbitales (Sujet 1D et 1E)
- La notion de fonction d'onde (Sujet 1C)
- Concept de spin électronique (Sujet 1D)

Liaisons Sigma et Pi

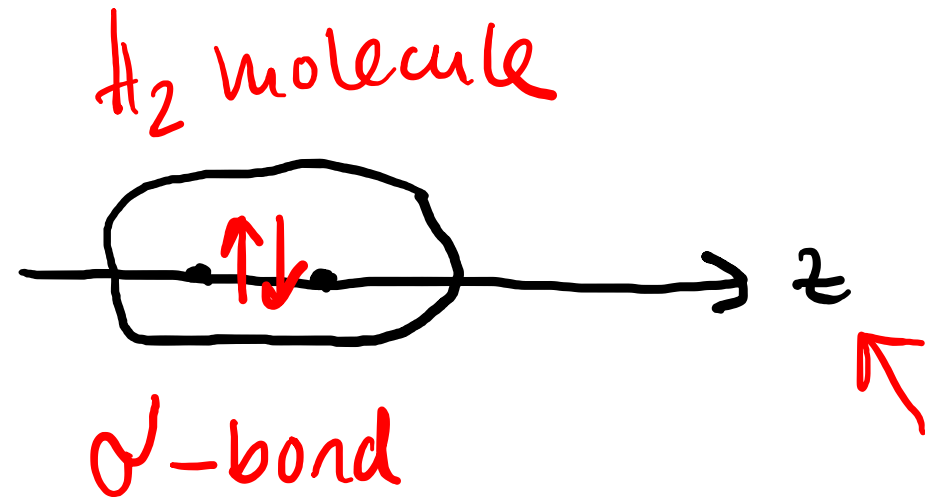
Sujet 2F.1

2F.1 Liaisons sigma et pi

Le cas le plus simple : H_2



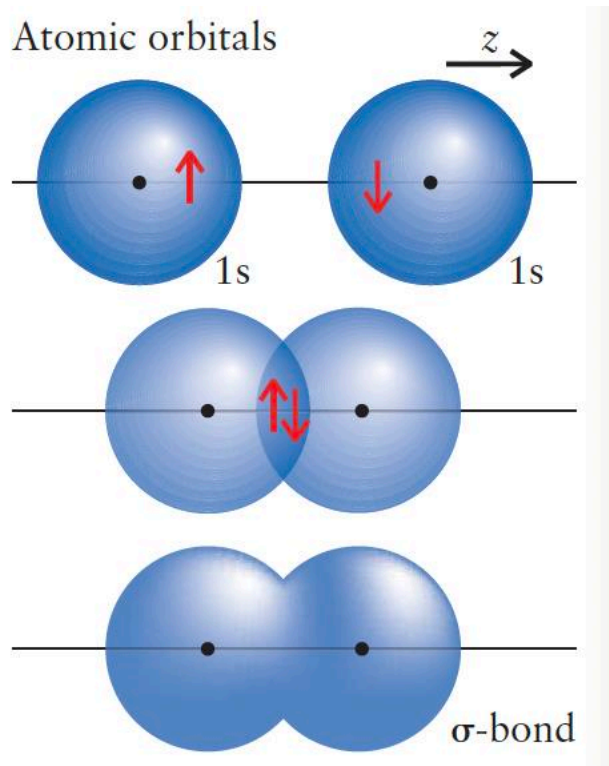
Recouvrement orbitalaire
Les spins sont appariés



- Symétrie cylindrique
- Pas de plans nœuds suivant l'axe z

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

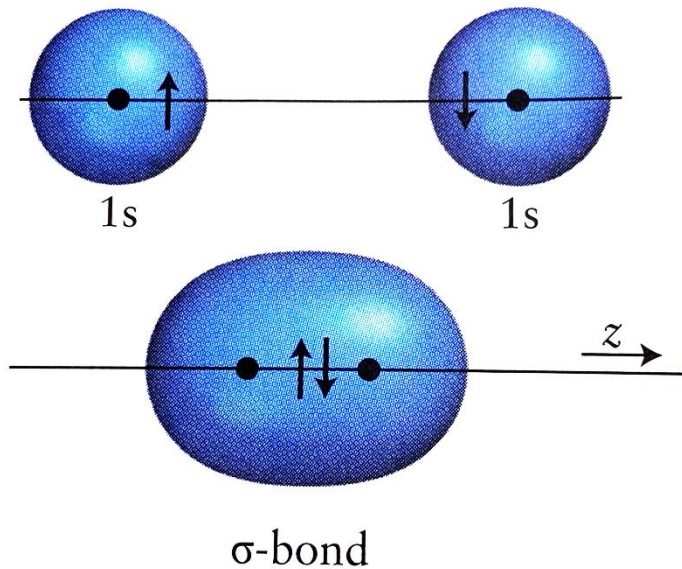


Figure 2F.1 (nouvelle version)

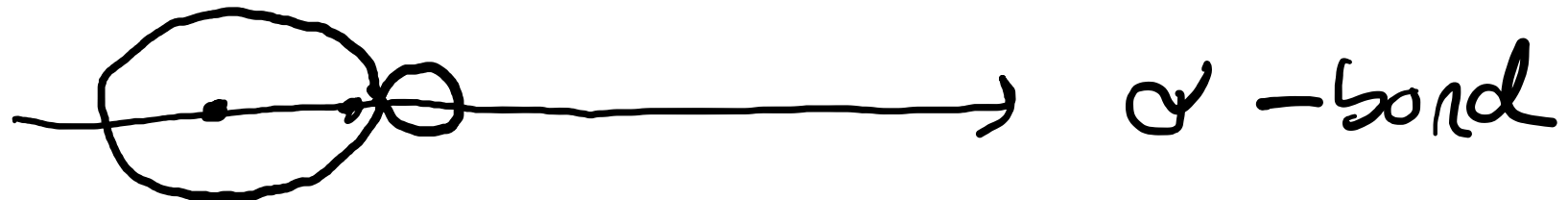
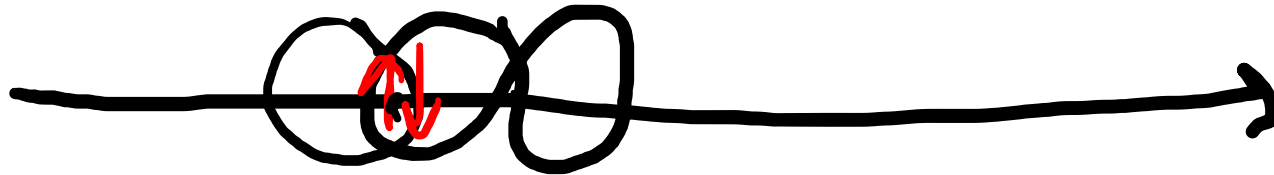
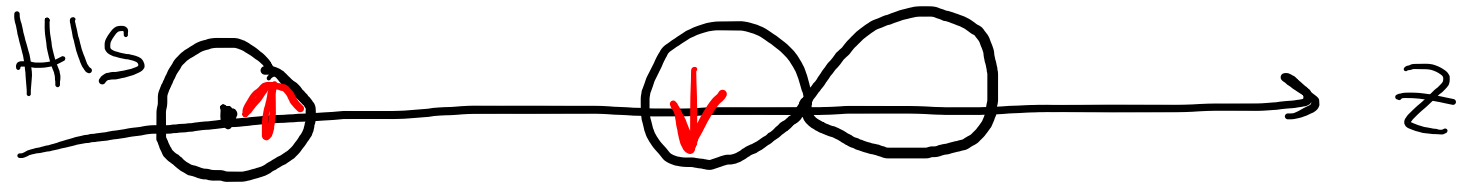
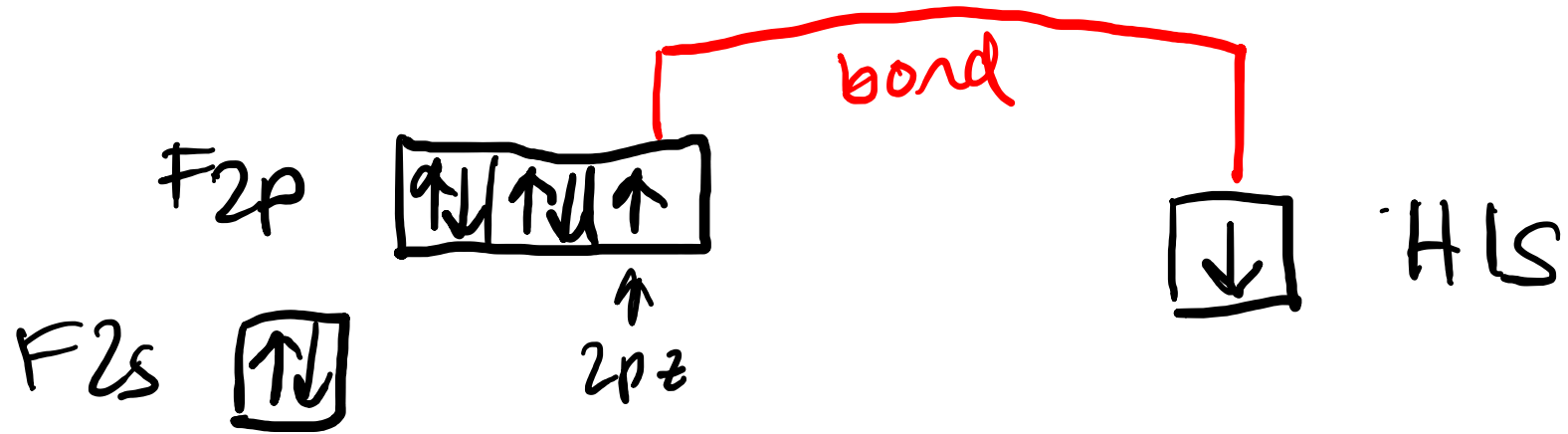
Une liaison σ a une **symétrie cylindrique** (la même dans toutes les directions autour de l'axe long de la liaison), et n'a pas de **plan nodal** contenant l'axe internucléaire.

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

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

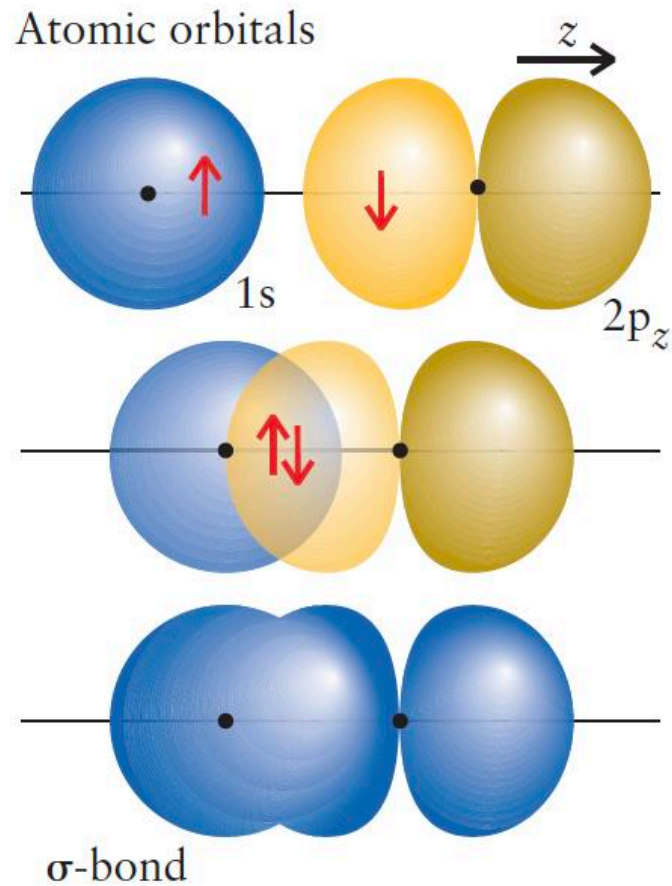
2F.1 Liaisons sigma et pi

HF



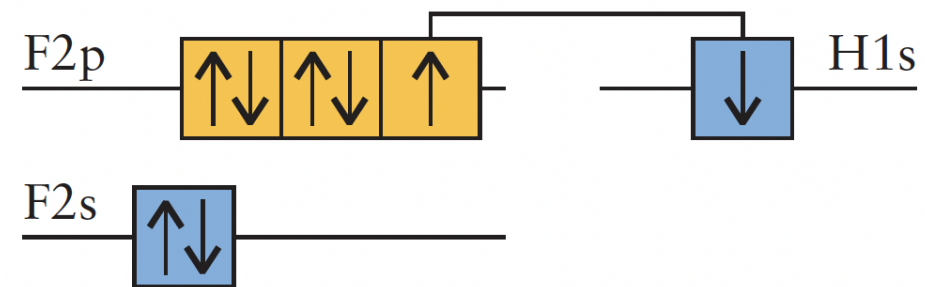
2F.1 Liaisons sigma et pi

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

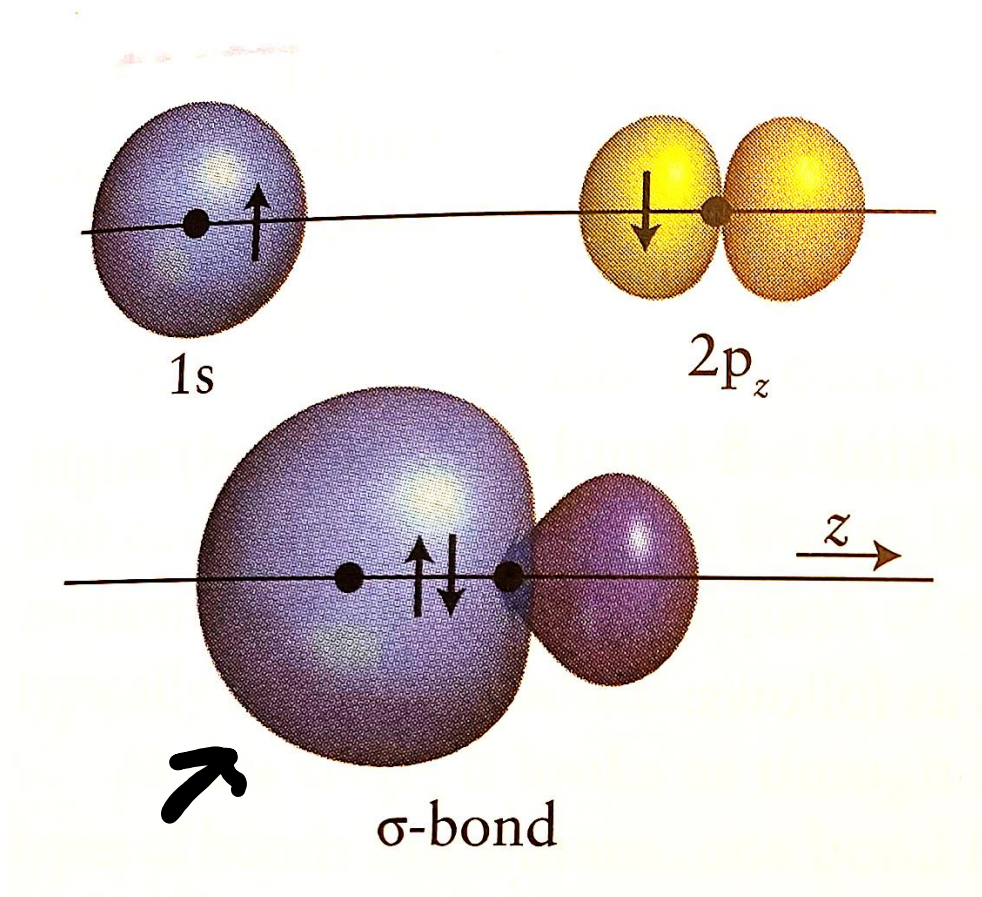
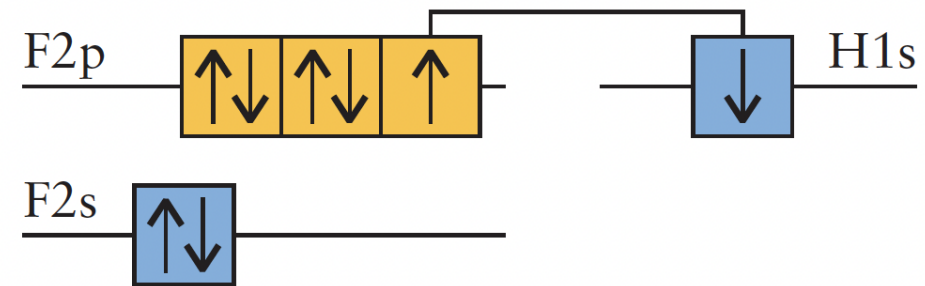


Figure 2F.2 (nouvelle version)

Orbitale $2p_z$ du fluor

+ orbitale $1s$ de l'hydrogène



33 Hydrogen fluoride, HF

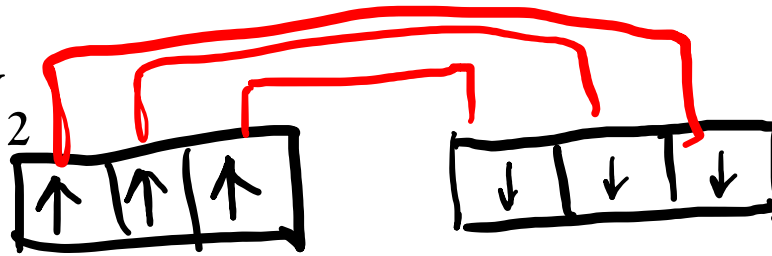
2F.1 Liaisons sigma et pi

3 bonds

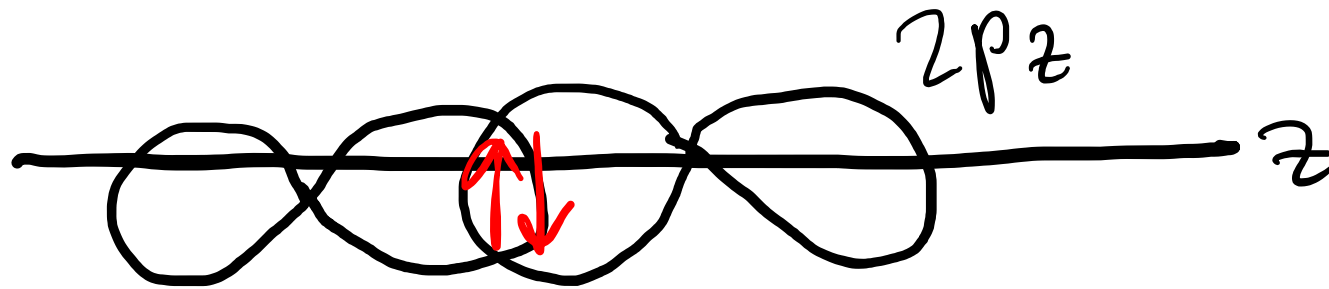
Liaison sigma dans N_2



$N 2p$

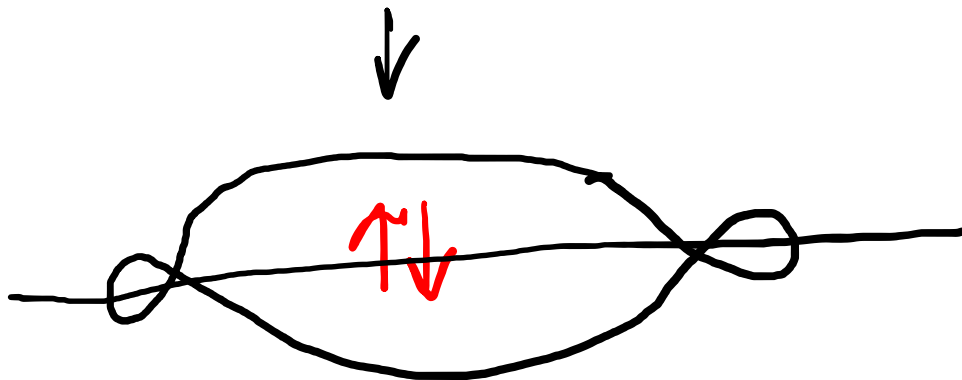


$N 2p$



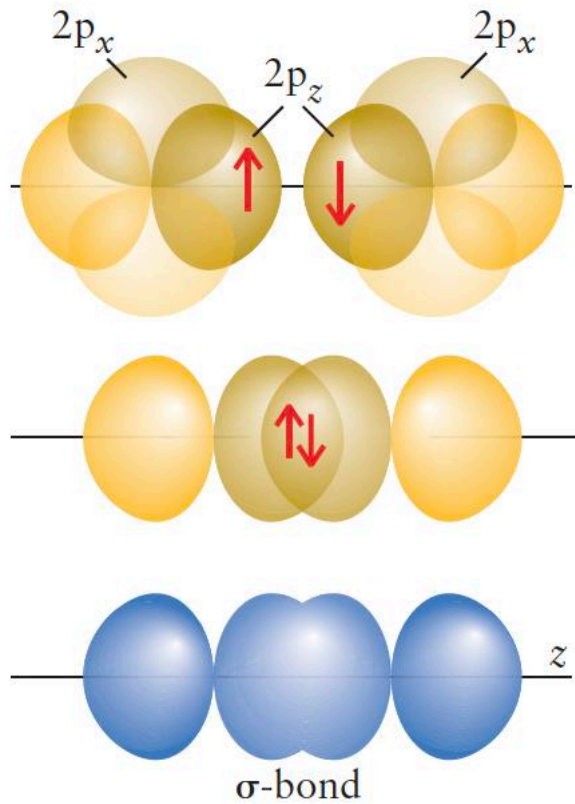
σ -bonds

Recouvrement des orbitales selon leur axe



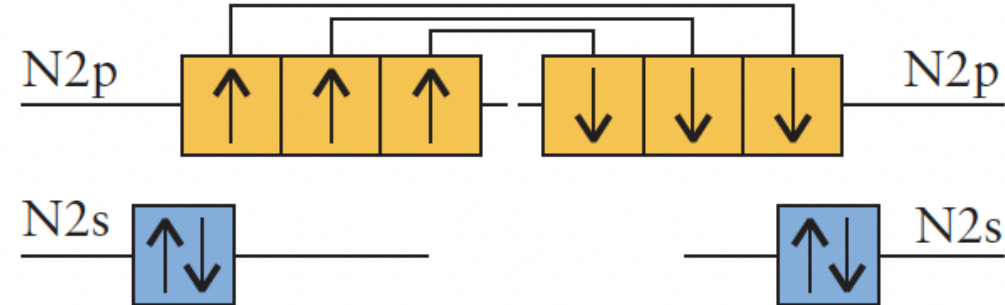
2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma dans N_2



Ancienne version du livre : Figure 3.10

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



34 Nitrogen, N_2

2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaison sigma dans N_2

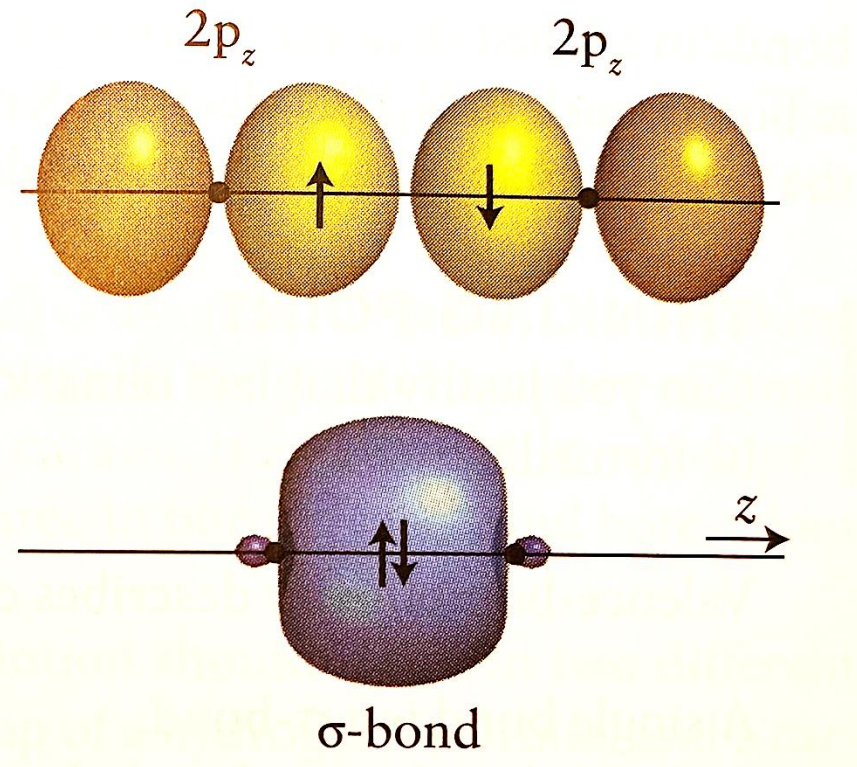
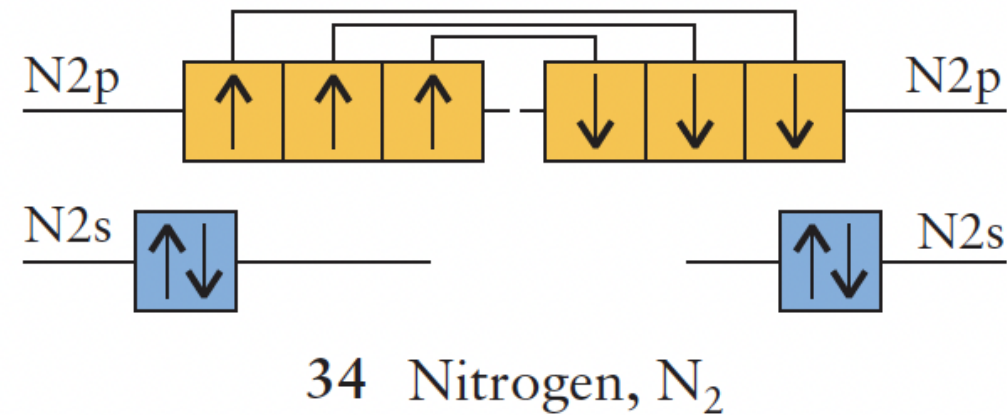


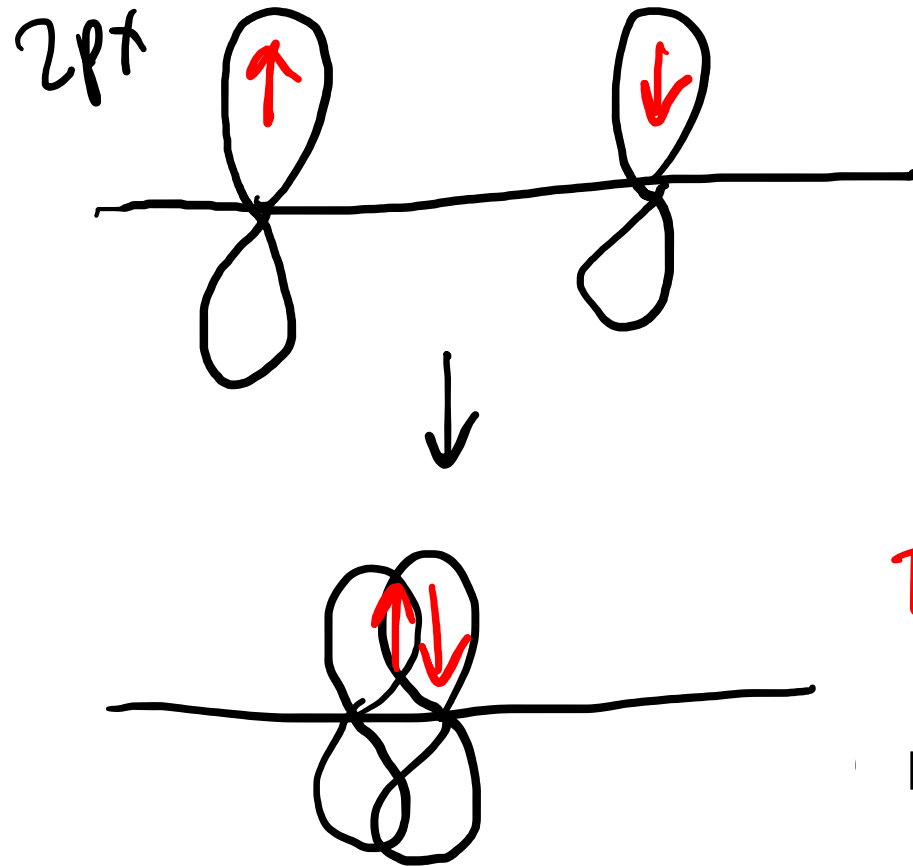
Figure 2F.3 (nouvelle version)

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



2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaisons pi dans N_2

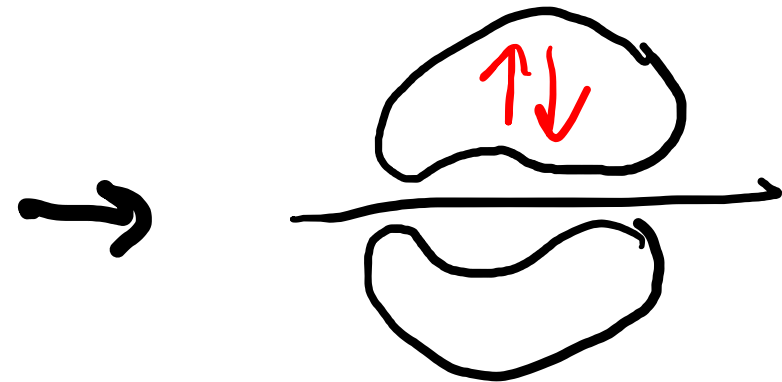


π -bond

Recouvrement
latérale

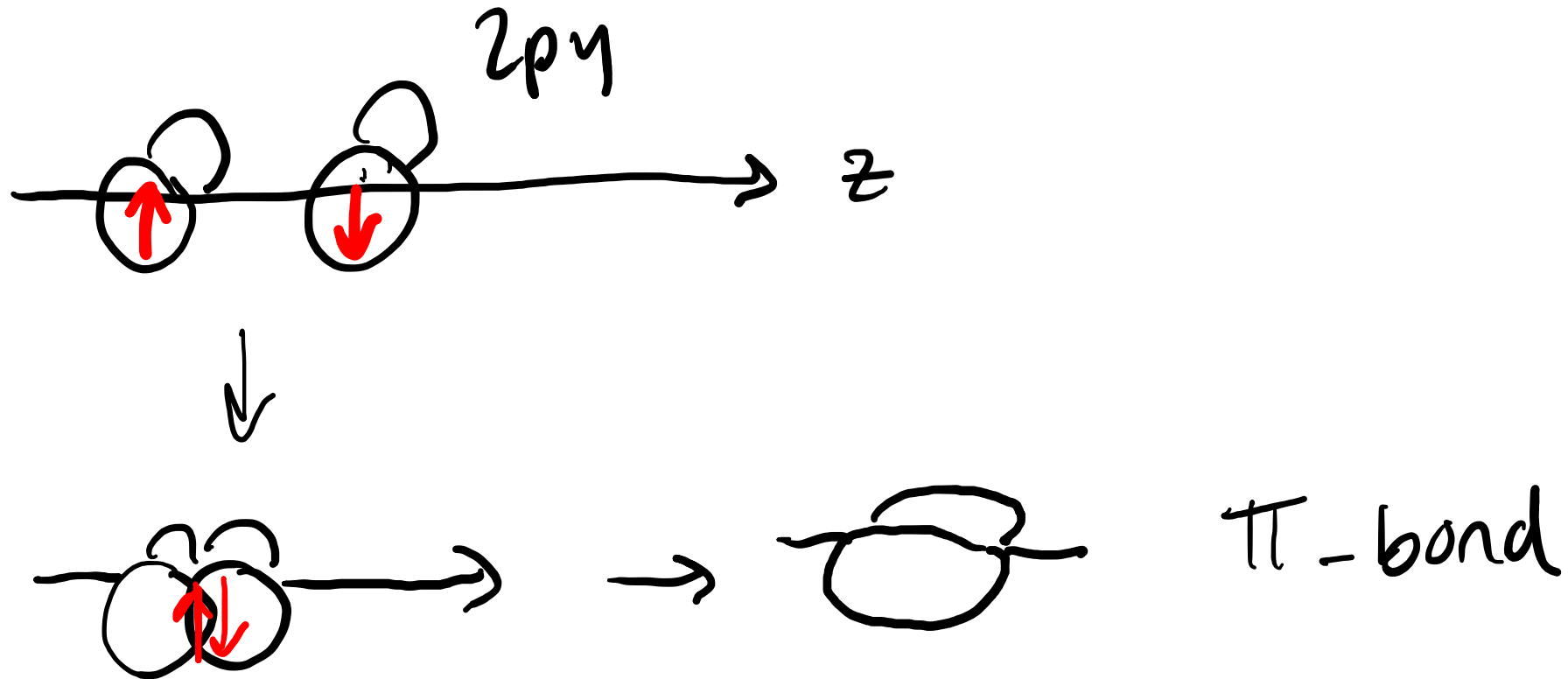
Recouvrement
des liaisons sigma > Recouvrement
des liaisons pi

Force des liaisons
sigma > Force des liaisons
pi



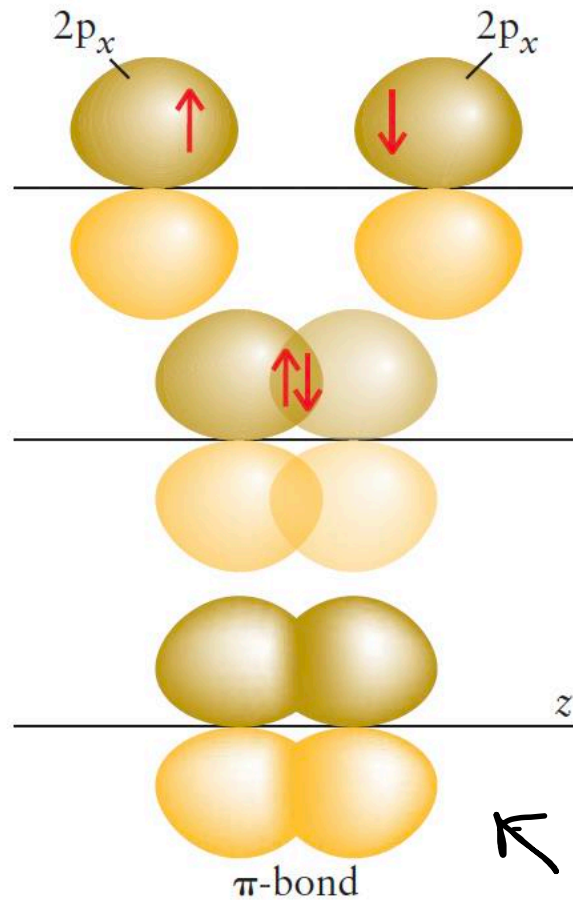
2F.1 Liaisons sigma et pi

Liaisons pi dans N_2



2F.1 Liaisons sigma et pi

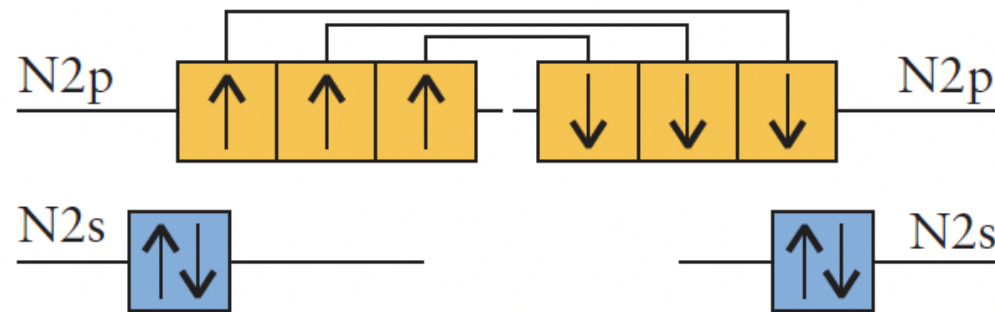
Liaisons pi dans N_2



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)



34 Nitrogen, N_2

2F.1 Liaison sigma et pi

Liaisons pi dans N_2

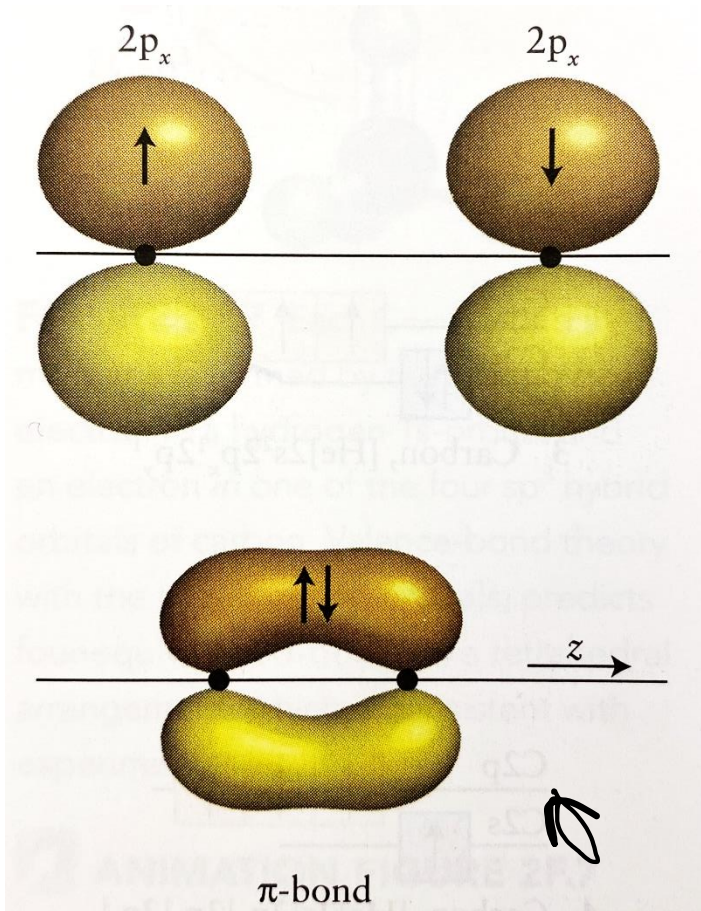
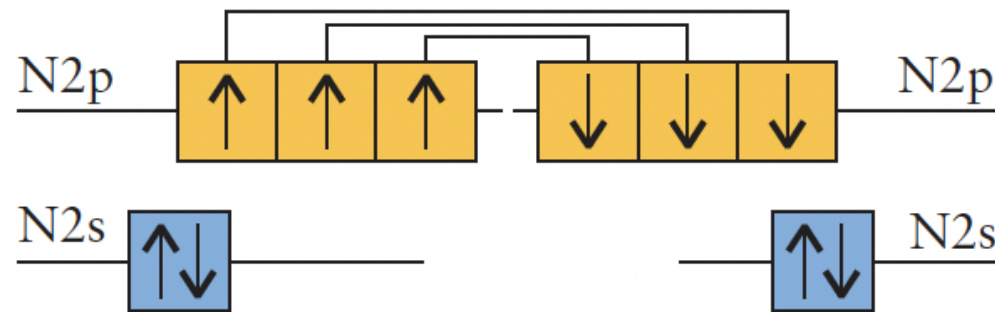


Figure 2F.4 (nouvelle version)

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

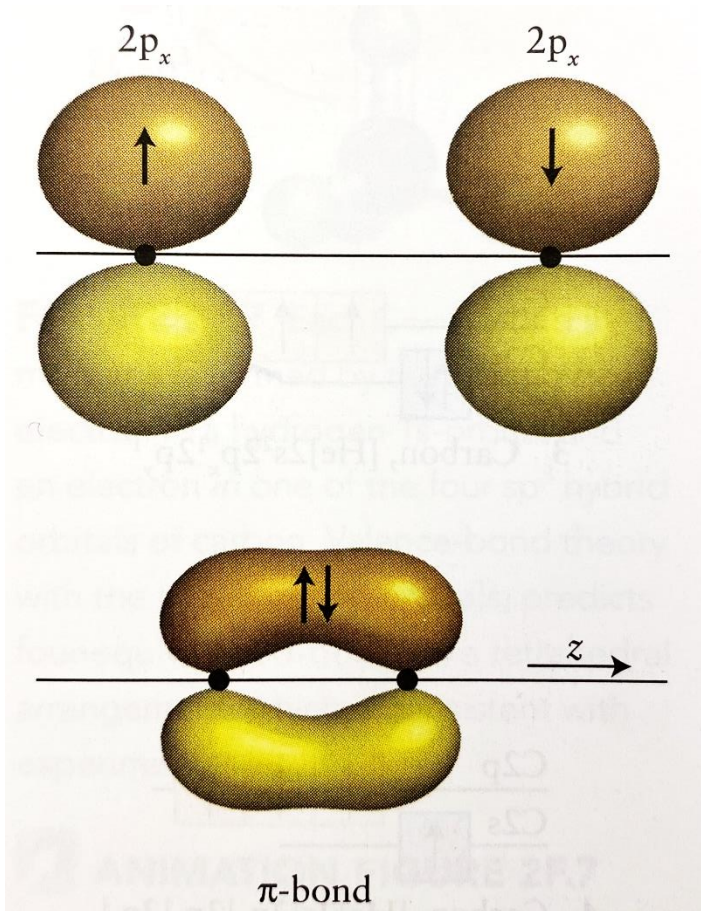


Figure 2F.4 (nouvelle version)

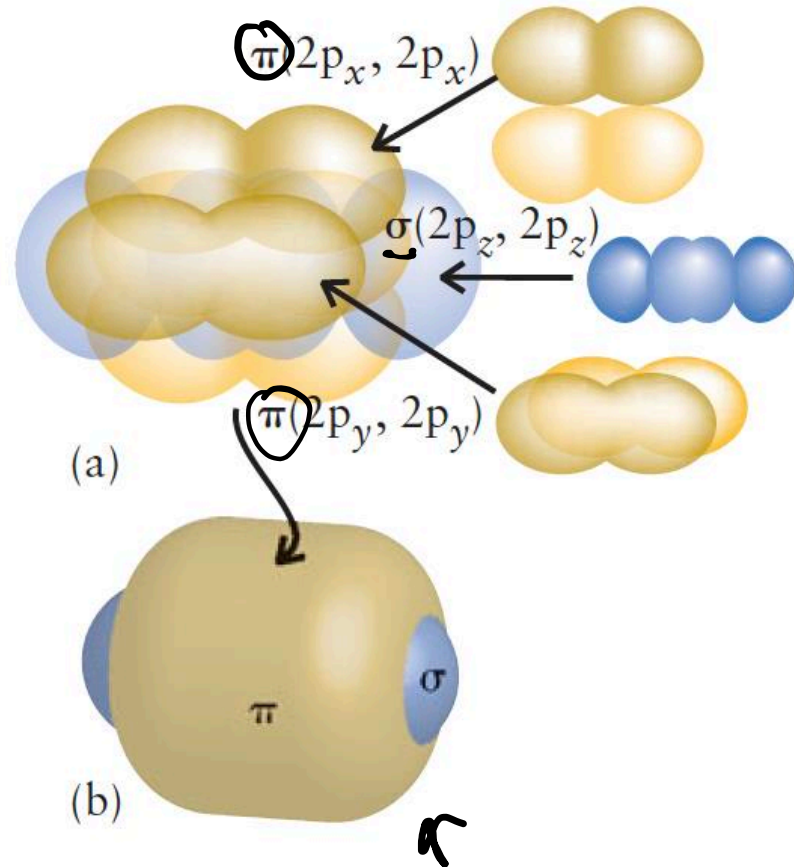
Une liaison π comporte un seul plan nodal contenant l'axe internucléaire.

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

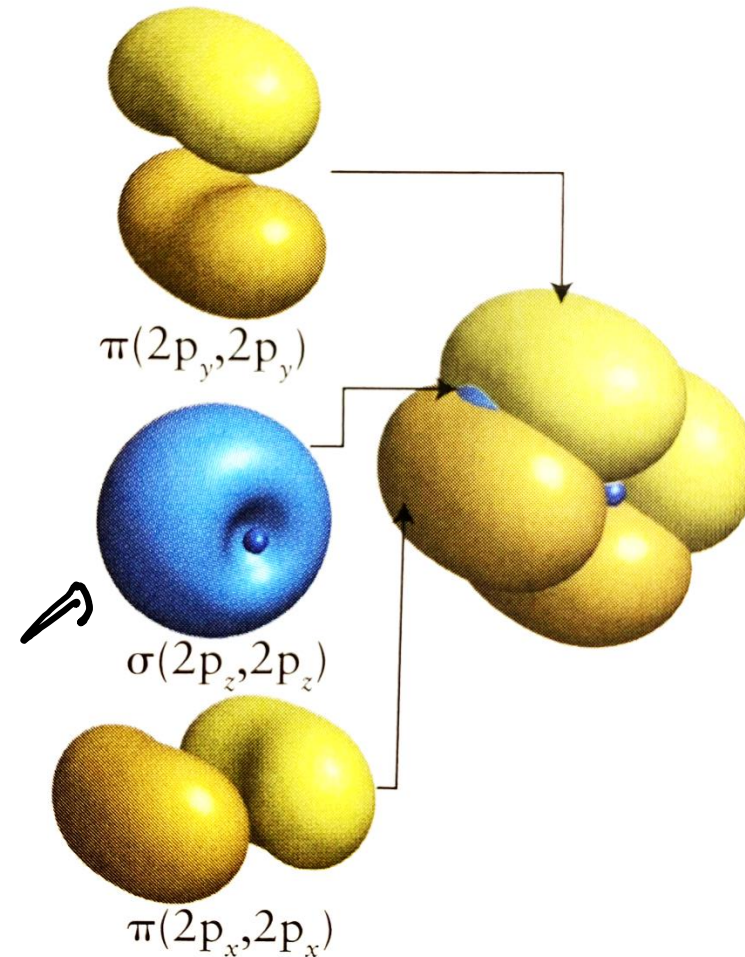


Figure 2F.5 (nouvelle version)

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).

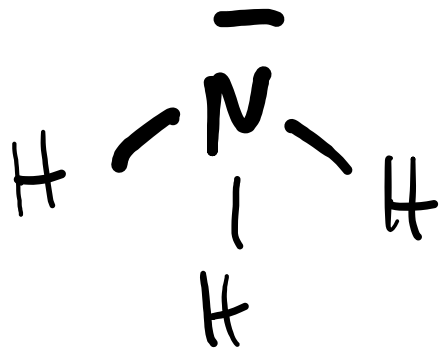
Une triple liaison est une liaison σ et deux liaisons π .

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 ?



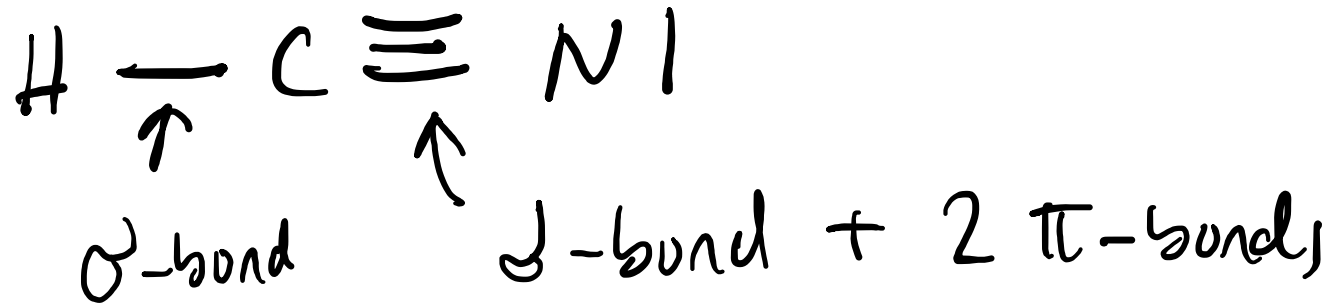
→ 3 σ -bonds

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

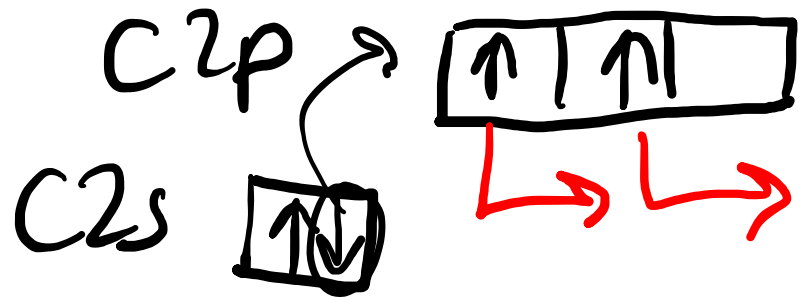
Selon la théorie de la liaison de valence, une liaison se forme quand des électrons de valence d'un couple d'atomes voisins s'apparient; les orbitales atomiques se recouvrent **selon leur axe pour former des liaisons σ ou latéralement pour former des liaisons π .**

Promotion des Electrons et Hybridation des Orbitales

Sujet 2F.2

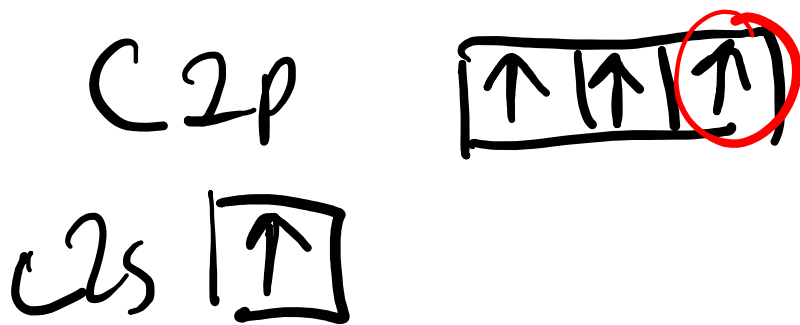
2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH_4
 $[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$



2 liaisons ? Mais le carbone est tétravalent

4 liaisons \rightarrow 4 électrons non appariés ?!



Promotion d'électron : dans une orbitale de plus haute énergie

$$\Delta E(\text{C } 2s \rightarrow \text{C } 2p) < \Delta E \left(\begin{array}{l} \text{Stabilisation des 2} \\ \text{liaisons supplémentaires} \end{array} \right)$$

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

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

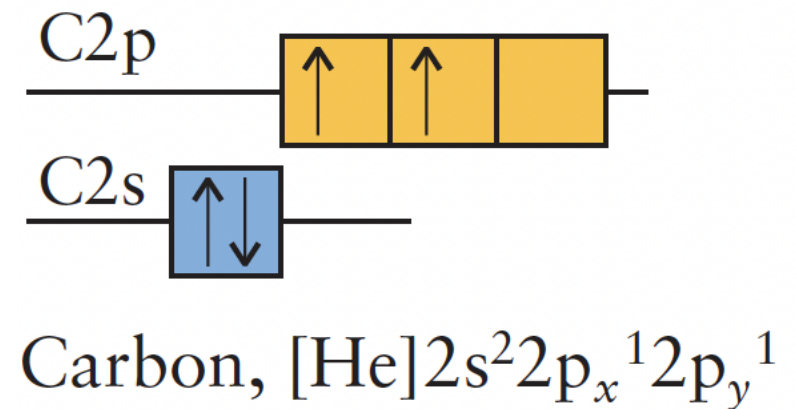
Configuration de l'atome de carbone:

[He]2s²2p_x¹2p_y¹ avec quatre électrons de valence.

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

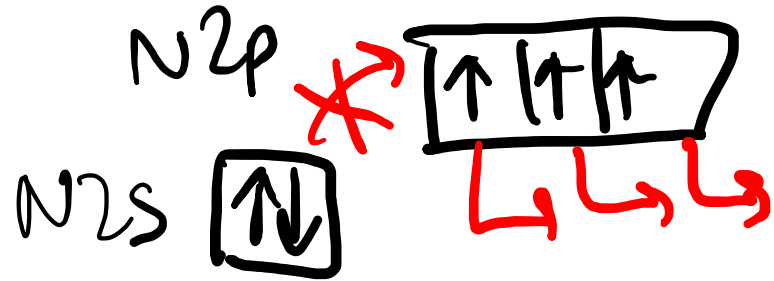
On dirait que l'atome de carbone devrait avoir la valence 2 et former deux liaisons perpendiculaires.

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

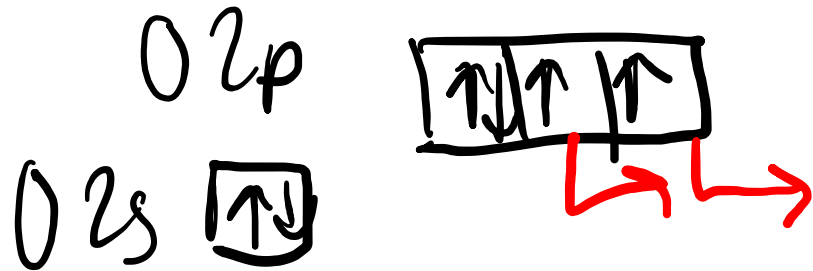


2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

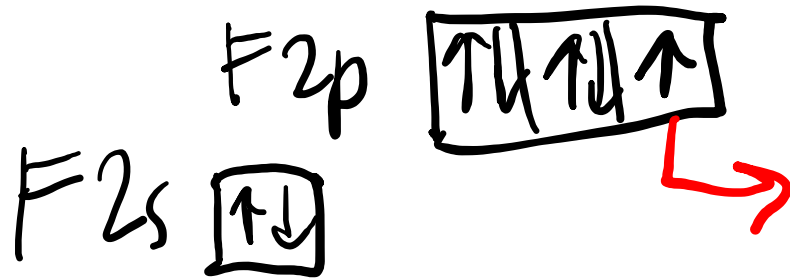
Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH_4



3 bonds (N)



2 bonds



1 bond

2F.2 Promotion des électrons et hybridation des orbitales

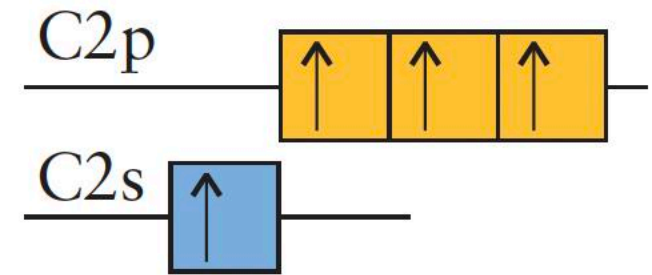
Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄

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

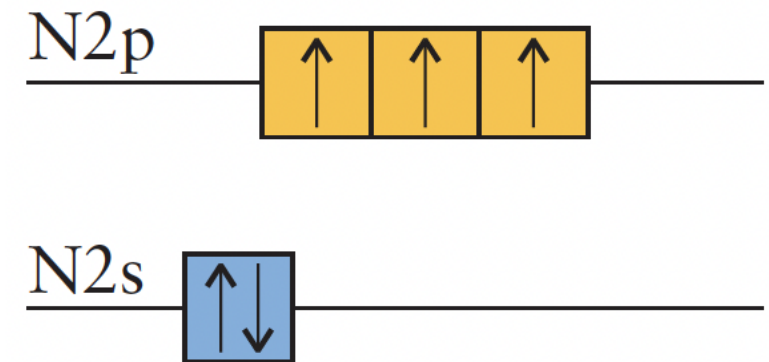
Amélioration de la théorie de la liaison de valence: Carbone dans CH₄

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.



Nitrogen, [He]2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹

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.

