

Chapitre 5 Structure des molécules polyatomiques

On distingue trois cas:

Molécules polyatomiques non conjuguées, formées de liaisons simples ou multiples isolées, considérées comme la juxtaposition de liaisons diatomiques, traitées dans l'approximation des liaisons localisées

Molécules polyatomiques conjuguées, comportant plusieurs doubles liaisons portées par des atomes adjacents:

Composés de coordination des métaux de transition

Nouveau type d'orbitales atomiques: les **OA hybrides**

1

Hybridation des orbitales atomiques

La méthode LCAO ne peut pas expliquer le fait que la molécule de méthane (CH_4) a quatre liaisons CH équivalentes...

Dans cette molécule les orbitales s et p du carbone sont équivalentes, ce qui peut s'expliquer en créant des combinaisons linéaires des orbitales atomiques s et p, impliquant la promotion d'un électron 2s dans une orbitale 2p d'énergie plus élevée.

Cette dépense énergétique est compensée par un recouvrement des orbitales 'hybrides' créées avec les orbitales d'autres atomes (1s de H)

Trois types d'OA hybrides: sp (2), sp^2 (3), sp^3 (4)

Les OA hybrides sont normalisées et orthogonales

2

Molécules polyatomiques non conjuguées

Hypothèse: les interactions électroniques entre deux atomes sont limitées aux atomes adjacents, chaque liaison se forme indépendamment

Rappel: dans une molécule diatomique, seuls les OA contenant des électrons non appariés (spins parallèles) interviennent dans la formation des OMs

Cas de la molécule de méthane CH_4 (tétraédrique):

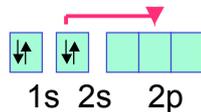
le carbone met en jeu 4 électrons pour former des liens, mais..



Un électron 2s passe dans OA $2p_x$ vacante. Le carbone alors possède 4 OA avec des électrons non appariés (mais les 4 OA ne sont pas identiques (contraire à l'expérience)

3

BeH_2 : molécule linéaire, Be divalent Be (z=4)



1 électron 2s peut passer à une OA $2p$ ($2p_x$), donnant deux électrons de valence dans des orbitales non-identiques
Contraire à l'expérience

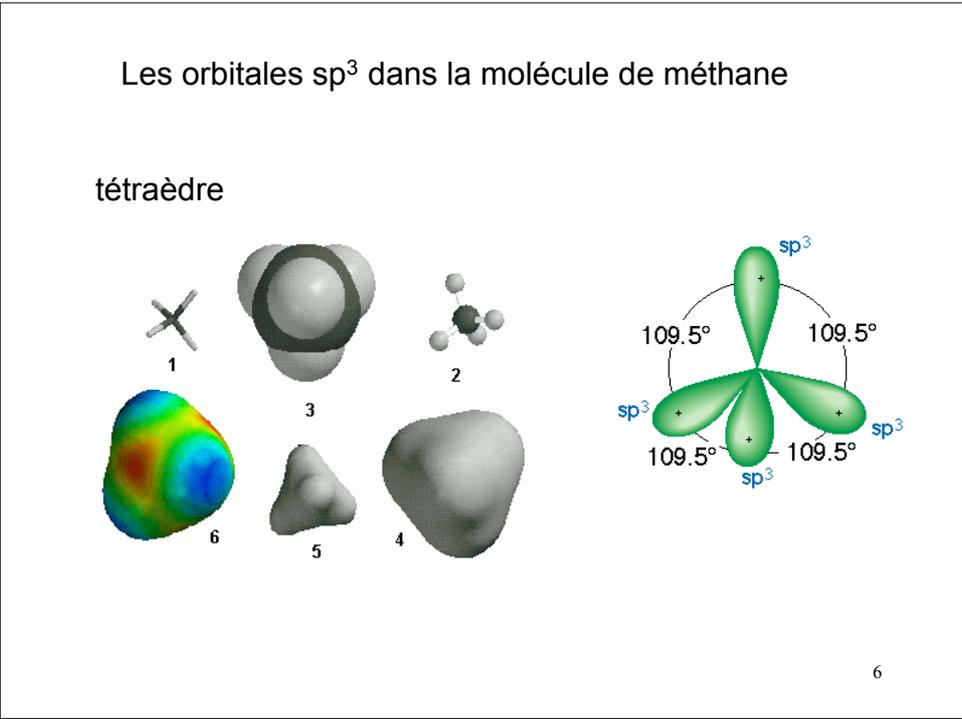
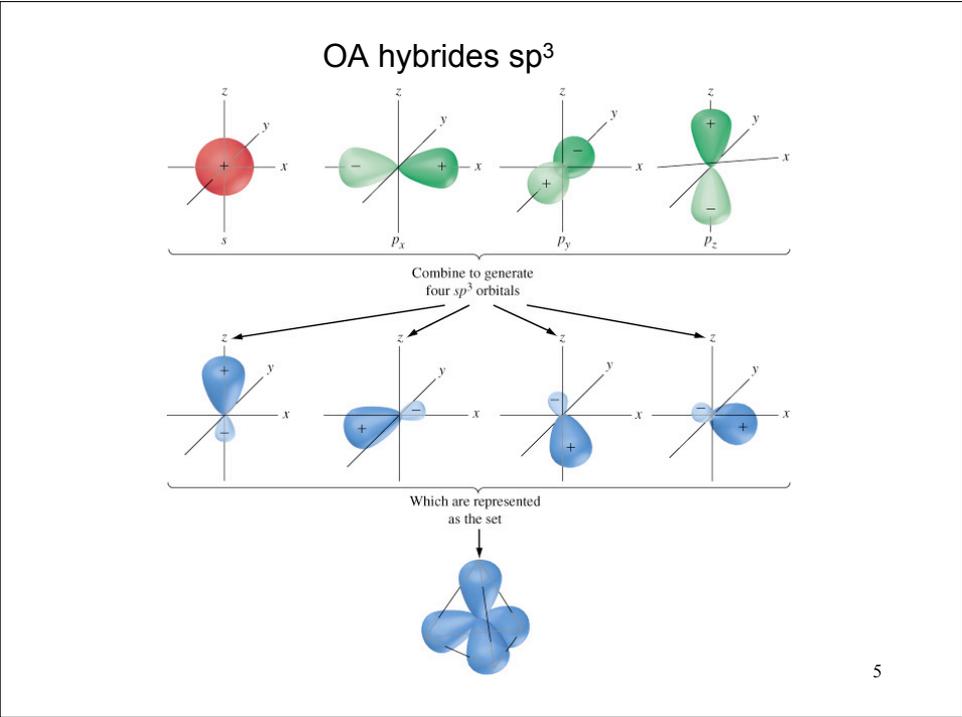
Il est nécessaire d'introduire un nouveau concept:
Les orbitales hybrides (Pauling)

Pour le carbone: chacune des 4 OA du carbone intervenant dans la formation de la molécule de CH_4 est une combinaison linéaire (ou hybridation) des OA pures $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; notées sp^3
Elles sont équivalentes, possèdent $\frac{1}{4}$ de caractère s et $\frac{3}{4}$ de caractère p

Fonction d'onde correspondante:

$$\Psi_{(sp^3)} = a_i \Psi_s + b_i \Psi_{2p_x} + c_i \Psi_{2p_y} + d_i \Psi_{2p_z}$$

4

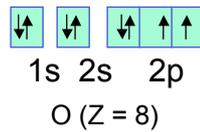
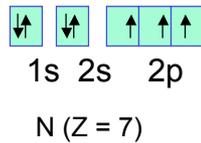


Les OA sp^3 pointent dans des directions bien définies, à 109.7° l'une de l'autre (tétraèdre)

Molécule de méthane se forme par recouvrement axial de chaque OA hybride de C avec l'OA 1s de l'hydrogène, formant 4 OM σ équivalentes occupées par des électrons de spins antiparallèles

L'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 est aussi hybridé sp^3 :
 Angle H-N-H: $107,3^\circ$; une des 4 OA sp^3 est occupée par un doublet électronique non-liant
 Longueur des liens N-H: 1,01 Å (plus courte que C-H; N plus petit que C)

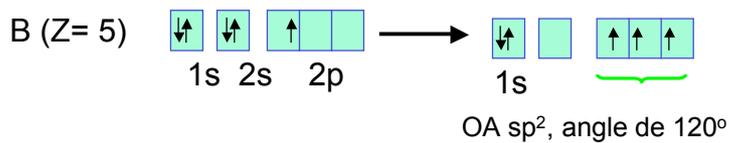
Molécule d'eau H_2O : hybridation sp^3 de l'oxygène (angle H-O-H $104,5^\circ$);
 Deux OA sp^3 occupées par des doublets électroniques non liants



7

Hybridation trigonale sp^2

Ex: BH_3



Fonction d'onde:

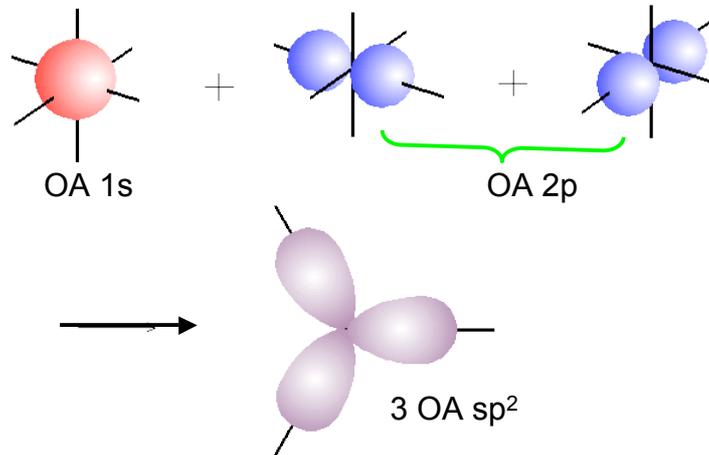
$$\Psi_{sp^2} = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2p_x} + c_i \Psi_{2p_y}$$

BH_3 : recouvrement axial des 3 OA sp^2 avec OA 1s de H forme 3 OM σ équivalentes (correct expérimentalement)

OA $2p_z$ pure est vacante, perpendiculaire aux OA sp^2 ; elle est non liante

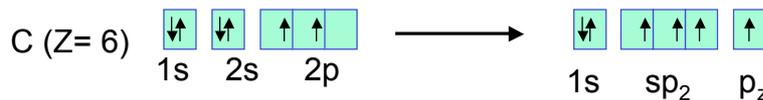
8

Hybridation sp^2



9

Cas de liaisons multiples: éthylène $CH_2=CH_2$



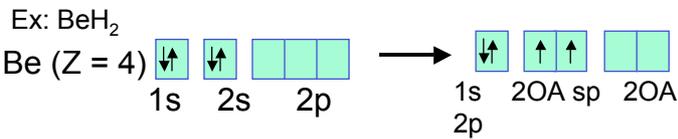
- a) Une liaison C-C est assurée par recouvrement axial de deux OA sp_2
- b) 4 liaisons C-H se forment par recouvrement de deux OA sp_2 des atomes C et OA 1s de H
- c) La deuxième liaison C-C est due au recouvrement latéral des 2 autres OA pures $2p_z$, perpendiculaire au plan des OM σ pour former une OM π liante et une OM π^* antiliante



Coplanarité imposée par principe de recouvrement maximal des 2 OA $2p_z$

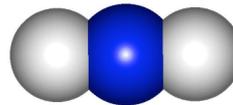
10

Hybridation digonale sp



Fonction d'onde de l'atome Be:

$$\Psi_{sp} = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2p_x}$$



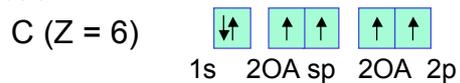
2 OA hybrides sp se forment par combinaison d'une OA 2s et une OA 2p
 Les deux liaisons Be-H résultent du recouvrement de chaque OA sp avec 1 OA 1s de H, formant une liaison σ à 180 ° l'une de l'autre

11

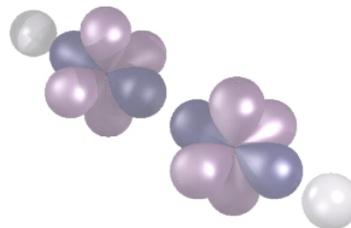
Formation de la molécule d'acétylène

Comporte une triple liaison, linéaire

C hybride sp + 2OA p avec 1 électron non-apparié, pointant à 90 ° l'une de l'autre



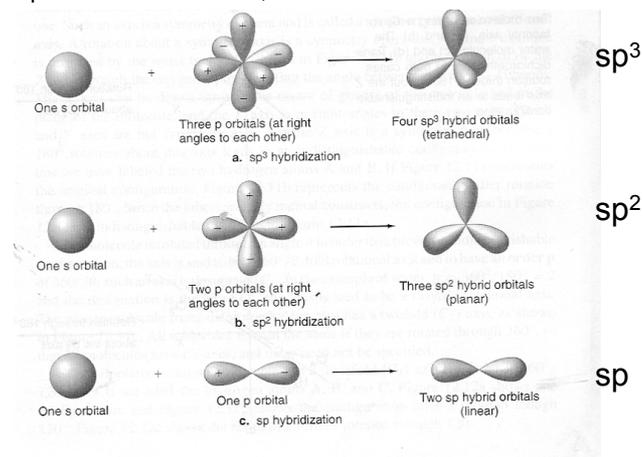
1 liaison C-C due au recouvrement axial de 1 OA sp de C
 2 liaisons C-H, dues au recouvrement axial de l'autre OA sp de C et de l'OA 1s de H, dans l'axe de l'OM précédente
 2 OA 2p de C se recouvrent latéralement formant deux OM π liantes à 90 ° l'une de l'autre



12

Orbitales atomiques hybrides

Les 4 OA sp^3 ont la même forme, mais des orientations différentes dans l'espace.



13

Propriétés générales de liaisons localisées

1. Constance des longueurs des liaisons

Exemple: C-C: 1.54 Å; C-H: 1.1 Å; O-H: 0.96 Å; C=C : 1.34 Å

2. Énergie moyenne de liaison

L'énergie totale d'une molécule est égale à la somme des énergies des OM monoélectroniques; donc on peut connaître l'énergie d'une OM connaissant l'énergie de dissociation de la molécule:

CH_4 : l'énergie de 1 OM est égale à $\frac{1}{4}$ de l'énergie de dissociation

L'énergie de liaison est une caractéristique de la liaison localisée

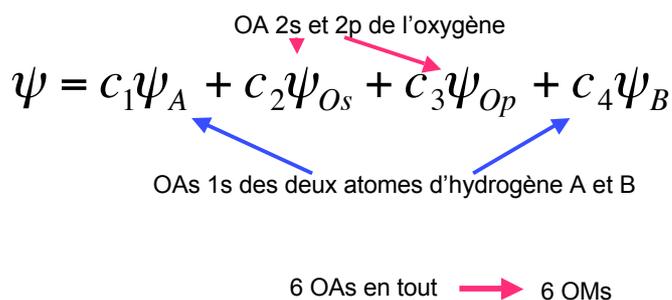
C-H 364 kJ/mol
N-H: 460 kJ/mol

14

La molécule d'eau H₂O

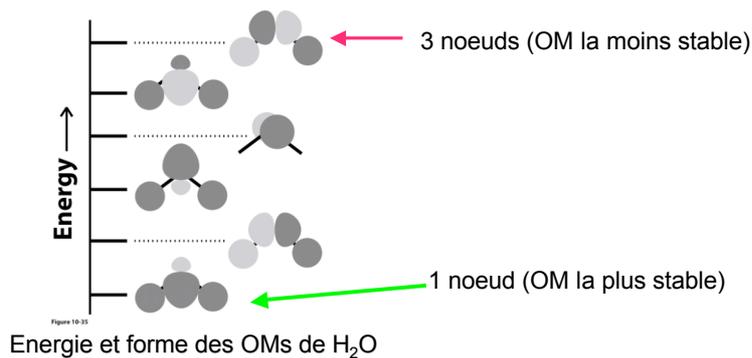
Méthode LCAO:

Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques H1s des deux atomes d'hydrogène et des OAs O2s (1), et O2p (3) de l'oxygène (on utilise uniquement les couches de valence)



15

La molécule d'eau H₂O



16

Molécules polyatomiques conjuguées

Structure de la molécule de benzène C_6H_6

Des études spectroscopiques (diffraction de rayons X) ont montré que la molécule de benzène:

a la forme d'un hexagone régulier

a tous ses angles égaux à 120°

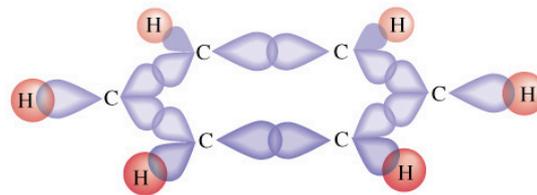
a toutes les liaisons équivalentes, longueur: 1.39 Å, intermédiaire entre simple et double liaison

hexagone

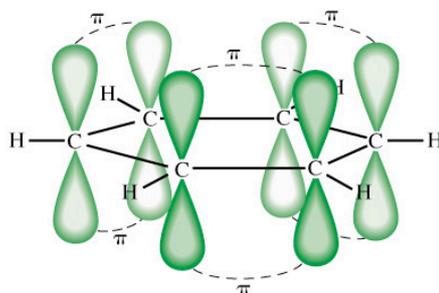


Hybridation sp^2 des 6 C; OA $2p_z$ pures pointant perpendiculaire au plan de l'hexagone pour former des liaisons π entre 2 C

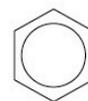
17



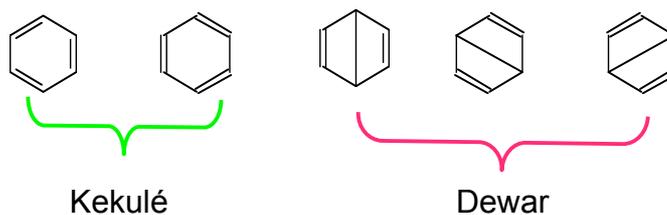
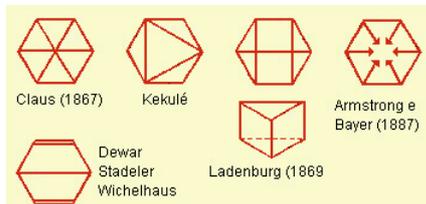
(a) σ bond framework



(b) π bonding



(c) Symbolic representation 18



Mais...liaisons du cycle ne sont pas équivalentes (Même longueur)

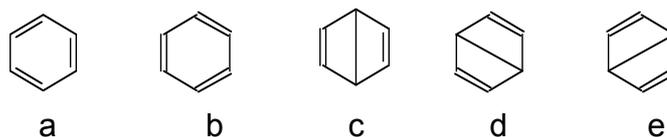
19

Méthode de la mésomérie

Délocalisation des OM π sur l'ensemble des 6 C, cette théorie admet que **la molécule de benzène doit être représentée par plusieurs formules limites** (elle résonne entre les différentes formules mésomères).
 Fonction d'onde correspondante:

$$\Psi = \alpha\Psi_a + \alpha\Psi_b + \beta\Psi_c + \beta\Psi_e$$

α, β, \dots : le poids de la contribution des formes de Kekulé (a, b) et de Dewar (c, d, e)
 $\alpha > \beta$



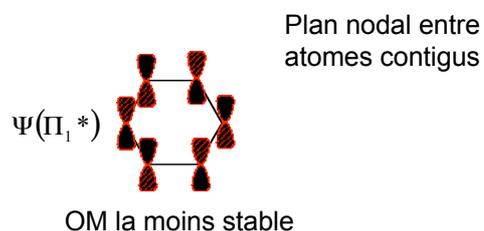
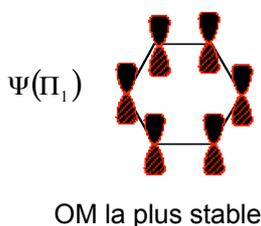
20

Méthode LCAO

Soient Ψ_i les fonctions d'onde OA monélectroniques localisées sur C_i
 On admet que les fonctions d'onde moléculaires correspondant aux OM s
 délocalisées sur l'ensemble du cycle s'écrivent sous forme d'une
 combinaison linéaire des six Ψ_i :

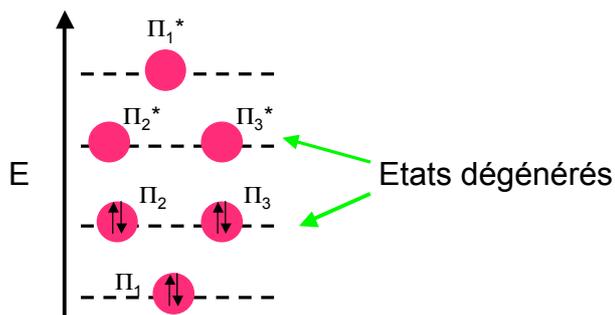
$$\Psi(\pi_j) = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots + a_6\Psi_6 = \sum_i a_i\Psi_i$$

Il existe 6 OM (trois liantes Π_j et trois antiliantes Π_j^*), dont 3 sont
 occupées à l'état fondamental par électrons à spins antiparallèles



21

Diagramme moléculaire des niveaux énergétiques du benzène



Représentation du benzène montrant
 La délocalisation des OM Π



22

Energie de résonance

La délocalisation des OM π confère à la molécule de benzène une plus grande stabilité que prévue par la théorie des OM localisées

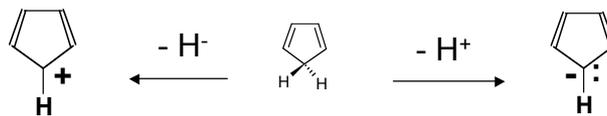
La différence entre l'énergie réelle (experimentale) et l'énergie calculée à partir de la formule limite la plus stable (OM localisées) conduit à l'énergie de résonance (150 kJ mol^{-1})

Caractère aromatique

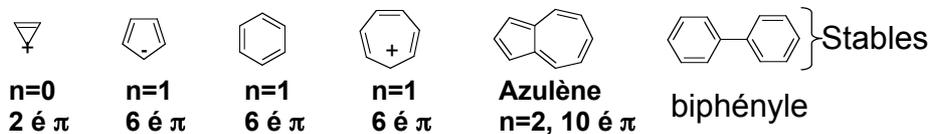
De nombreux systèmes cycliques forment des systèmes aromatiques (règle de Huckel: $4n + 2$ électrons π)

23

L'aromaticité: des exemples



Règle de Hückel : $4n+2$ électrons π ($n = 0, 1, 2, \dots$)

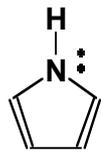


Non aromatique.
Pourquoi?

8 électrons π
Non conforme à la règle de Hückel

24

Autres systèmes aromatiques: hétérocycles



pyrrole

N: hybride sp^2
3 OA hybrides forment le squelette σ du cycle
OA p pure impliquée avec les OA $2p_z$ des C
pour constituer les OM délocalisées



Caractère aromatique

25

Les systèmes délocalisés $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

les électrons σ participent à la formation du squelette de la molécule,
les électrons π sont responsables de la réactivité des molécules

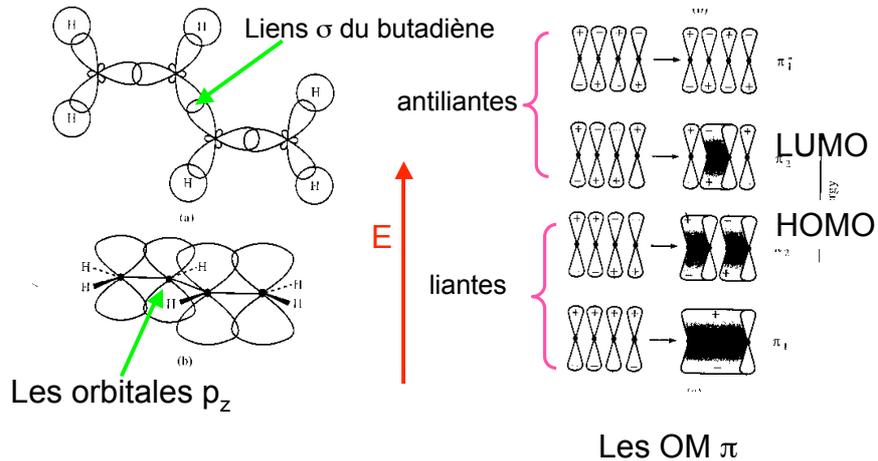
La méthode de Huckel:

Les OM occupées par des électrons π sont décrites par une combinaison linéaire des orbitales p (c_i : déterminées par le principe variationnel)

$$\Psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$$

26

Exemple: butadiène: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Molécule plane, angle entre les liens σ : 120°



27

La théorie du champ des coordinats (ligands)

Cette théorie décrit les liaisons intervenant dans les complexes des métaux d, tels l'hémoglobine, la vitamine B_{12}

Fait expérimental: ion Fe^{2+} en présence de CN^- forme l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dont la structure est inexplicable par les types de liaisons décrites précédemment. C'est une entité chimique *stable* appelée « complexe »

Propriétés chimiques:

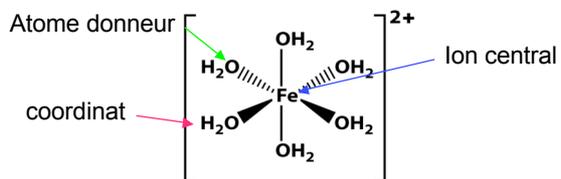
- ne précipite pas en milieu basique ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)
- est diamagnétique (contrairement à Fe^{2+} qui est paramagnétique)
- forme un précipité (bleu de Prusse) en présence de Fe^{3+}

Ces propriétés sont communes à tous les métaux de transition (du Sc ($Z=21$) au Zn ($Z=30$)) qui présentent une structure électronique externe avec un doublet sur une OA ns et des OA (n-1)d plus ou moins remplies (n= 4, 5, ou 6)

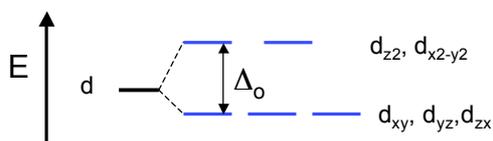
Complexes constitués d'un ion central positif lié à des ions négatifs ou des molécules, les «*coordinats*»; l'atome du coordinat dont une des OA est impliquée dans l'OM de liaison avec l'ion central est l'*atome donneur*

28

Autre exemple: l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Note: les 5 orbitales d de Fe^{2+} complexé ne sont pas dégénérées



3 orbitales d sont stabilisées par interactions avec l'atome donneur, en raison de leur orientation.

29

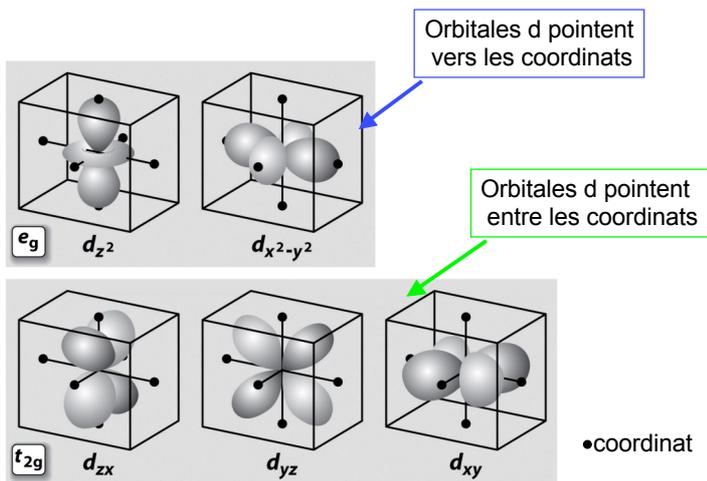
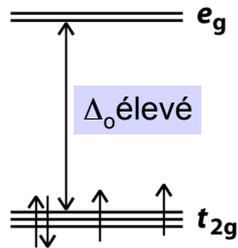


Figure 10-18
Les orbitales d dans un environnement octaédrique

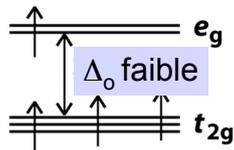
30

Le paramètre de séparation de champs des ligands (Δ_o)



Complexe « spin-faible » (t_{2g}^4)

Figure 18-28a
Physical Chemistry Principles in Molecular Sciences, First Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company



Complexe « spin-fort » (t_{2g}^3, e_g^1)

Figure 18-28b
Physical Chemistry Principles in Molecular Sciences, First Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

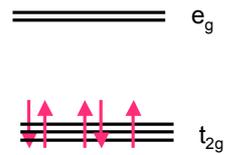
31

Configuration électronique des complexes de Fe^{2+}

Rappel: $Fe: [Ar]3d^64s^2$ donc $Fe^{3+}: [Ar]3d^5$

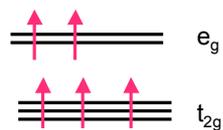
$[Fe(CN)_6]^{3-}$: spin faible donc Δ_o élevé

1 électron non-apparié



$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$: spin fort donc Δ_o faible

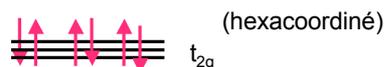
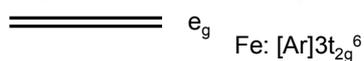
5 électrons non-appariés



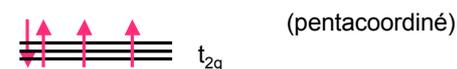
32

Le cas du fer (Fe^{2+}) de l'hémoglobine

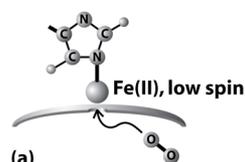
Hémoglobine oxygénée
complexe spin-faible donc Δ_o élevé



hémoglobine desoxygénée:
complexe spin-fort, donc Δ_o faible



Voir p 427



His est déplacé

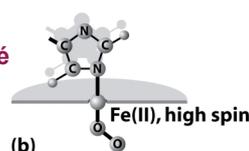
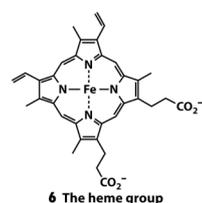


Figure 19-43
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition
© 2006 W H Freeman and Company



Conclusions

La structure de nombreuses molécules ne peut être expliquée que par

1. Le transfert d'électrons de doublets électroniques vers des OA vacantes
2. La combinaison de certaines OA (hybridation) conduit à des OA hybrides d'orientation différente des OA natives

L'hybridation d'une OA s avec

3 OA p conduit à 4 OA sp^3 orientées à 109°

2 OA p conduit à 3 OA sp^2 orientées à 120° et 1 OA p perpendiculaire

1 OA p conduit à 2 OA sp orientées à 180° et 2 OA p perpendiculaires entre elles.

Lorsque des liaisons doubles et simples alternent au sein d'une même molécule, les OM π peuvent se délocaliser sur l'ensemble de la molécule

Les longueurs de liaison sont intermédiaires entre simple et double

La molécule est stabilisée par résonance

A retenir

- Description des OA hybridées sp , sp^2 , sp^3
- La méthode de Huckel pour les électrons π
- La liaison des complexes de métaux-d
- Les complexes spin fort/spin faible

Chapitre 10, sections 1 à 5, 13