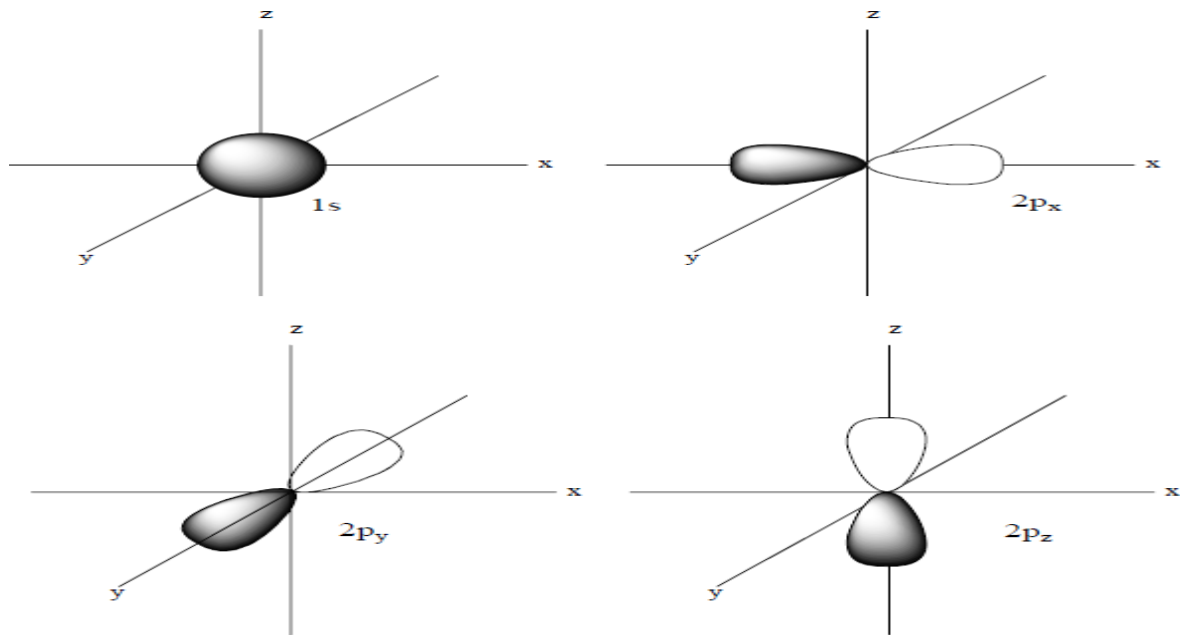


B-L'état hybridé

Pour expliquer l'existence et la géométrie des molécules, une approche de la mécanique quantique a conduit au concept d'hybridation.

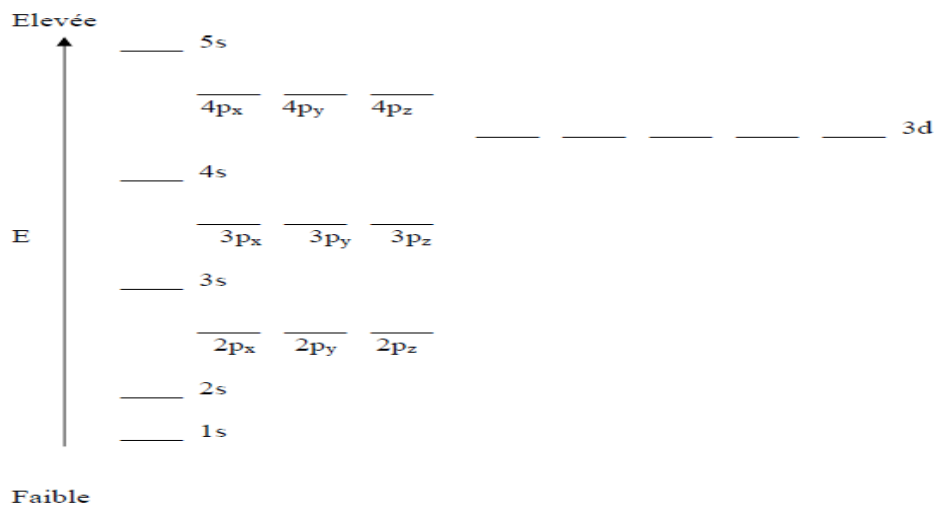
Les orbitales atomiques sont des solutions d'équations d'ondes et elles présentent des formes caractéristiques. Lorsqu'on trace le graphe des fonctions d'ondes, on constate que celles-ci ont l'apparence de sphères ou de lobes avec des amplitudes positives et négatives, ainsi que des points d'inflexion (noeuds) où les valeurs positives deviennent négatives et vice-versa.



Le sigle $1s$ indique la forme et le nombre de noeuds de l'orbitale. L'orbitale $1s$ présente une symétrie sphérique et n'a pas de noeud. L'orbitale $1s$ est la fonction d'onde dont l'énergie est la plus basse. L'orbitale $2s$ est aussi sphérique, mais elle est plus grande, de plus haute énergie et possède un noeud.

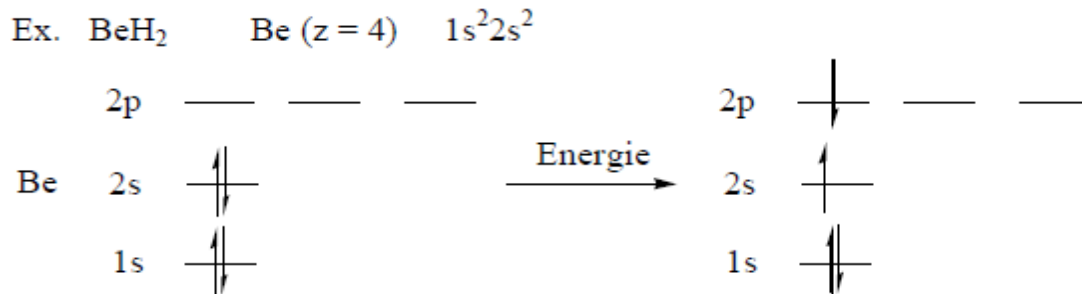
Les orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ consistent en deux sphères adjacentes ou lobes qui ressemblent à un « huit tridimensionnel ». Elles sont de même énergie et sont aussi appelées *orbitales dégénérées*. Les deux lobes de chaque orbitale sont de signes opposés et sont séparés par un plan nodal perpendiculaire à l'axe de l'orbitale.

Le diagramme d'énergie nous permet de placer les électrons dans les orbitales atomiques :
Elevée.



I. Orbitales hybrides

En général, l'image du recouvrement des orbitales atomiques illustre de manière satisfaisante la liaison dans le cas de molécules diatomiques. Néanmoins, ce schéma ne s'applique pas aux systèmes plus compliqués. C'est pour cela que nous parlons de formation d'orbitales hybrides.



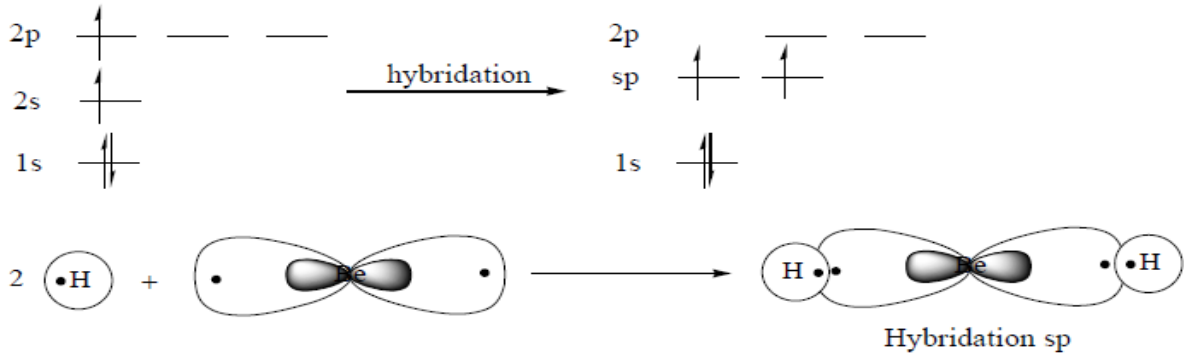
Les orbitales atomiques du Be sont pleines. Il ne devrait donc pas pouvoir former de liaison. Cependant le déplacement d'un électron vers une orbitale de plus haute énergie permet d'atteindre un état dans lequel le Be va pouvoir former des liaisons avec d'autres atomes.



FAUX

La molécule de BeH_2 ne présente pas une géométrie coudée. La théorie prévoit que des composés tels que BeH_2 doivent présenter des structures linéaires. Des expériences confirment cette prédiction.

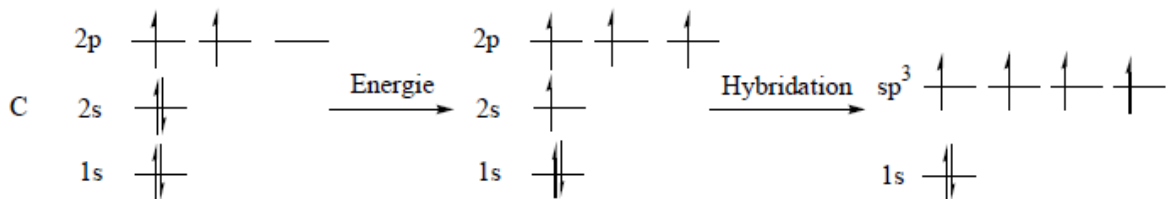
Comment peut-on rendre compte de cette géométrie en terme d'orbitales ? Pour répondre à cette question, il faut faire appel à une approche de la mécanique quantique appelée **hybridations des orbitales**. Tout comme les OA d'atomes différents peuvent se mélanger pour former des OM, de la même manière les OA d'un même atome peuvent se combiner pour donner naissance à des **orbitales hybrides**.



L'hybridation sp permet une géométrie linéaire de la molécule.

Le carbone :

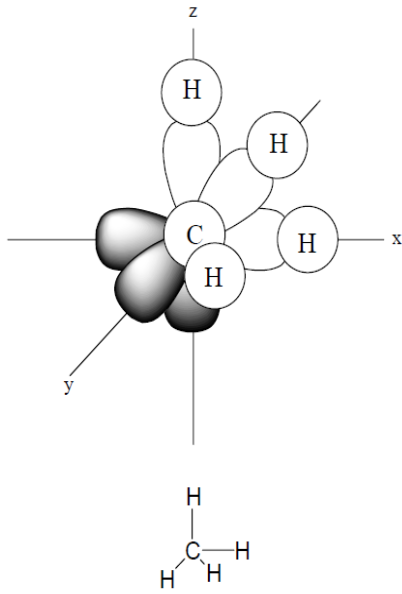
Ex. CH_4 $\text{C} (z=6)$ $1s^2 2s^2 2p^2$



L'hybridation sp^3 permet une géométrie tétraédrique de la molécule de CH_4 .

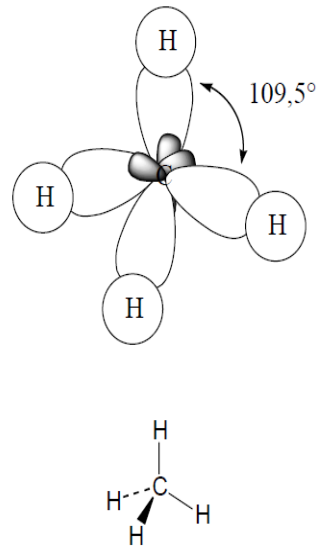
Carbone non hybridé

Carbone hybridé

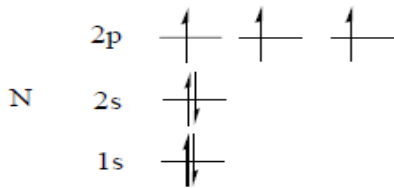


Ne correspond pas à la réalité !

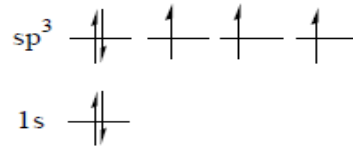
L'hybridation sp^3 ne permet que des liaisons σ (sigma)



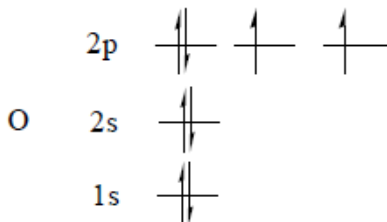
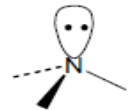
Correspond à la réalité !



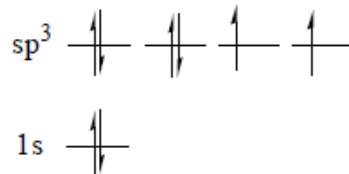
Hybridation →



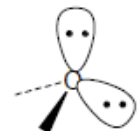
3 liaisons σ
1 paire libre d'électrons



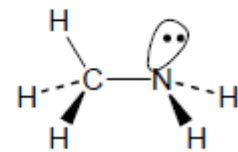
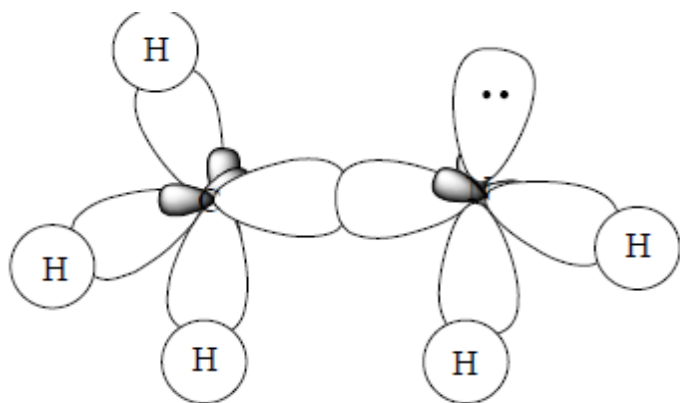
Hybridation →



2 liaisons σ
2 paires libres d'électrons

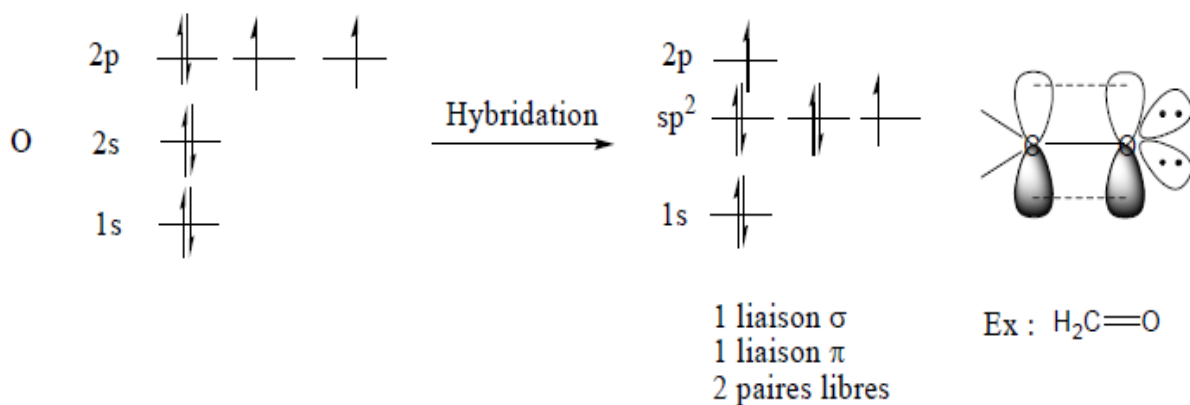
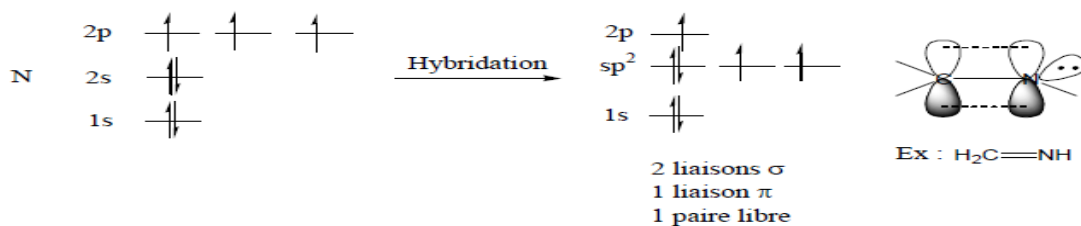
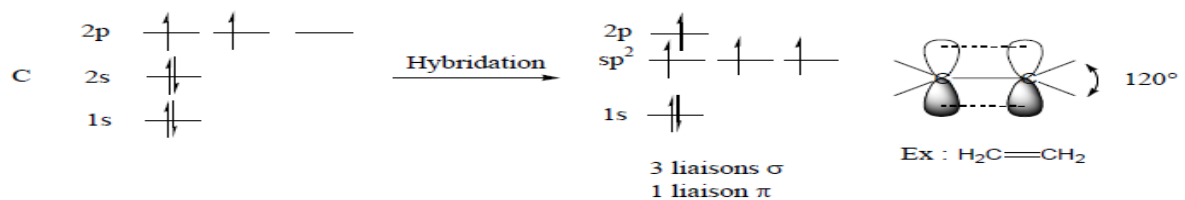


Les liaisons π ont un recouvrement latéral des orbitales p. Une liaison π ne peut exister qu'avec une liaison σ . La liaison π empêche la rotation autour de la liaison.



CH₃NH₂

L'hybridation sp (liaisons $\sigma + \pi$)

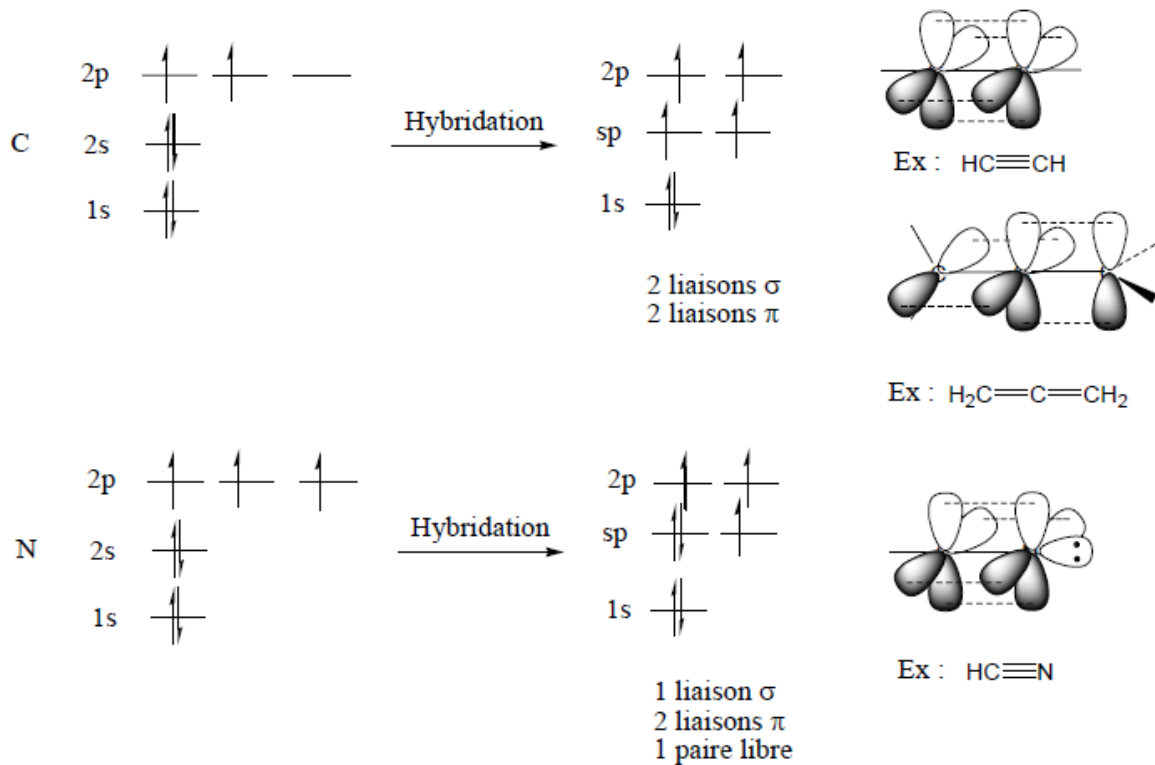


Lorsqu'un atome est dans l'état d'hybridation sp² les liaisons σ ou la (les) paire(s) libre(s) présentent une géométrie trigonale planaire.

Les liaisons π ont un recouvrement latéral des orbitales p. Une liaison π ne peut exister

qu'avec une liaison σ . La liaison π empêche la rotation autour de la liaison.

L'hybridation sp (liaisons $\sigma + \pi$)



L'état d'hybridation sp donne une structure linéaire

CHAPITRE VI

GEOMETRIE DES MOLECULES

Forme géométrique des molécules - méthode V.S.E.P.R (Valence Schell

Electronic Pairs Répulsion) ou R.P.E.C.V (Répulsion des paires électroniques de la couche de valence)

Les molécules possèdent une certaine forme géométrique. Les liaisons autour de l'atome central ont une certaine orientation qui va donner une forme particulière à la molécule.

L'objet de ce chapitre va être la prévision à priori de la forme d'une molécule

I. Principe de la Méthode V.S.E.P.R

Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.

L'hypothèse de Gillespie est que, un atome ayant une symétrie sensiblement sphérique, les doublets présents sur la couche de valence vont devoir se répartir à la surface d'une sphère. les doublets électroniques étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres. On obtient ainsi une figure de répulsion différente selon le nombre des doublets présents.

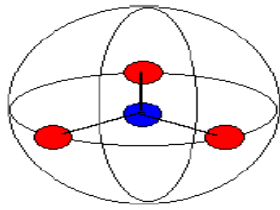
Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.

Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à 120° les unes des autres.

Quatre doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à $109,5^\circ$ les unes des autres.

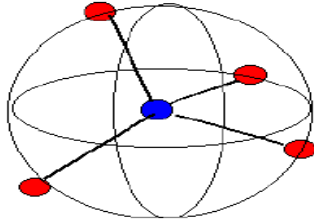
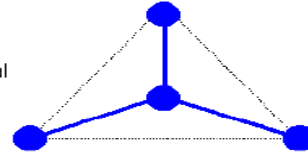
Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un bi-pyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à 120° les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.

Six doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bi-pyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.



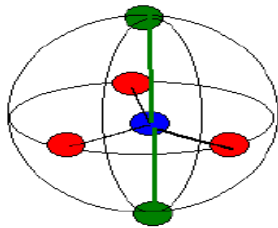
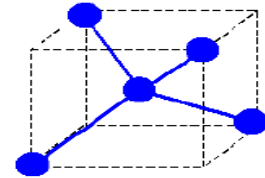
3 doublets

Figure de répulsion : Triangle équilatéral
3 angles de 120°
Figure plane
Tous les sommets sont équivalents



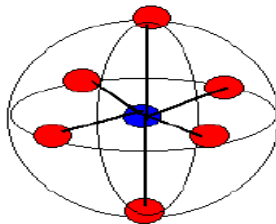
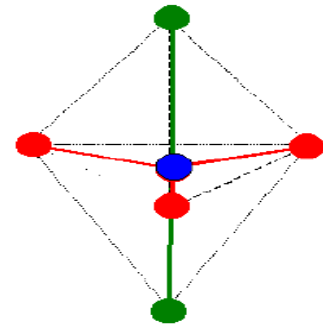
4 doublets

Figure de répulsion : Tétraèdre
Angles de $109^\circ 27'$
Figure inscrite dans un cube
Tous les sommets sont équivalents



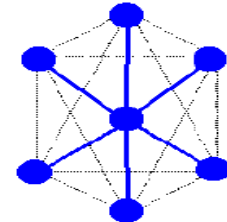
5 doublets

Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire
Angles de 120° et de 90°
Les sommets ne sont pas équivalents :
Sommets de type équatorial
Sommets de type axial



6 doublets

Figure de répulsion : Octaèdre
Angles de 90°
Tous les sommets sont équivalents



La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux sortes : doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison seront désignés par la lettre X doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres seront désignés par la lettre E.

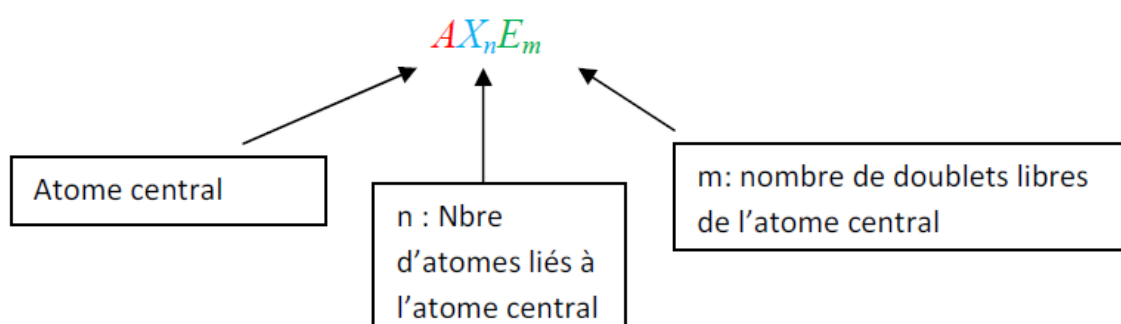
Ces deux types de doublets participeront à la figure de répulsion et détermineront la géométrie moléculaire. L'orientation relative des doublets de liaison fixera les directions de ces liaisons et donc la géométrie de la molécule.

II. Détermination de la géométrie moléculaire :

Le premier travail consiste à trouver le schéma de LEWIS afin de connaître le nombre de doublets entourant l'atome central et par la même la figure de répulsion correspondante et donc la géométrie moléculaire.

. Nous allons distinguer plusieurs types moléculaires conduisant à des géométries différentes, selon le nombre total de doublets entourant l'atome central.

Un type moléculaire sera décrit par le symbolisme suivant : AX_nE_m



$n+m$: représente le nombre total de directions à prendre en compte et détermine la forme de base de la molécule autour de A.

Le type moléculaire AX_nE_m permet de donner la figure de répulsion.

$P=n+m$	Type moléculaire	Géométrie particulière	angles	exemples	Figures de répulsion
2 <i>droite</i>	AX_2	<i>linéaire</i>	180°	$BeCl_2$	$X-A-X$
	AXE	<i>Linéaire</i>	180°		$E-A-X$
3 <i>Triangle équilatéral</i>	AX_3	<i>Triangle</i>	120°	BF_3	$X-A-X$ X
	AX_2E	<i>Coudée</i>	$<120^\circ$	SO_2	E $X-A-X$
	AXE_2	<i>linéaire</i>	180°		$E-E$ X

4 tétraèdre	AX_4	Tétraèdre	$109,5^\circ$	CH_4	
	AX_3E	Pyramide triangulaire	$<109,5^\circ$	NH_3	
	AX_2E_2	Coudée Forme en V	$<109,5^\circ$	H_2O	
	AXE_3	linéaire	180°		
5 Bipyramide triangle	AX_5	Bipyramides triangulaires	120° et 90°	PCl_5	
	AX_4E	papillon	$<120^\circ$ et $>90^\circ$	SF_4	
	AX_3E_2	Forme en T	$<90^\circ$	BrF_3	
	AX_2E_3	Linéaire			
6 octaèdre	AX_6	Octaèdre	90°	SF_6	
	AX_5E	Pyramide à base carrée	$>90^\circ$	BrF_5	
	AX_4E_2	Carrée	90°	X_2F_4	
	AX_3E_3	Forme en T	90°		
	AX_2E_4	Linéaire	180°		

