

FICHE HYBRIDATION 2011



Introduction sur les éléments chimiques

Les éléments de base sont H, C, N et O. Les éléments de la 3^{ème} et de la 4^{ème} ligne peuvent se trouver en **hypervalence**. Les éléments de la 3^{ème} colonne n'ont pas obligatoirement 8 électrons de valence **mais MOINS** comme **Al et B qui en ont en général 6**.

L'électronégativité augmente quand on va vers le haut et vers la droite. Le rayon augmente quand on va vers le Bas et vers la gauche. **Rayon et électronégativité varient en sens inverse. L'élément le plus électronégatif est le fluor F.**

Valence : Nombre maximal de liaisons chimique qu'un atome peut former (liaisons covalentes).

Couche de valence : couche électronique la plus externe d'un atome, entièrement remplie OU en cours de remplissage. Un atome tend à être stable lorsque sa dernière couche d'électrons (couche de valence) est complète, c'est-à-dire qu'elle contient le nombre maximum d'électrons qu'elle peut contenir.

Electrons de valence : électrons appartenant à la couche de valence, impliqués dans les liaisons chimiques (liaisons covalentes [ou/et de coordinance si c'est toujours au programme de chimieG])

Structure de Lewis

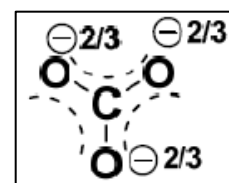
On a un édifice stable lorsque l'on respecte la **règle de l'octet** les 8 électrons entourent l'atome de manière à le rendre stable. C'est toujours le cas pour la 2^{ème} ligne. **L'hydrogène respecte la règle du duet.**

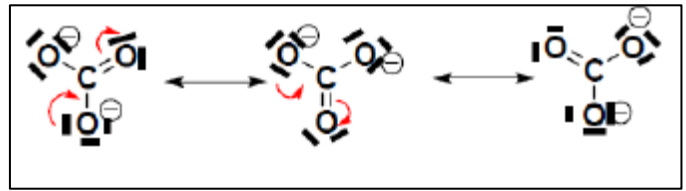
On indique le remplissage des orbitales de valence de l'atome : aucun électron dans l'orbitale = case vide. Un électron = électron célibataire, 2 électrons ou doublets dans l'orbitale = doublet non liant.

La structure de Lewis permet d'établir la géométrie de la molécule et de déterminer sa réactivité. Pour déterminer la structure de Lewis, il faut :

- Dénombrer les doublets d'électrons de valence de la molécule.
- Placer l'atome qui a la valence la plus grande, c'est l'atome **A**.
- Faire une liaison simple (2^{e-}) avec chaque **atome X périphérique**.
- Placer les doublets en priorité sur les atomes périphériques puis l'atome centrale s'il en reste.
- Si l'atome central ne respecte pas la règle de l'octet, il faut créer des liaisons multiples pour respecter cette règle. **On doit le plus souvent possible respecter la valence des atomes.**

Attention !!!! dans une structure de Lewis tous les électrons sont LOCALISES. L'HYBRIDE de résonance n'est plus une structure de Lewis.



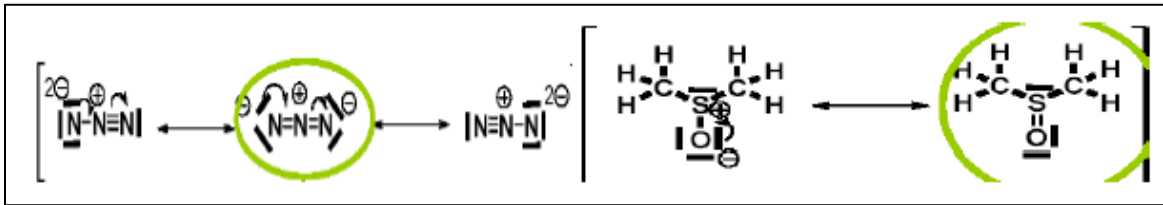


La charge formelle sur l'hybride sera la MOYENNE, ici la charge est de -2 délocalisée sur 3Oxygènes donc de -2/3 sur chaque oxygène.

Si les structures de Lewis présentent des mésoméries (= délocalisation de doublets d'électrons au sein d'une molécule), on va se retrouver avec **plusieurs structures de Lewis pour une même molécule**, lorsqu'il y a alternance : $\pi\sigma\pi$ $n\sigma\pi$ $v\sigma\pi$ $n\sigma v$.

La forme mésomère la **plus stable** est d'abord celle qui respecte le plus la règle de l'**octet**, PUIS celle qui a le **moins de charges** formelles, puis après celle où les **charges sont les mieux réparties**.

Dans les cas exceptionnels où plusieurs formes mésomères soient envisageables, on choisira celle qui a les **charges formelles négatives sur les atomes les plus électronégatifs (plus basse en énergie)**.



VSEPR

LA VSEPR est la méthode permettant de représenter la figure de répulsion et la géométrie d'une molécule dans l'espace. Elle est basée sur la répulsion des paires d'électrons des couches de valences. La **formule est de type AX_nEm**.

A = atome central, X_n= nombre d'atomes périphériques liés à A, E_m= nombre de doublets non liants sur A.

La VSEPR permet de distinguer :

- La **figure de répulsion** qui tient compte de **tous les doublets**.
- La **géométrie** qui ne prend en compte que **les doublets liants** et donc que des atomes.

Pour la figure de répulsion on additionne **n+m**.

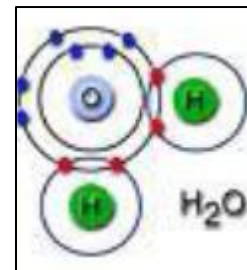
Exemples : HCN (AX₂)/ AlCl₃ (AX₃)/ CH₄ (AX₄)/ FSN (AX₂E)/ SF₆ (AX₆)

Pour la géométrie on ne tient compte que de n.

Orbitales atomiques et moléculaires

Orbitale atomique : L'orbitale atomique correspond à une case quantique définie par un triplé (n,l,m) dans la configuration électronique d'un atome. Ces nombres définissent la géométrie de l'orbitale.

Orbitale moléculaire : constituée à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) propres aux atomes constituant la molécule.



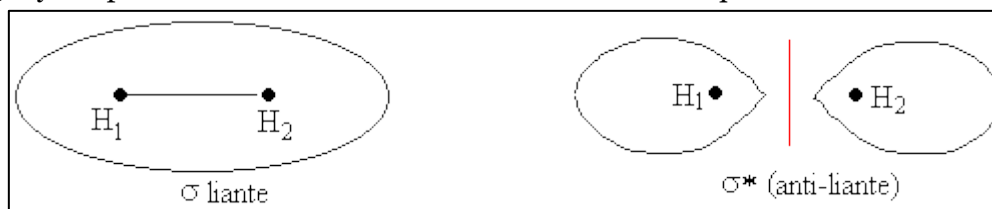
Au départ on a des orbitales sur chaque atome, qui portent leurs électrons, puis pour rendre l'édifice moléculaire stable, les orbitales de chaque atome se rapprochent jusqu'à créer des orbitales moléculaires constituées par une composante de chaque atome inclus dans la liaison.

On aura 2 OM formées à partir de la combinaison linéaire de 2 OA.

Les électrons se retrouvent sur les orbitales moléculaires les plus basses en énergie = **orbitale moléculaire liante** car elle contribue à stabiliser l'édifice. Il y a attraction des atomes entre eux avec une augmentation de la densité électronique.





L'autre type d'orbitale moléculaire est la plus haute en énergie, elle est **anti-liante** car elle déstabilise l'édifice lorsqu'elle est occupée par des électrons. Les atomes mis en jeu ne sont pas liés, il y a répulsion avec diminution de la densité électronique entre les atomes.

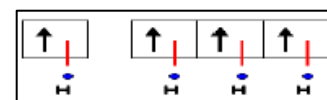


Exemple CH₄ :

H : 1s¹  et C : 1s²2s²2p², on ne prend en compte que des électrons de valence situés sur

la couche la plus externe du carbone donc 2s² 2p²  
Le carbone est théoriquement divalent et l'hydrogène monovalent, mais le carbone voit un de ses électrons de l'orbitale 2s se placer dans la case quantique initialement vide **p_z** et devient ainsi **tétravalent** (forme courante du carbone).

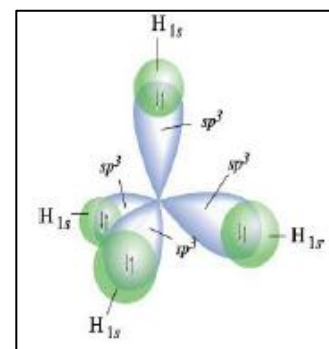
La liaison chimique de **type sigma a un recouvrement axial (symétrie axiale)** Dans le cas présent il y a 4 liaisons sigma, une avec chaque hydrogène. 1s-2s/ 1s-2p_x/ 1s-2p_y/ 1s-2p_z.



Mais dans cette situation, on a 3 liaisons orthogonales entre elles (1s-2p) et une de direction quelconque (1s-2s).

Pour respecter la VSEPR de type AX₄, il faut hybrider les OA du carbone de manière à avoir 4OH équivalentes de types **sp³** qui ont une énergie équivalente. Il faut 4OH donc on hybride toujours **1s avec le nombre de p nécessaire, donc 1s+3p = sp³**.

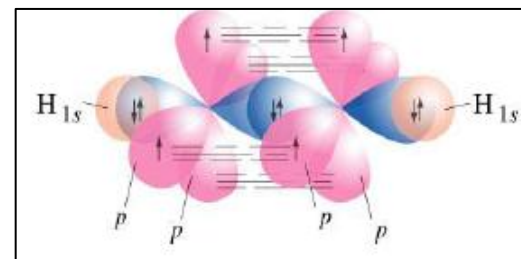
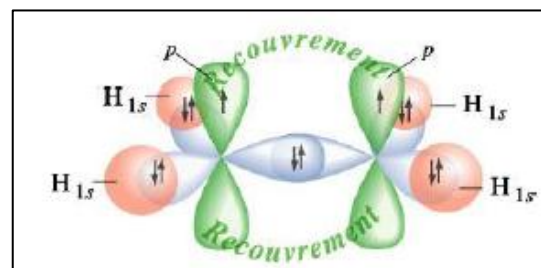
Les OH sp³ sont orientées dans l'espace de manière à respecter la géométrie tétraédrique. **Les liaisons sigma sont dans des orbitales hybrides OH.**



Les liaisons pi sont à recouvrement latéral (symétrie latérale par rapport au plan) et **d'énergie plus faible que**

les sigma. La liaison sigma est plus stable. La liaison pi se fait entre 2 orbitales **p pures**. L'énergie de la double liaison (sigma+pi) est supérieure à l'énergie de la liaison simple sigma mais **l'énergie de la liaison sigma > énergie de la liaison pi.**

- Liaison simple = 2 électrons sigma
- Liaison double = 2 électrons sigma + 2 électrons pi
- Liaison triple = 2 électrons sigma + 4 électrons pi



Hybridation et délocalisation

L'hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales d'un atome appartenant à la même couche électronique(couche de valence) de manière à former de nouvelles orbitales (hybrides) qui permettent de respecter le modèle VSEPR et d'expliquer la géométrie moléculaire dans l'espace.

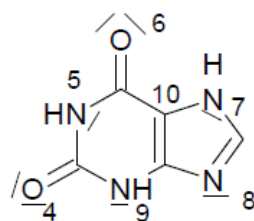
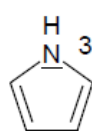
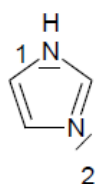
Le nombre d'hybridation est obtenu en additionnant n+m de la formule AX_nEm.

VSEPR	Hybridation	Forme	Exemple
AX ₂	Sp + 2p pures	Linéaire	BH ₂
AX ₃	Sp ² + 1p pure	Plan trigonal	AlCl ₃
AX ₄	Sp ³	Tétraèdre	CH ₄

MAIS une molécule peut être représentée de plusieurs façons lorsqu'il y a alternance $\pi\sigma\pi$ $n\sigma\pi$ $v\sigma\pi$ $n\sigma v$. On a mésomérie c'est-à-dire une délocalisation de certains doublets d'électrons à travers la liaison sigma.

Les **électrons délocalisés sont toujours dans des orbitales p pures.**

S'il y a mésomérie, le **degré d'hybridation peut baisser**, lorsqu'un doublet non liant est **délocalisé** (par mésomérie) il se trouve toujours dans une **orbitale p pure**. Attention les **électrons pi des liaisons multiples sont déjà dans des orbitales p pures**, le degré d'hybridation ne diminue donc pas systématiquement.



dans une orbitale sp².

3- Comme 1

4-AXE2 hybridé sp² doublet dans une sp²

5- AX3E hybridé sp² délocalisé

7-AX3E hybridé sp² déloc

9-AX3E hybridé sp² déloc

1- AX3E hybridé sp² car

alternance $n\sigma\pi$
doublet n dans une orbitale p.

2- AX2E hybridé sp² localisé, doublet

6-comme 4

8-AX2E hybridé sp² loc

10-AX3 hybridé sp²