

Hybridation

Structure et généralités

Les éléments de base utilisés sont H, C, N et O. Les éléments des 3^o et 4^o lignes peuvent se trouver en **hyper valence**. Les éléments de la 3^o colonne n'ont pas obligatoirement 8 électrons de valence mais **moins** comme Al et B qui en ont en général 6.

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

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.**

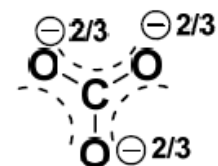
L'élément le plus électronégatif est le fluore F.

Structure de Lewis :

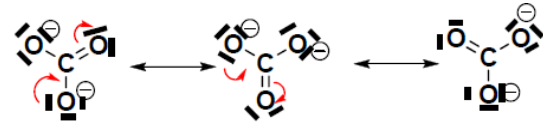
On a un édifice stable lorsque l'atome respecte la **règle de l'octet** toujours pour la 2^e ligne, les 8 électrons entourent l'atome de manière à le rendre stable. **L'hydrogène respecte la règle du duet**. La structure de Lewis permet d'établir la géométrie de la molécule et de déterminer sa réactivité. 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 A.
- faire une liaison simple ($2e^-$) avec chaque atome X périphérique.
- placer les doublets en priorité sur les atomes périphériques puis le central 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 la structure de Lewis tous les électrons sont localisés. 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 3O donc de -2/3 sur chaque oxygène.

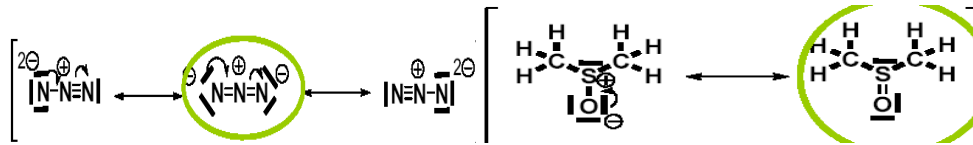


Si plusieurs structures de Lewis sont possibles, ce sont des formes mésomères limites de la molécule, lorsqu'il y a alternance $\pi\sigma\pi$ $n\sigma\pi$ $v\sigma\pi$ $n\sigma v$.



La plus stable sera d'abord celle qui respecte au maximum 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 le cas exceptionnel où plusieurs formes soient envisageables, on choisira celle qui a les charges formelles négatives sur les atomes les plus électronégatifs (plus basse en énergie).

Calculer le nombre de doublets : somme de tous les électrons de tous les atomes divisée par 2



VSEPR

C'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 valence.

La formule type est AX_nE_m , A= atome central, X_n = nombre d'atomes périphérique liés à A, E_m nombre de doublets non liants sur A.

La VSEPR permet de distinguer

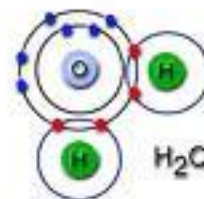
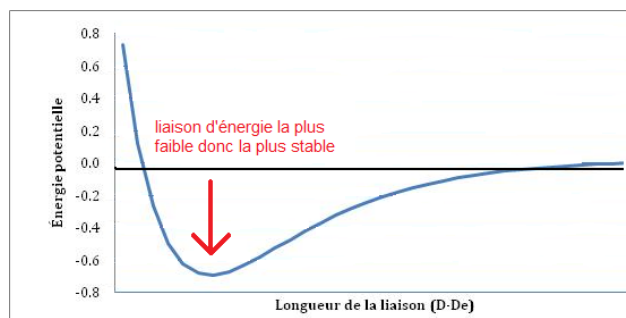
- la **figure de répulsion** qui tient compte de **tous les doublets**.
- la **géométrie** qui ne prend en compte **que les doublets liants** et donc que des atomes.

Pour la figure de répulsion on fait $n+m$.

Exemples : HCN (AX_2), $AlCl_3$ (AX_3), CH_4 (AX_4), FSN (AX_2E), SF_6 (AX_6)

Orbitales atomiques et moléculaires

Les électrons de valence sont distribués dans les orbitales atomiques puis moléculaires. Au départ on a des orbitales sur chaque atome, puis pour rendre l'édifice 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 orbitales moléculaires constituées à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les électrons se retrouvent sur des orbitales moléculaires les plus basses en énergie.



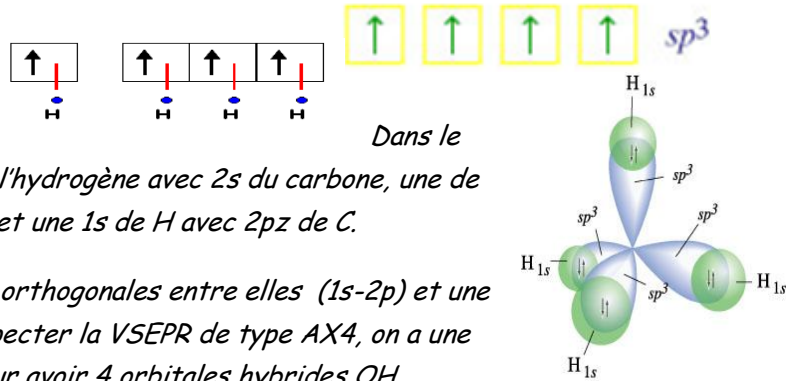
Le tutorat est gratuit. Toutes reproductions ou ventes sont interdites.

Exemple CH4 :

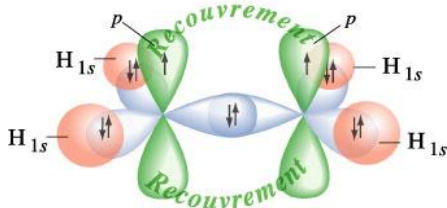
H : $1s$ et C : $1s^2 2s^2 2p^2$, on ne prend en compte que les électrons de valence situés sur la couche de valence la plus externe donc $2s^2 2p^2$. \uparrow et $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square Le carbone est divalent et l'hydrogène est monovalent, mais le carbone voit un des électrons de son doublet se placer dans la case p_z vide et ainsi devenir tétravalent.

La liaison chimique de type sigma a un recouvrement axial (symétrie axiale).

Dans le cas présent il y en a 4, une résultant d' $1s$ de l'hydrogène avec $2s$ du carbone, une de $1s$ H avec $2p_x$ de C, une $1s$ H et de $2p_y$ de C et une $1s$ de H avec $2p_z$ de C.



Mais dans cette situation, on a trois liaisons orthogonales entre elles ($1s-2p$) et une de direction quelconque ($1s-2s$). Et pour respecter la VSEPR de type AX4, on a une hybridation des orbitales atomiques du C pour avoir 4 orbitales hybrides OH équivalentes de type sp^3 et de même énergie car il faut 4 OH donc $1s+3p=sp^3$, qui seront orientées dans l'espace de manière à ce que l'édifice soit tétraédrique. **Attention « 2 orbitales p » de 2 atomes différents peuvent former une liaison sigma par recouvrement axial!!!! Les sigma sont dans des OH.**



La liaison pi est à recouvrement latéral (symétrie latérale par rapport au plan) et d'énergie plus faible que la sigma !!! Donc 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 mais l'énergie de la liaison sigma est plus forte que la liaison pi.

Hybridation et délocalisation

L'**hybridation** des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent de respecter le modèle VSEPR et d'expliquer les formes des molécules dans l'espace. Le nombre d'hybridation est obtenu en additionnant $n+m$ de la formule AX_nE_m .

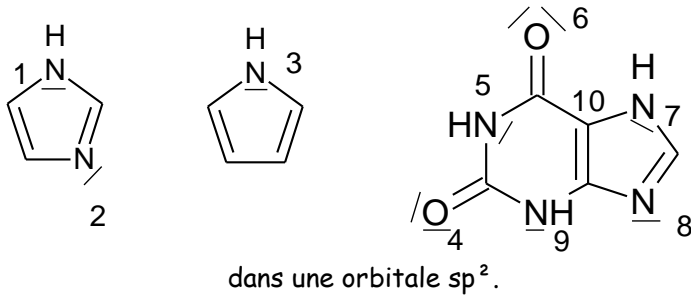
VSEPR	Hybridation	Forme	Exemple
AX2	Sp + 2p pures	Linéaire	BH2
AX3	Sp2 +1p pure	Plan trigonal	AlCl3
AX4	Sp3	tétraèdre	CH4

Mais une molécule peut être représentée de plusieurs façons lorsqu'il y a alternance $\pi\sigma\pi$ $\pi\sigma\pi$ $\nu\sigma\pi$ $\nu\sigma\pi$, on a **MESOMERIE** c'est-à-dire une délocalisation de certains électrons à travers la liaison sigma.

Les électrons délocalisés sont toujours situés dans des orbitales p pures ou pi.

Le tutorat est gratuit. Toutes reproductions ou ventes sont interdites.

S'il y a mésomérie le degré d'hybridation peut **baïsser**, lorsqu'un doublet non liant est **délocalisé** il se trouve **toujours dans une orbitale p pure**.



- 1- AX3E hybridé sp^2 car alternance $\sigma\pi$ doublet n dans une orbitale p.
- 2- AX2E hybridé sp^2 localisé, doublet

3- Comme 1

4-AXE2 hybridé sp^2 doublet dans une sp^2

5- AX3E hybridé sp^2 délocalisé

7-AX3E hybridé sp^2 déloc

9-AX3E hybridé sp^2 déloc

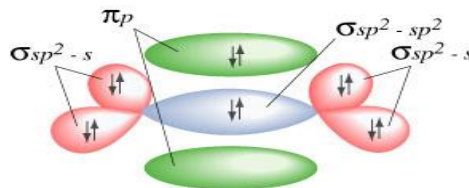
6-comme 4

8-AX2E hybridé sp^2 loc

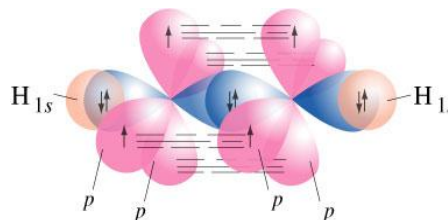
10-AX3 hybridé sp^2

Les doublets non liants sont donc dans des orbitales hybrides sauf dans les cas de mésomérie où ils sont dans des p pures. Les cases vides sont dans des p pures comme les liaisons pi.

C_2H_6 (sp^2+p pure)



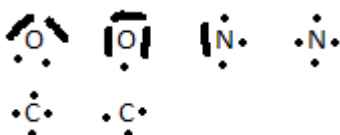
C_2H_2 ($sp+2p$ pures et triple liaison)



Rajout par rapport au premier cours

- Evaluation de la charge formelle $q = N(e- \text{ atome seul}) - N(e- \text{ atome lié})$

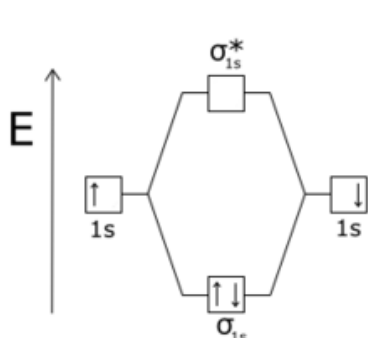
Le nombre d'électron de l'atome seul est en fait sa représentation basale par Lewis sans liaison avec d'autres atomes,



Pour l'oxygène, sa représentation de Lewis est 2doublets + 2électrons mais vous verrez que dans certaines molécules l'oxygène peut être amené à avoir 3doublets + 1 électron (notamment par mésomérie)

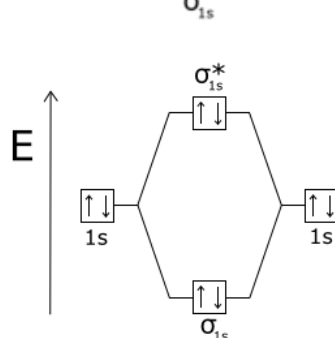
Dans le 1^{er} cas le modèle de Lewis a 6e- et la molécule représentée aussi donc $q=0$, dans le 2^e cas le modèle de Lewis de O a toujours 6e- mais la molécule porte elle 7e- donc $6-7=-1$. C'est le même principe pour les autres.

- Orbitale liante et antiliante (à ne pas apprendre par cœur, c'est un principe de stabilité, c'est pour la compréhension)



Une orbitale liante est de plus faible énergie que l'orbitale atomique des atomes mis en jeu, il y a association des électrons mis en jeu dans la liaison des 2 atomes. Il y a une certaine attraction des atomes entre eux avec une augmentation de la densité électronique.

Une orbitale antiliante est de plus haute énergie, les atomes mis en jeu ne sont pas liés, il y a répulsion avec diminution de la densité électronique entre les atomes, elle est moins stable.



Dans le second diagramme, les électrons, y en a 4 il s'agit de 2 atomes d'Hélium, les électrons se répartissent prioritairement dans les orbitales liantes, puis antiliantes, on voit que l'antiliante a autant d'électrons que la liante, « l'indice de liaison » est donc nul. He₂ n'existe pas ce qui est logique puisque l'hélium est un gaz rare.

Tout ça c'est une application chimique de la physique quantique, c'est Schrödinger, donc ça sert pas, retenez que ça existe, que la liante est plus stable c'est tout.