

## **CHAPITRE VI : HYBRIDATION – GEOMETRIE DES MOLECULES**

### **VI.1 : HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES.**

#### **VI.1.1 : Introduction.**

La théorie d'hybridation a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus PAULING, prix NOBEL de Chimie en 1954.

L'hybridation est la transformation des orbitales de l'atome pour les adapter à une meilleure description de la géométrie moléculaire.

L'hybridation consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former de nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules.

Les orbitales *hybrides* ou *mixtes* ne sont pas des pures orbitales atomique *S* ou *P* (ou *d*) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons pondérées entre orbitales *S* et *P* (éventuellement *d*) par activation de l'atome (passage de l'état fondamental à l'état excité).

L'opération mathématique qui permet d'obtenir les orbitales hybrides, s'appelle *hybridation* des orbitales.

Il existe divers types d'hybridations. Parmi les principaux on a :

- Hybridation tétragonale ou tétraédrique  $S.P^3$
- Hybridation trigonale  $S.P^2$ .
- Hybridation digonale  $S.P$
- Hybridation des orbitales *d*.

#### **VI.1.2 : Hybridation tétraédrique ou tétragonale $sp^3$**

S'obtient en combinant la fonction  $2s$  aux trois fonctions  $2p$ .

$1$  orbitale *S* +  $3$  orbitales *P*  $\rightarrow$   $4$  orbitales hybrides  $SP^3$

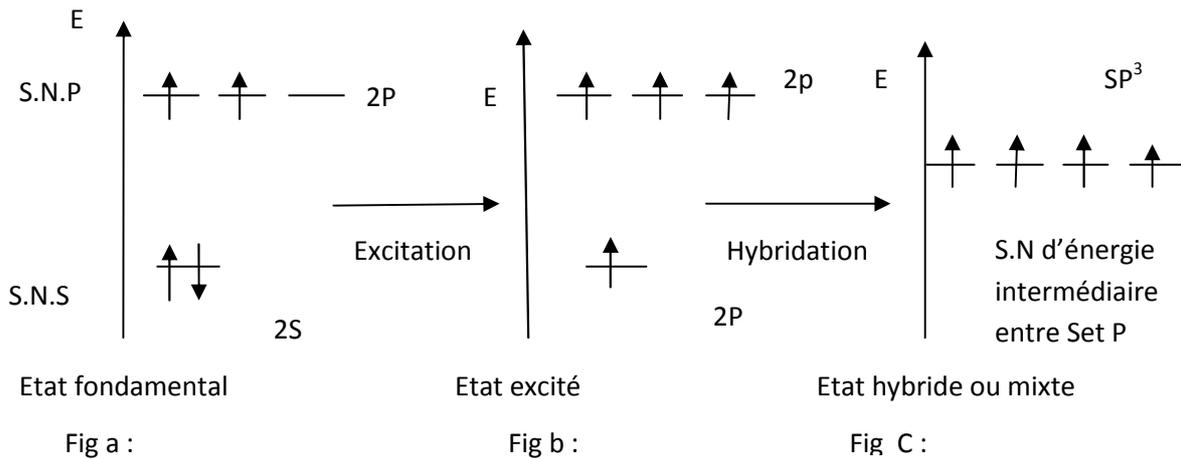
- Orbitales Hybrides de même forme et de même énergie.
- Axe dirigé vers les sommets d'un tétraèdre régulier ayant l'atome C pour centre
- Angles entre la liaison  $109,3^\circ$
- L'électron sur chaque orbite  $\rightarrow$   $4$  liaisons identiques

L'hybridation  $sp^3$  est adaptée à la représentation des molécules tétraédriques telles que  $CH_4$ ,  $H_3C-OH$ ,  $H_3C-CH_3$

**VI.1.2.a : Hybridation  $sp^3$  du carbone. (Valence 4).**

Configuration électronique de C à l'état fondamentale.  $1S^2, 2S^2, 2p^2$

Le carbone possède 2 électrons célibataires. Il ne peut former que deux liaisons. (fig a)

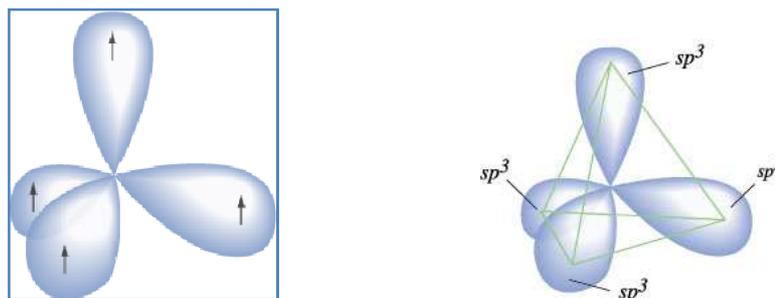


Configuration électronique de C à l'état excité.  $1S^2, 2S^1, 2p^3$

Le carbone présente quatre électrons célibataires, donc quatre liaisons dont trois sont identiques, ce qui est en désaccord avec l'expérience (fig b)

Orbitales atomiques hybrides  $sp^3$  du carbone.

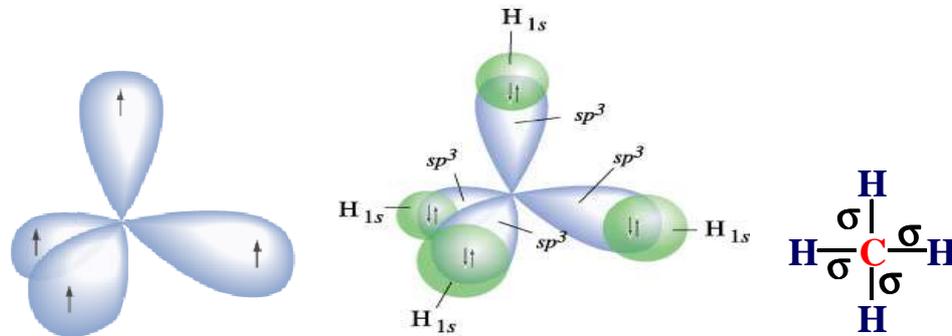
On considère que le carbone dans son état réactionnel possède quatre orbitales hybrides équivalentes qui sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base 2S, 2P<sub>x</sub>, 2P<sub>y</sub> et 2P<sub>z</sub>. (fig c)



Tétraédrique ou tétragonale. Angle entre les orbitales =  $109,5^\circ$

Recouvrement  $SP^3-S$  dans  $CH_4$

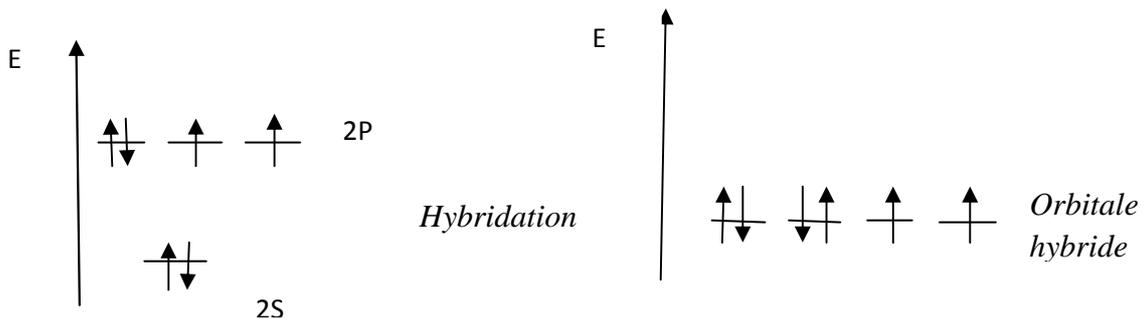
Les électrons  $S$  des 4 atomes d'hydrogène s'associent aux 4 électrons  $SP^3$  du carbone par recouvrement axial pour donner 4 orbitales moléculaires  $\sigma$



Equivalence des 4 liaisons qui pointent vers les sommets d'un tétraèdre.

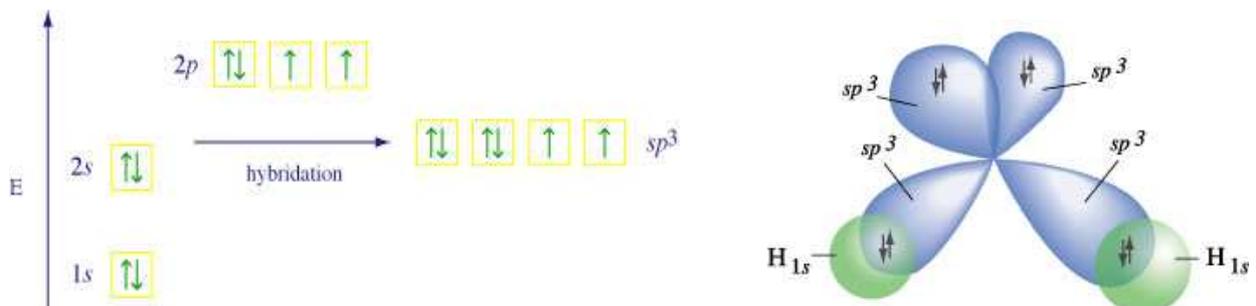
VI.1.2.b : Hybridation  $sp^3$  de l'oxygène.

Configuration électronique de O :  $1S^2, 2S^2, 2P^4$

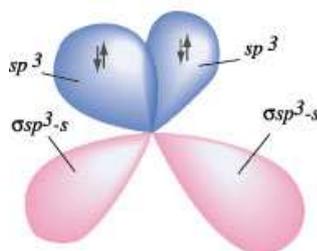


Orbitales atomiques hybrides  $SP^3$  de l'oxygène.

Recouvrement  $sp^3-s$  dans  $H_2O$



Orbitales moléculaires  $\sigma sp^3-s$ .



**Hybridation  $sp^3$ .**

Nombre d'atomes liés + le nombre de doublets libres = 4



Angle entre les orbitales hybrides =  $109,5^\circ$

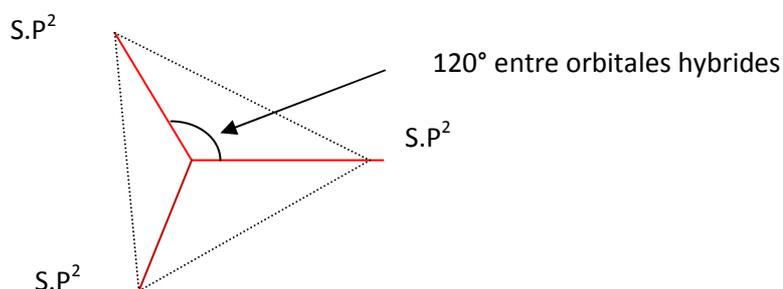
**VI.1.3 : Hybridation  $Sp^2$**

S'obtient en combinant la fonction  $2s$  à **deux** fonctions  $2p$ , sans modifier la dernière.  
**1 orbitale S + 2 orbitales P  $\rightarrow$  3 orbitales hybrides  $SP^2$  + 1 orbitale P pure**

Caractère :

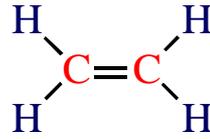
- Structure géométrique plane.
- Angle de  $120^\circ$  entre orbitales hybrides
- Axe orbital P  $\perp$  axes des orbitales hybrides S P<sup>2</sup>
- 3 liaisons identiques  $\sigma$  + 1 liaison avec O.P

3 Orbitales hybrides identiques de direction fixée sommet d'un triangle.

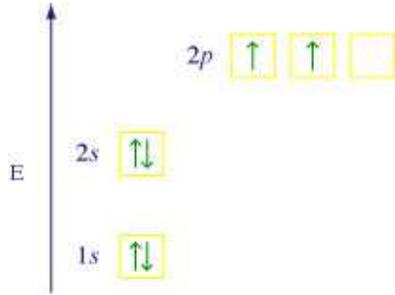


L'hybridation  **$SP^2$**  est adaptée à la représentation des atomes dans les molécules planes telles que  $AlCl_3$ ,  $H_2C=O$ ,  $H_2C=CH_2$

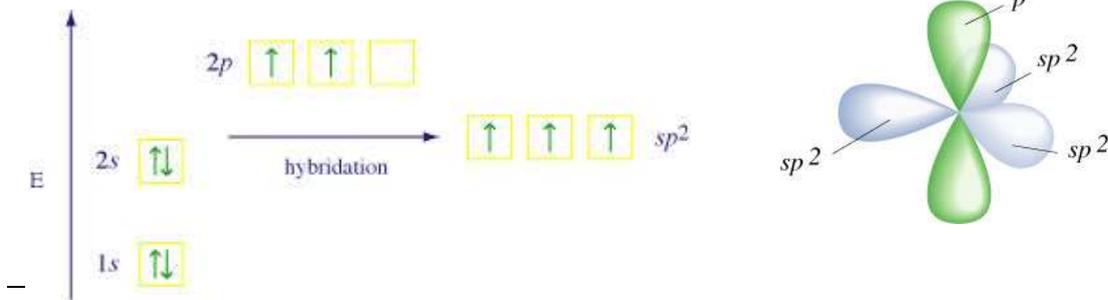
VI.1.3.a : Hybridation  $sp^2$  du carbone dans  $C_2H_4$



Configuration électronique de C

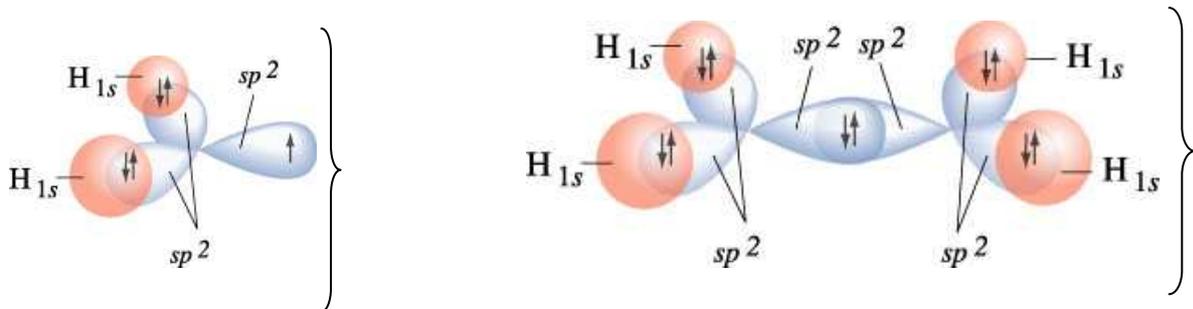


Orbitales atomiques hybrides  $sp^2$

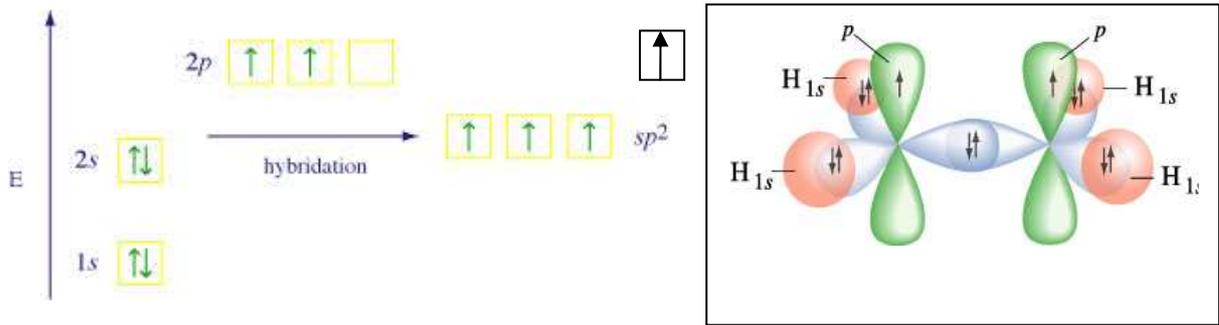


Recouvrement des orbitales  $SP^2$

- Liaison  $\sigma$  formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides  $SP^2$
- Liaison  $\sigma$  avec électrons 1s de l'hydrogène et électrons  $SP^2$  des orbitales hybrides du carbone.

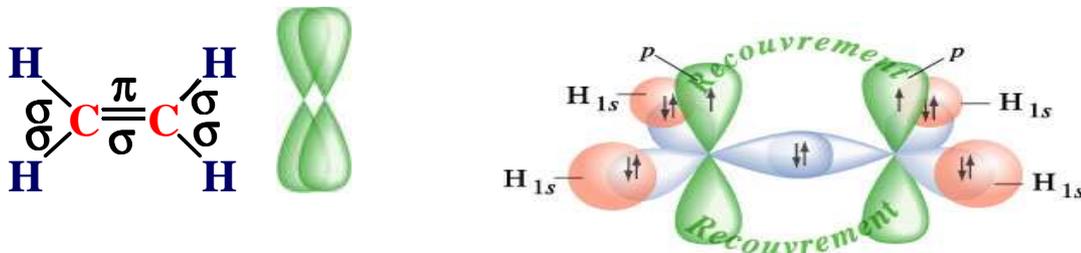


Orbitales atomiques p



Recouvrement des orbitales p.

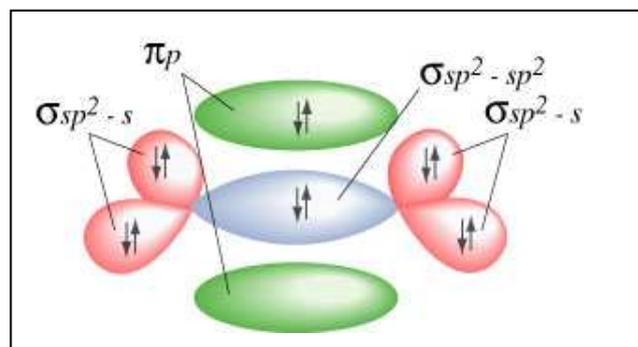
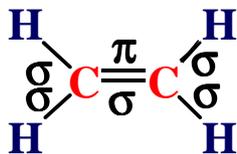
Recouvrement latéral des orbitales P parallèles entre elles.



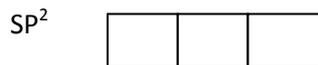
Orbitales moléculaires.

liaison double (C = C) constituée par 1 liaison  $\sigma$  et 1 liaison  $\pi$ .

- Liaison  $\sigma_{sp^2-sp^2}$  formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides  $SP^2$
- Liaison  $\pi_p$  formée par recouvrement latéral des orbitales P parallèles entre elles.
- Liaison  $\sigma_{sp^2-s}$  avec électrons 1S de l'hydrogène et électrons  $SP^2$  des orbitales hybrides.

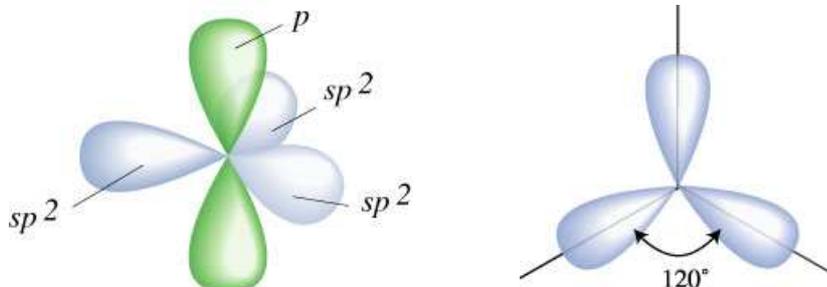


Hybridation  $sp^2$



Nombre d'atomes liés = 3

Angle entre les orbitales hybrides =  $120^\circ$  Planaire



VI.1.4 : Hybridation  $Sp$ .

S'obtient en combinant l'orbitale  $2s$  à **une** orbitale  $2p$ , sans modifier les deux autres. Deux orbitales ( $2s$ ,  $2p$ ) se transforment par combinaison en deux hybrides  $sp$ .

On se retrouve en présence de 2 orbitales  $SP$  hybrides et de 2 orbitales  $P$  pures réalisant une hybridation digonale  $SP$ .



Caractère.

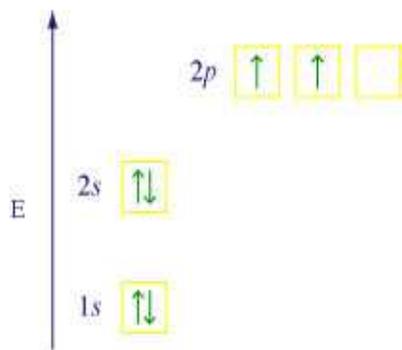
- Structure géométrique linéaires.
- $180^\circ$  entre axes des orbitales hybrides  $SP$ .
- Axes des orbitales  $P \perp$  axes des orbitales hybrides  $SP$ .
- 2 Liaisons identiques  $\sigma$  + 2 liaisons  $\Pi$  ( orbitales  $P$ )

L'hybridation  $SP$  est adaptée à la représentation des atomes dans des molécules linéaires telles que  $BeCl_2$ ,  $HC \equiv CH$ ,  $HC \equiv A/$

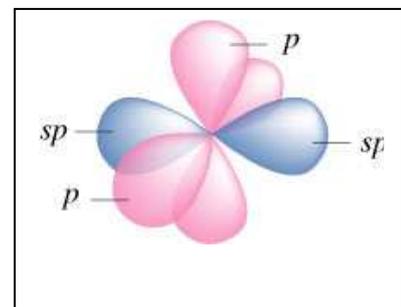
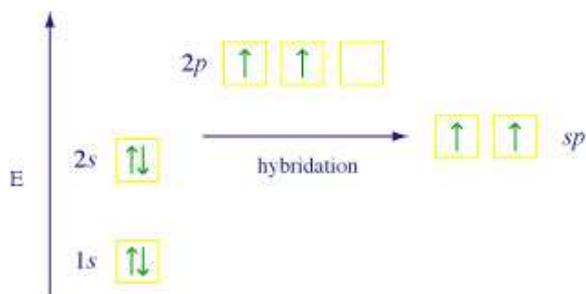
VI.1.4 .a : Hybridation  $SP$  du carbone.



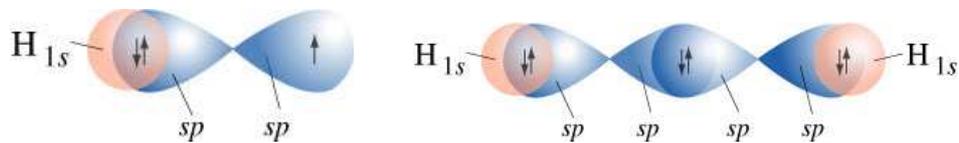
Configuration électronique de C



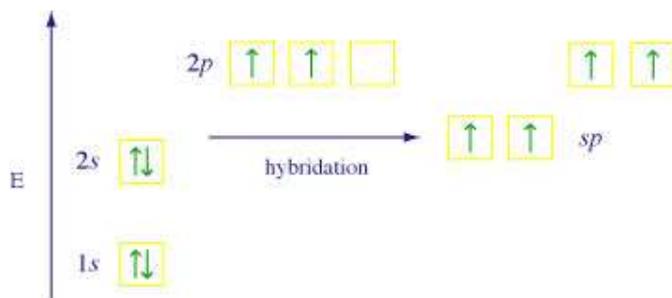
Orbitales atomiques hybrides  $sp$



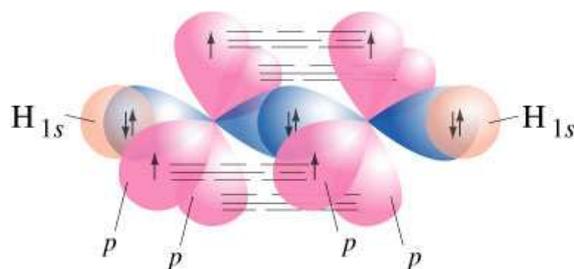
Recouvrement des orbitales  $sp$



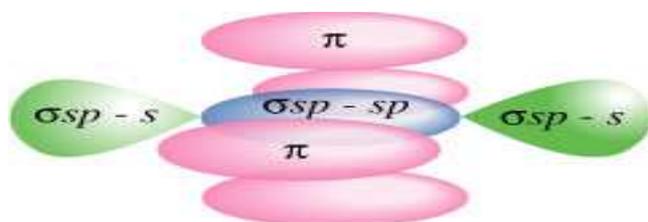
Orbitales atomiques  $p$ .



Recouvrement des orbitales  $sp$  et  $P$



Orbitales moléculaires



Liaisons triple constitué de 1 liaison  $\sigma$  et de 2 liaisons  $\Pi$ .

Seul état SP permet de construire une triple liaison.

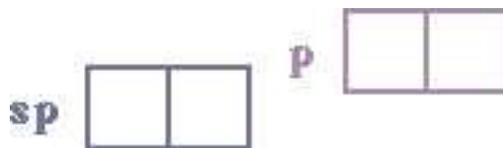
- Orbitale hybride **SP** orientation opposée sur un axe centré sur l'atome de carbone.  $\text{--- C --- } 180^\circ$
- Orbitales **P** pures  $\perp$  entre elles.

Liaison  $\sigma$  formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides **SP**

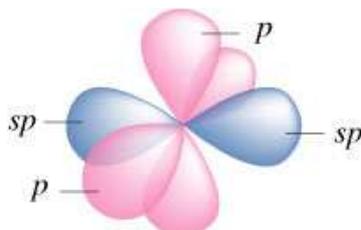
Orbitales P pures  $\rightarrow$  formation de 2 liaison  $\Pi$ . Recouvrement latéral des orbitales P parallèles entre elles.

**Hybridation SP**

Nombre d'atomes liés + le nombre de doublets libres = 2



Angle entre les orbitales hybrides =  $180^\circ$



**VI.1.5 : HYBRIDATION DES ORBITALES d**

*Rencontrées souvent dans les molécules ou ions complexes*

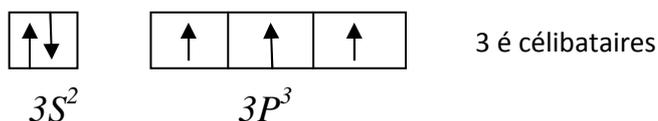
*Les principales hybridations des orbitales d sont :  $Sp^3d$ ,  $SP^3d^2$  et  $SP^3d^3$*

**VI.1.5.1. L'hybridation  $SP^3d$**

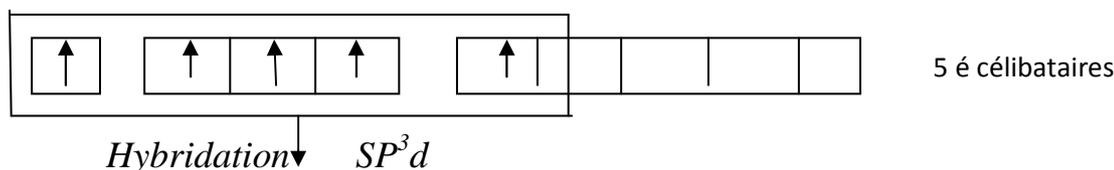
Exemple : molécule de penta chlorure de phosphore ( $PCl_5$ ).

*5 liaisons autour de P (phosphore)*

*Structure électronique pris à l'état fondamental du phosphore  $P_{(z=15)}$ .*



*Pour faire 5 liaisons, on doit réarranger les sous couches 3S et 3P du phosphore par combinaison avec la sous couche d.*



***Combinaison d'1 orbitale S + 3 orbitales P + 1 orbitale d → 5 orbitales***

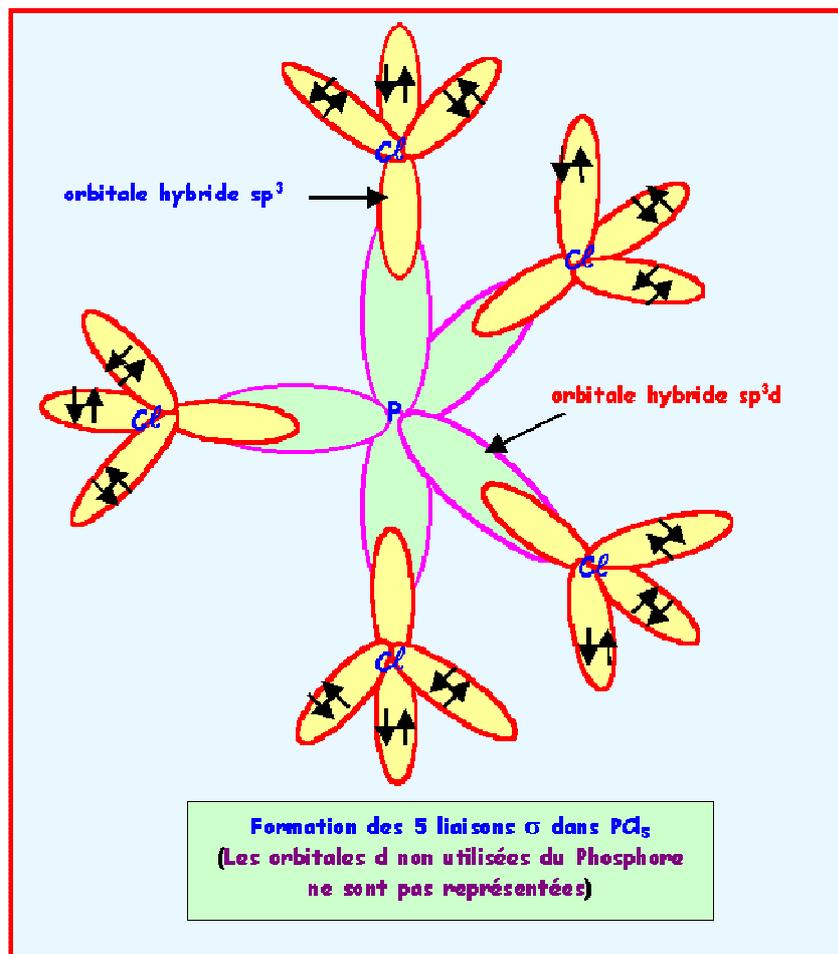
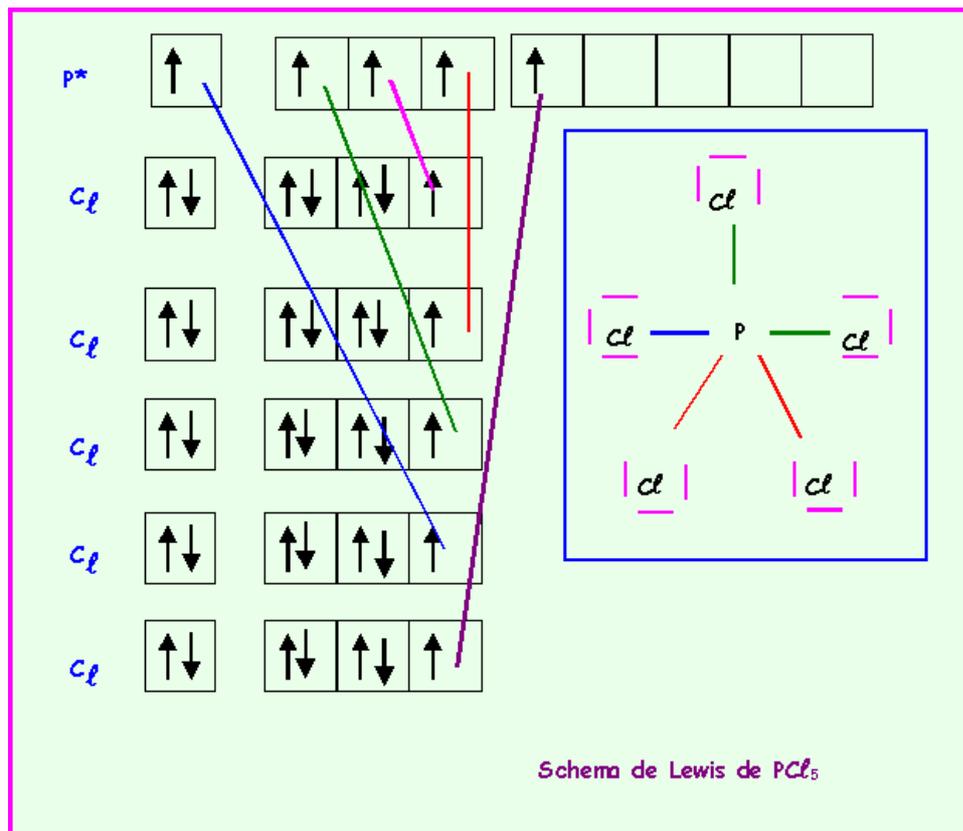
***hybrides  $SP^3d$***

*structure électronique à l'état fondamentale du chlore  $Cl_{(z=17)}$*

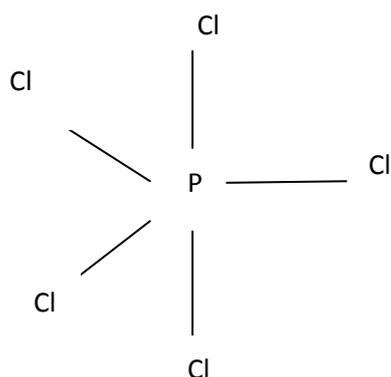


*Recouvrement  $SP^3d$  du phosphore avec  $SP^3$  du chlore.*

*. Une orbitale  $sp^3$  du chlore recouvre axialement une orbitale hybride  $sp^3d$  du phosphore pour former une liaison de type  $\sigma$ .*



Soit une géométrie en bipyramide à base triangulaire.



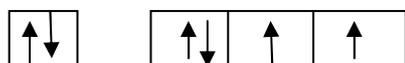
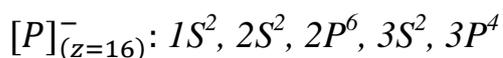
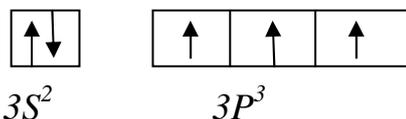
### VI.1.5.2. L'hybridation $SP^3d^2$

Exemple de l'ion hexachlorophosphore,  $PCl_6^-$ .

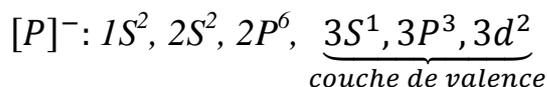
Création de six liaisons chimiques autour de l'atome de phosphore.

On va procéder de la façon artificielle suivante:

on va créditer l'atome de phosphore d'un électron supplémentaire, de façon à créer l'ion formel  $P^-$ .

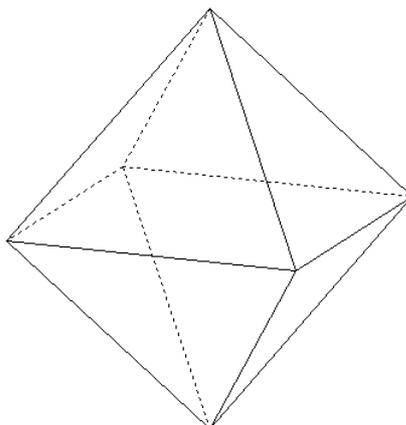


Afin de créer 6 liaisons à partir de l'ion  $P^-$ , on va réarranger arbitrairement les 6 électrons de la couche externe du phosphore auquel on a rajouter un électron supplémentaire en :



*1 orbitale 3S + 3 orbitales P + 2 orbitales d → 6 orbitales atomiques hybridées  $SP^3d^2$*

Figure de répulsion qui correspond à 2 pyramides à base carrée collés par la base  
→ figure géométrique à huit faces ( un octaèdre)



A partir de là la construction de l'anion hexachlorophosphore  $[P]_{(z=16)}^-$  se poursuit de la façon suivante :

Chaque orbitale atomique hybride  $sp^3d^2$  contient un électron célibataire qui vient s'unir, par fusion axiale, avec une orbitale  $3p$  de chaque atome de chlore contenant un électron célibataire. La fusion est axiale et on obtient une liaison de type  $\sigma$  à chaque fois. Il s'en formera six en tout.

## VI.2 : GEOMETRIE DES MOLECULES

VI.2.1 : Forme géométrique des molécules - méthode V.S.E.P.R (Valence Shell 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

### 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.*

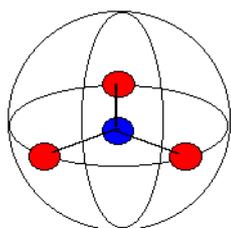
***Deux doublets** vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.*

***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 uns des autres.*

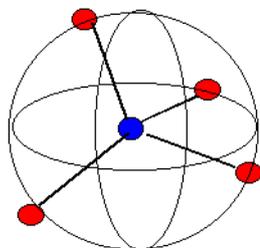
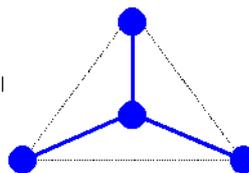
***Quatre doublets** vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à 109,5° les uns des autres.*

***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.*

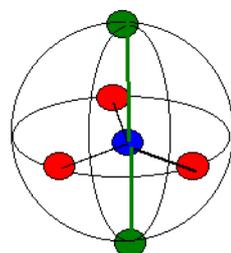
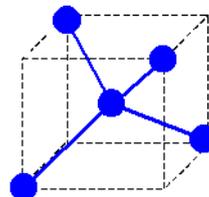
***Six doublets** vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bi-pyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.*



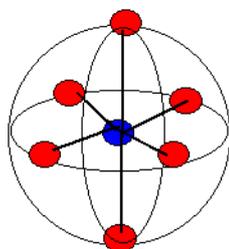
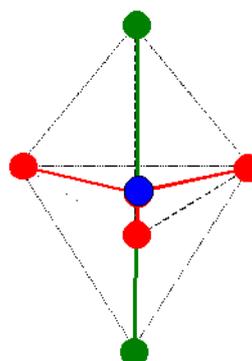
**3 doublets**  
 Figure de répulsion : Triangle équilatéral  
 3 angles de  $120^\circ$   
 Figure plane  
 Tous les sommets sont équivalents



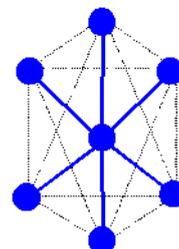
**4 doublets**  
 Figure de répulsion : Tétraèdre  
 Angles de  $109^\circ 27'$   
 Figure inscrite dans un cube  
 Tous les sommets sont équivalents



**5 doublets**  
 Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire  
 Angles de  $120^\circ$  et de  $90^\circ$   
 Les sommets ne sont pas équivalents :  
**Sommets de type équatorial**  
**Sommets de type axial**



**6 doublets**  
 Figure de répulsion : Octaèdre  
 Angles de  $90^\circ$   
 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**.*

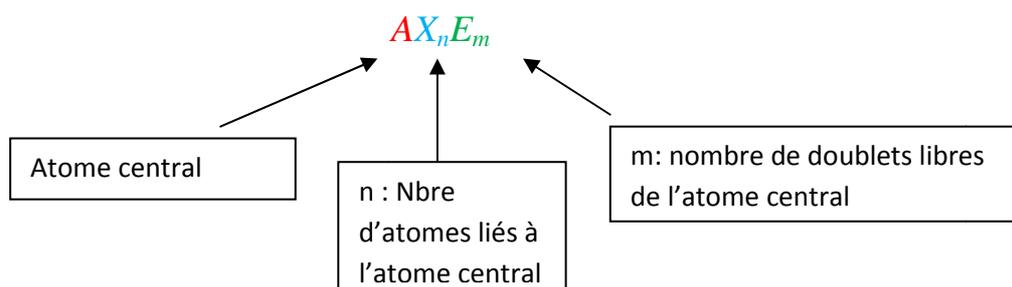
*Ces **deux types de doublets** participeront à la **figure de répulsion et détermineront la géométrie moléculaire**. L'orientation relative des doublets de liaison fixera les directions de ces liaisons et donc la géométrie de la molécule.*

**VI.2.2 : Détermination de la géométrie moléculaire :**

Le premier travail consiste à trouver le schéma de **Lewis moléculaire** 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.

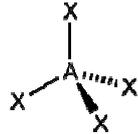
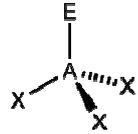
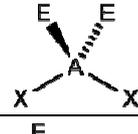
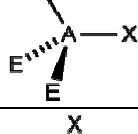
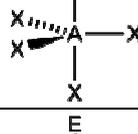
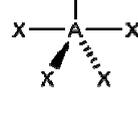
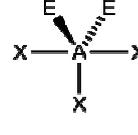
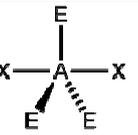
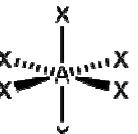
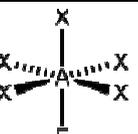
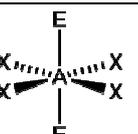
**Un type moléculaire** sera décrit par le symbolisme suivant :  $AX_nE_m$



$n+m$  : 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 droite	$AX_2$	linéaire	$180^\circ$	$BeCl_2$	X—A—X
	$AXE$	Linéaire	$180^\circ$		E—A—X
3 Triangle équilatéral	$AX_3$	Triangle	$120^\circ$	$BF_3$	X—A—X   X
	$AX_2E$	Coudée	$<120^\circ$	$SO_2$	E   A /  \ X    X
	$AXE_2$	linéaire	$180^\circ$		E—A—X /  \ E    E

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	$180^\circ$		
5 Bipyramide triangulaire	$AX_5$	Bipyramides triangulaires	$120^\circ$ et $90^\circ$	$PCl_5$	
	$AX_4E$	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	$90^\circ$	$SF_6$	
	$AX_5E$	Pyramide à base carrée	$>90^\circ$	$BrF_5$	
	$AX_4E_2$	Carrée	$90^\circ$	$X_2F_4$	
	$AX_3E_3$	Forme en T	$90^\circ$		
	$AX_2E_4$	Linéaire	$180^\circ$		