

I. Hybridation du carbone

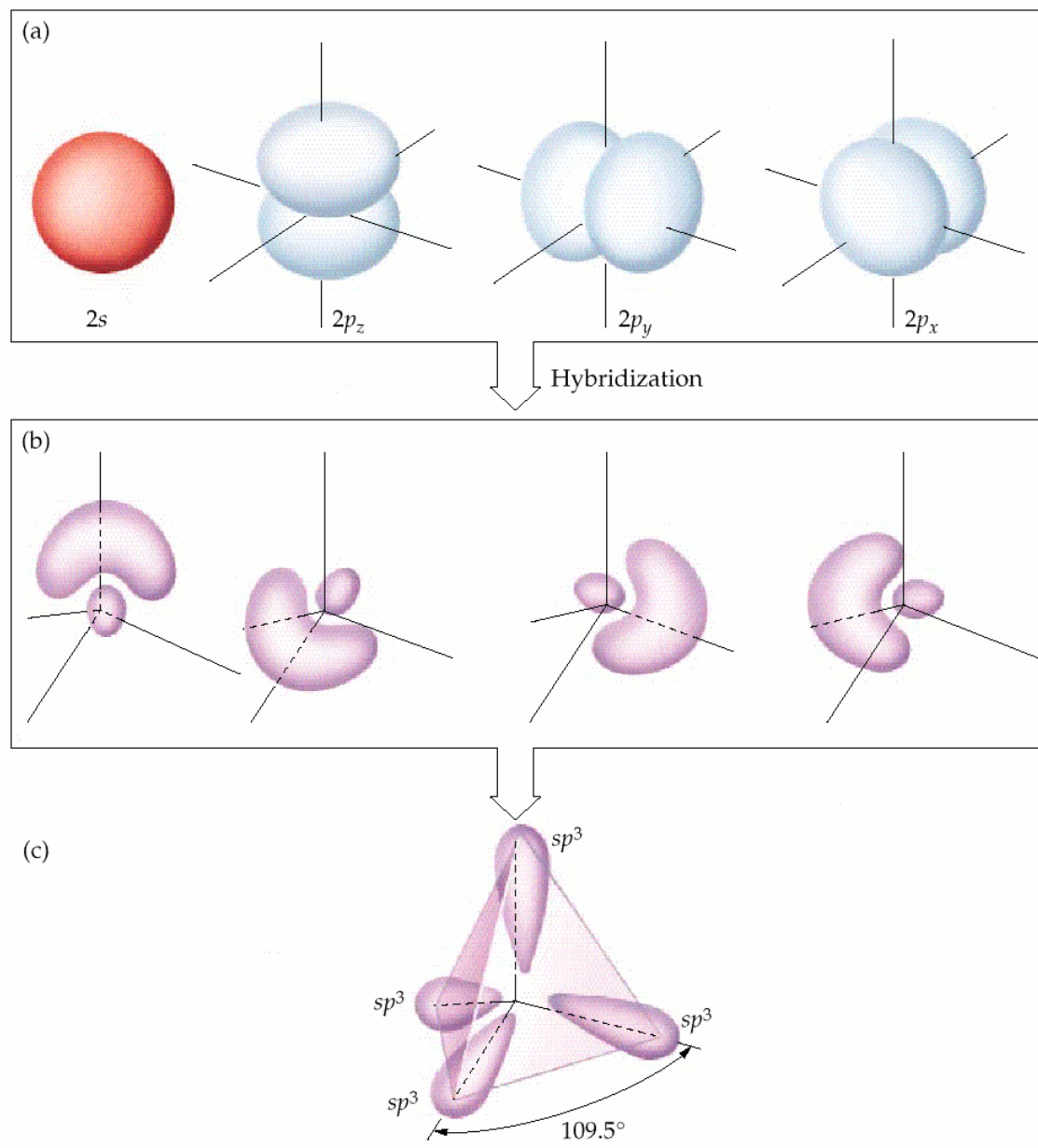
I. Hybridation des orbitales atomiques

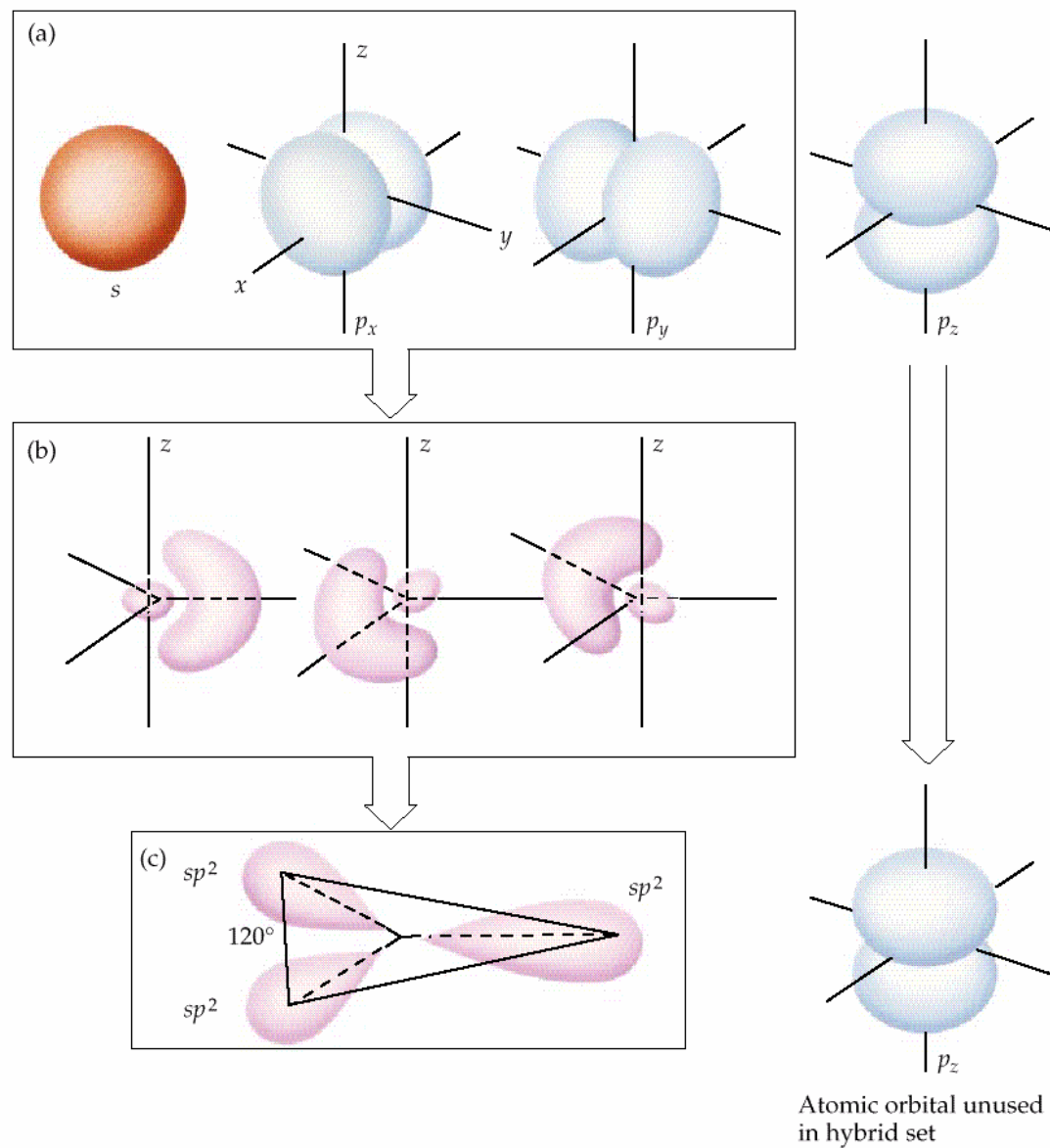
La méthode LCAO ne peut pas expliquer le fait que dans la molécule de méthane (CH_4), les 4 liaisons C-H sont identiques et que la molécule soit parfaitement tétraédrique (angle $109^\circ 28'$). En effet, l'atome de carbone ne possède que 2 électrons célibataires sur sa couche de valence ($2s^2 2p^2$).

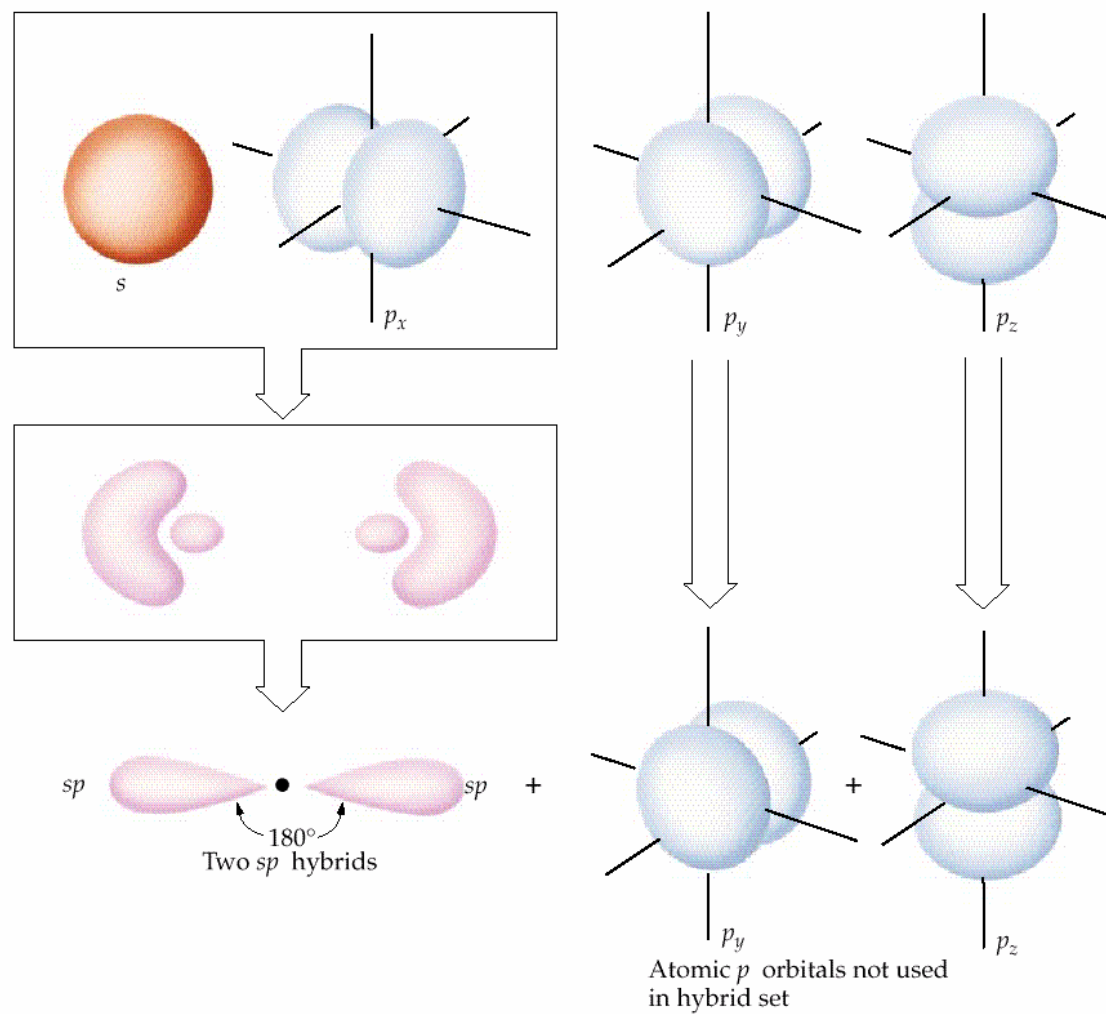
La structure du méthane (et celle de nombreuses molécules) ne peut être expliquée que par la combinaison de certaines OA (hybridation) qui conduit à des OA hybrides équivalentes (de même énergie et de même géométrie) d'orientation différente des OA de départ.

La combinaison d'une OA **s** avec :

- 3 OA **p** conduit à 4 OA hybrides **sp³** orientées à 109° .
- 2 OA **p** conduit à 3 OA hybrides **sp²** orientées à 120° et 1 OA **p** perpendiculaire.
- 1 OA **p** conduit à 2 OA hybrides **sp** orientées à 180° et 2 OA **p** perpendiculaires entre elles.



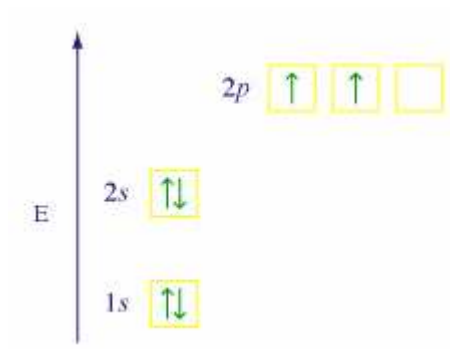




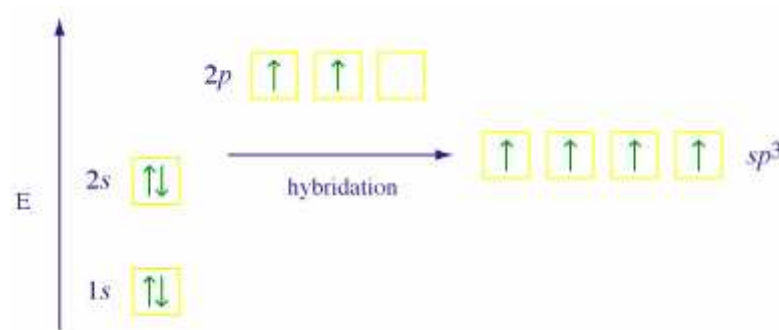
II. Hybridation du carbone

Le méthane (CH_4) : Hybridation sp^3 du carbone

Configuration électronique de C

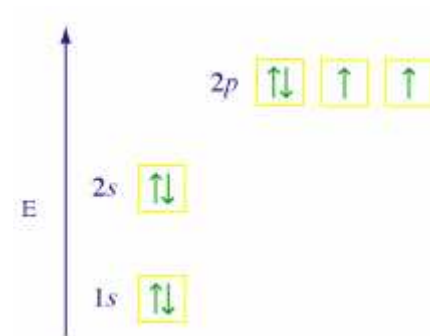


Orbitales atomiques hybrides sp^3

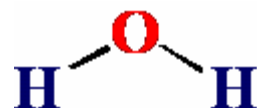
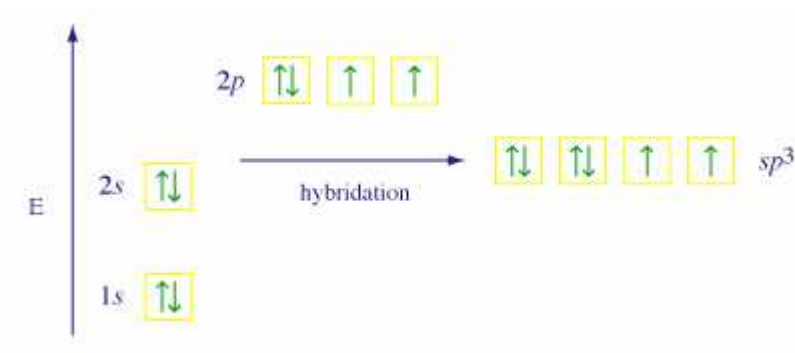


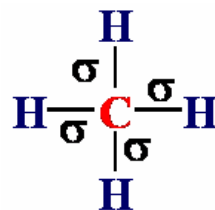
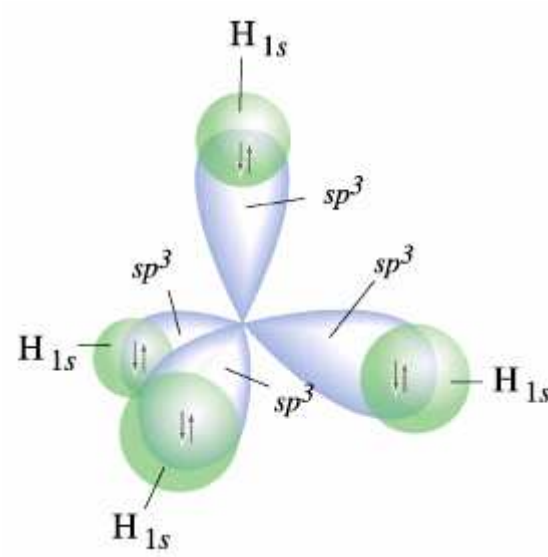
L'eau (H_2O) : Hybridation sp^3 du carbone

Configuration électronique de O



Orbitales atomiques hybrides sp^3





Hybridation sp^3

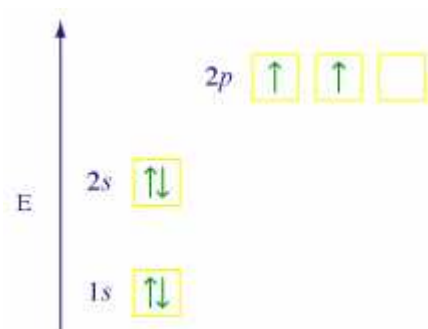
Nombre d'atomes liés + le nombre de doublets libres = 4



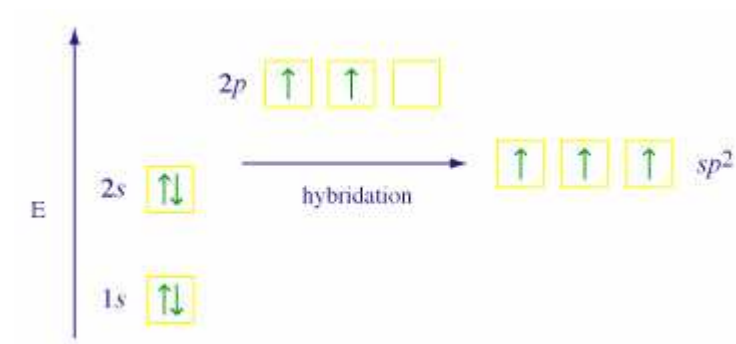
Angle entre les orbitales hybrides = $109,5^\circ$

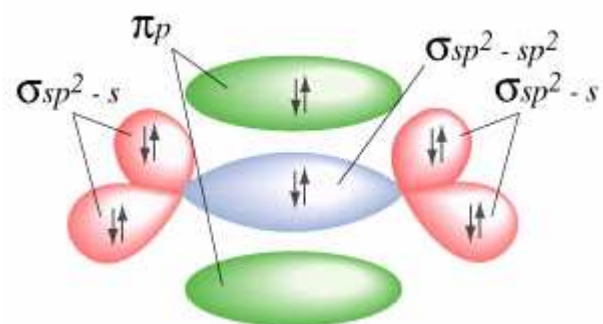
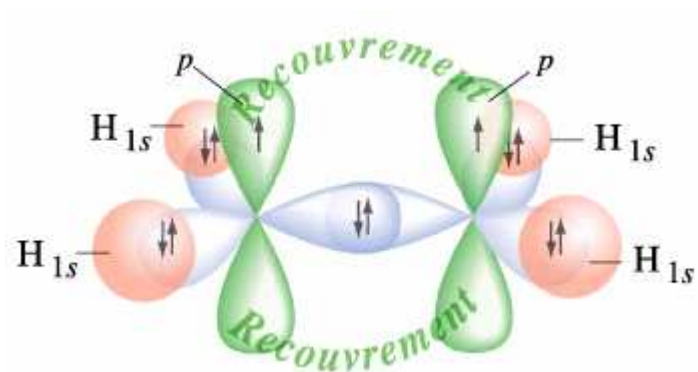
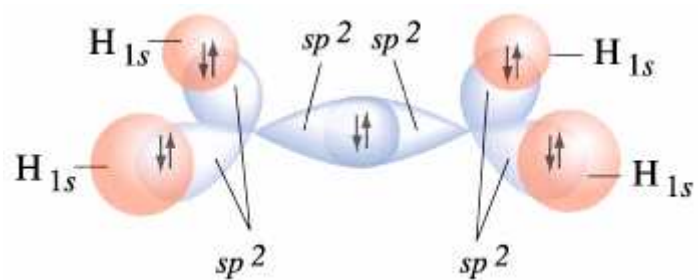
L'éthylène (C_2H_4) : Hybridation sp^2 du carbone

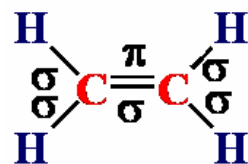
Configuration électronique de C



Orbitales atomiques hybrides sp^2





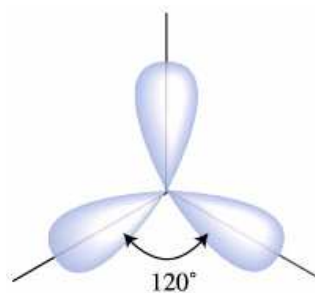
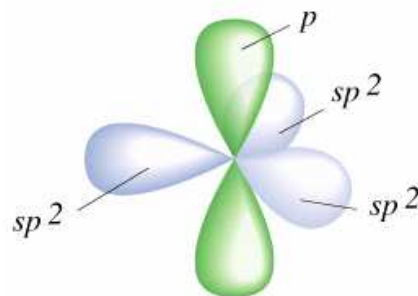


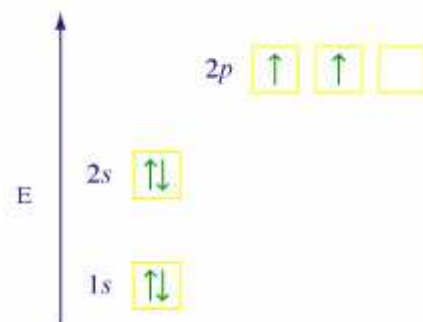
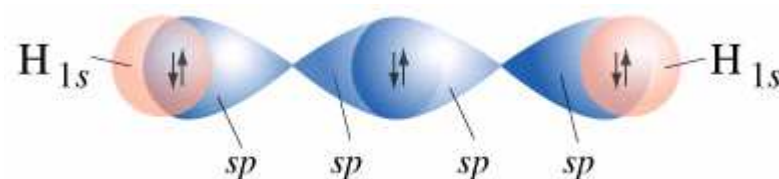
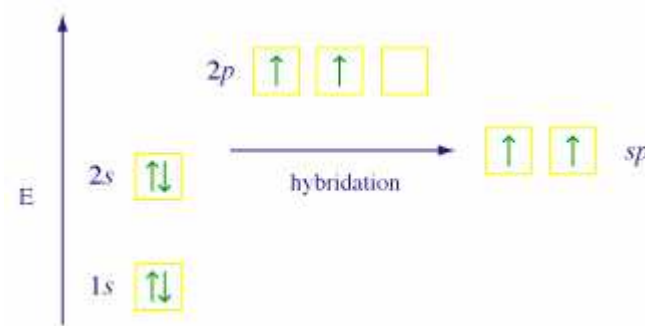
Hybridation sp^2

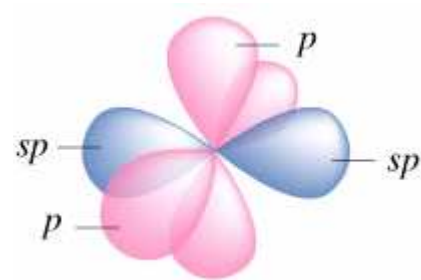
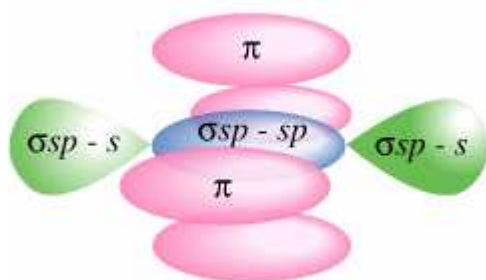
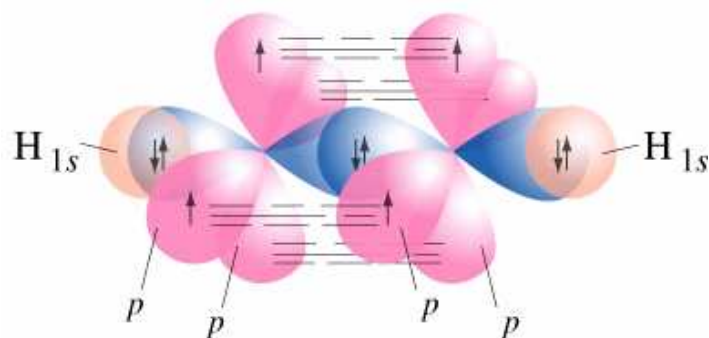
Nombre d'atomes liés = 3



Angle entre les orbitales hybrides = 120°



L'acétylène (C_2H_2) : Hybridation sp du carbone**Configuration électronique de C****Orbitales atomiques hybrides sp** 



Hybridation sp

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



Angle entre les orbitales hybrides = 180°

II. Géométrie des molécules

III. Prévion de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie

Principe de la méthode VSEPR

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.

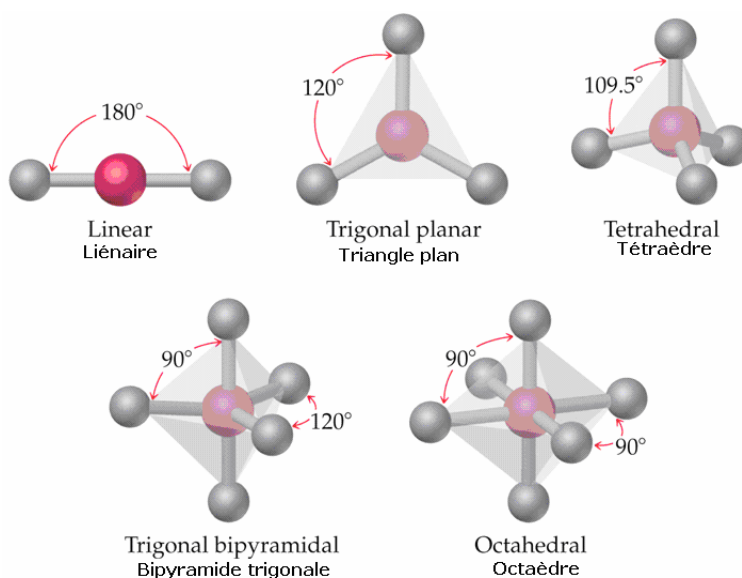
Le sigle V.S.E.P.R signifie en anglais " Valence Schell Electronic Pairs Répulsion ", et en français " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence".

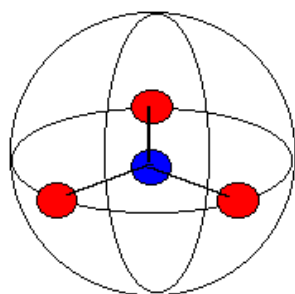
La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux types :

- doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison (**doublets liants**) seront désignés par la lettre X.
- doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres (**doublets non liants**) seront désignés par la lettre E.

Les doublets liants et non liants de la couche externe évoluent à la même distance du noyau, lequel serait au centre d'une sphère. Ces doublets se repoussent mutuellement ; ils se disposent de telle manière que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales). Suivant le nombre de ces doublets, on peut en déduire les directions dans lesquelles se trouvent les doublets liants. L'orientation des doublets liants fixera les directions des liaisons et donc la géométrie de la molécule.

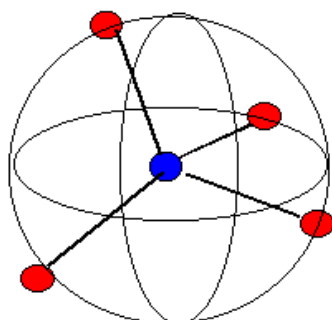
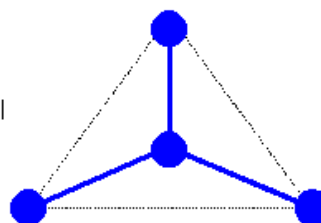
Selon la théorie de la VSEPR, les principaux édifices moléculaires sont les suivants :





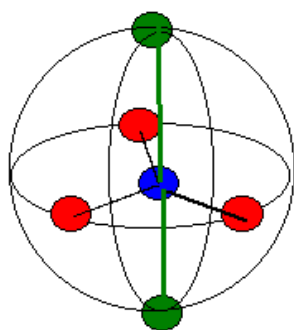
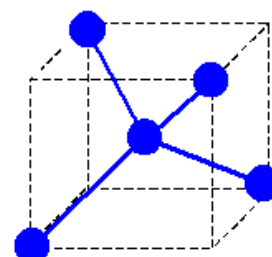
3 doublets

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



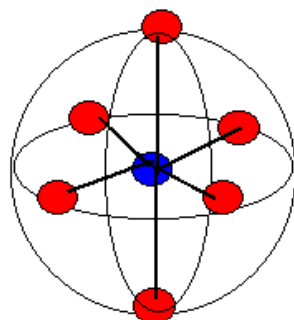
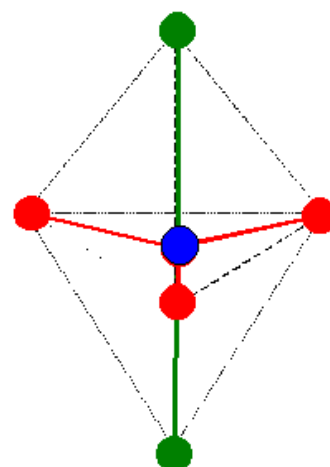
4 doublets

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



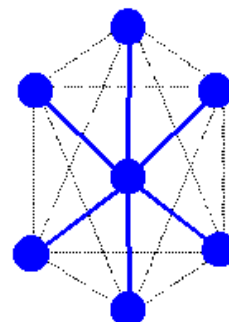
5 doublets

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

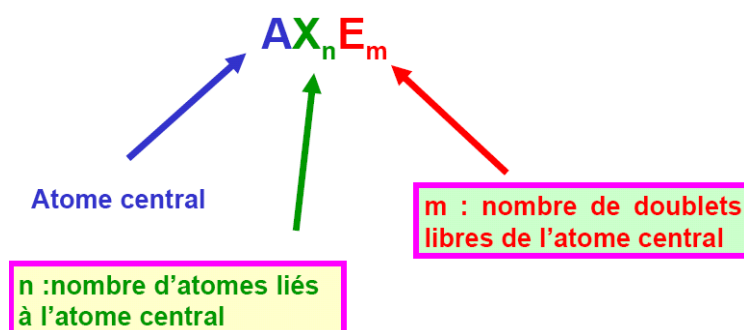


Détermination de la géométrie moléculaire :

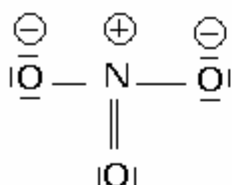
On notera l'atome central de la molécule étudiée **A** :

- Les doublets liants (les paires d'électrons liant l'atome central **A** aux autres atomes de la molécule) seront notés **X**. Le nombre de doublets liants sera noté **n**.
- Les doublets non liants (les paires d'électrons appartenant à l'atome central **A** et n'étant pas impliqués dans des liaisons) seront notés **E**. Le nombre de doublets non liants sera noté **m**.

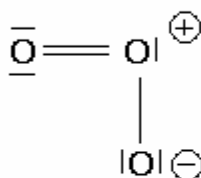
Les molécules simples, dont la géométrie est facilement définissable grâce à la méthode VSEPR sont donc de la forme : **AX_nE_m**



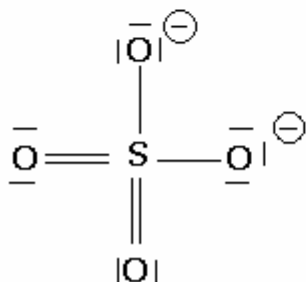
Cette écriture signifie que l'atome A est lié à n atomes X et possède m doublets d'électrons. C'est l'expression de AX_nE_m qui détermine la géométrie de la molécule et plus particulièrement la valeur de n + m :



Trois atomes liés à l'atome central : n=3
 Pas de doublets libres sur l'atome central : m = 0
Type moléculaire : AX₃E₀ ou plus simplement AX₃



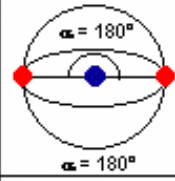
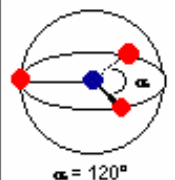
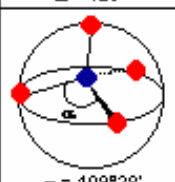
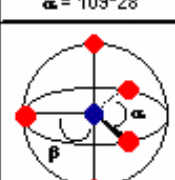
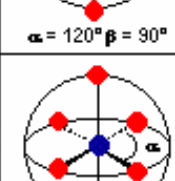
Deux atomes liés à l'atome central : n = 2
 Un doublet libre sur l'atome central : m = 1
Type moléculaire : AX₂E



Quatre atomes liés à l'atome central : n = 4
 Pas de doublets libres sur l'atome central : m = 0
Type moléculaire : AX₄E₀ ou plus simplement AX₄

- Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central. Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples.

Tableau récapitulatif

Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2$, CO_2 , HCN
	AX_3	3	3	Trigone plan	BF_3 , $AlCl_3$, NO_3^- , CO_3^{2-} , $COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	SO_2 , $SnCl_2$, NO_2^-
	AX_4	4	4	Tétraèdre	CH_4 , $SiCl_4$, NH_4^+ , PO_4^{3-}
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3 , H_3O^+ , PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O , H_2S , TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4$, SF_4 , TeF_4
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3 , ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6 , SeF_6 , TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5 , IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4 , ICl_4^-

Correspondance entre Hybridation et VSEPR

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	linéaire
AX_3	sp^2	trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre
AX_5	sp^3d	Bipyramide trigonale
AX_6	sp^3d^2	octaèdre

Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire

- Influence de la nature des doublets**

Les doublets libres (E) sont plus volumineux que les doublets liants (X).

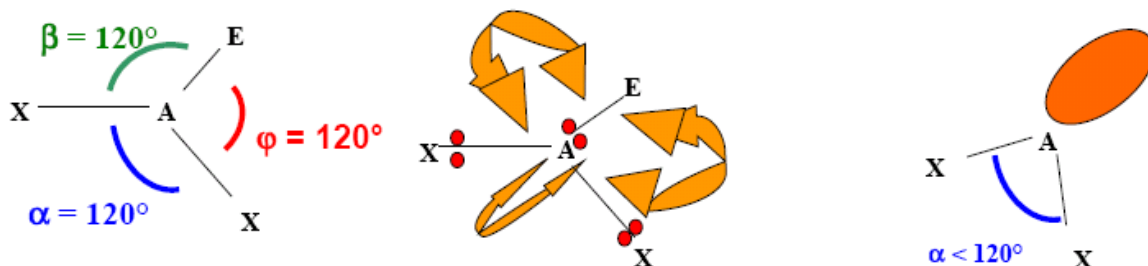
Les distances entre doublets non liants et doublets liants se classent ainsi :

Distance non liant / non liant < distance non liant / liant < distance liant / liant.

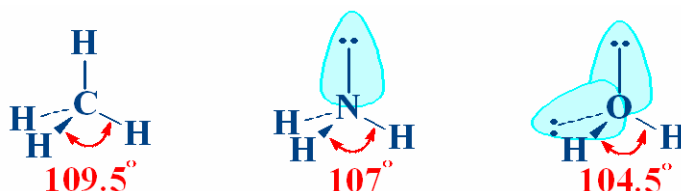
Les interactions répulsives entre doublets non liants et doublets liants varient en sens inverse de la distance :

Répulsion non liant / non liant > répulsion non liant / liant > répulsion liant / liant.

Ce qui se traduit par une modification des angles :

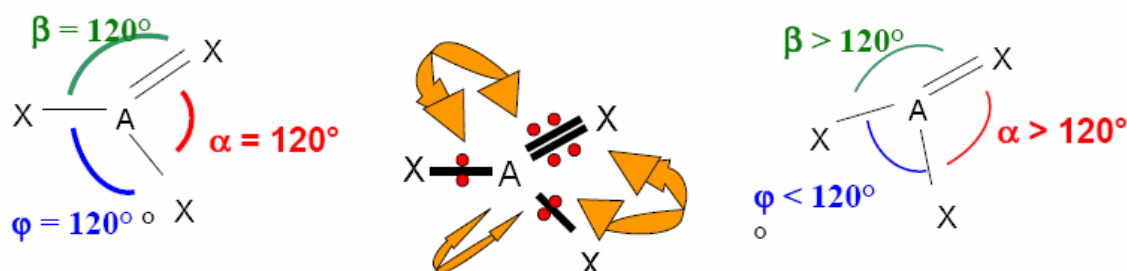


Un doublet non liant provoque l'ouverture des angles E-A-X et la fermeture des angles de liaison X-A-X.



- Influence des liaisons doubles :**

Les liaisons doubles correspondent à deux doublets soit 4 électrons. La charge étant plus importante, la répulsion sera plus élevée ; ce qui va modifier les angles de la figure de répulsion.

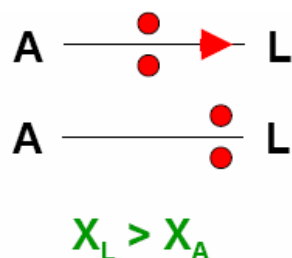


Remarque : les triples liaisons impliquent une géométrie linéaire et n'influencent donc pas les angles.

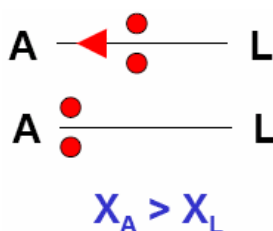
• **Influence de la nature des atomes latéraux :**

La nature des atomes latéraux va, elle aussi, influencer sur la géométrie moléculaire.

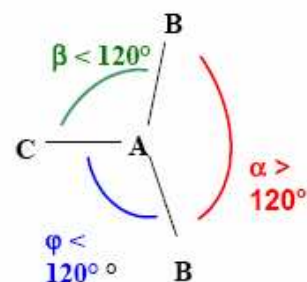
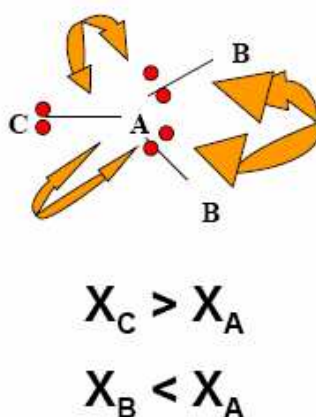
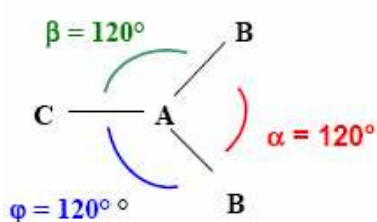
- Si ces atomes sont plus électronégatifs que l'atome central, les doublets de liaisons se rapprocheront d'eux.



- Inversement, ils se rapprocheront de l'atome central si celui-ci est le plus électronégatif.



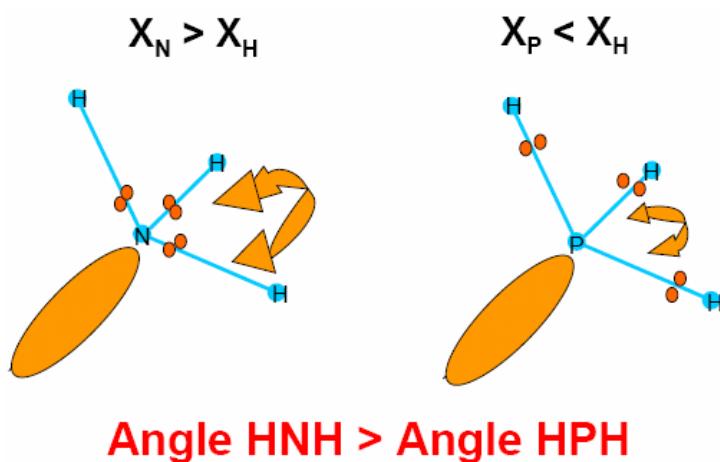
Les distances étant modifiées, la répulsion le sera également et par conséquent, la géométrie de la molécule sera modifiée.



• **Influence de l'atome central :**

Pour des molécules ne différant que par la nature de l'atome central, on observe également des variations d'angles. Ces variations sont dues à la différence d'électronégativité entre l'atome central et les atomes latéraux.

Si on compare les molécules NH_3 et PH_3 , on remarque que les doublets sont près de N dans NH_3 et à l'inverse, près de H dans PH_3 . Les répulsions seront donc plus fortes dans NH_3 et l'angle HNH sera plus grand que l'angle HPH.



Références

- <http://www2.univ-reunion.fr/~briere>
- <http://biomimetic.crihan.fr/orga1/ORG1A.ppt>