

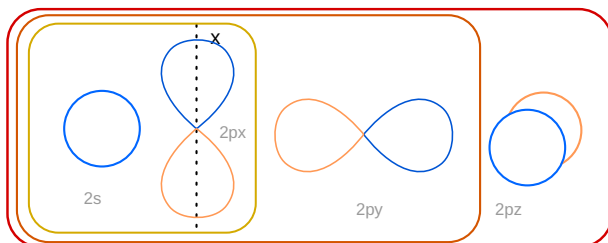
Chapitre

Orbitales Atomiques hybridées et moléculaires

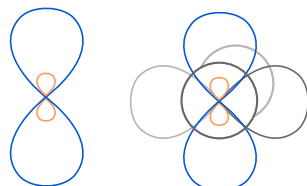
4.1 Hybridation d'OA et liaison

4.1.1 Hybridation

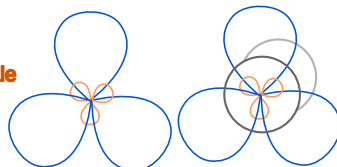
Pour représenter les géométrie, on fait des combinaisons linéaires des OA. Les OA issues de ces dernières sont dites hybridées. Le nombre d'OA dans la combinaison dépend de la géométrie que l'on veut obtenir.



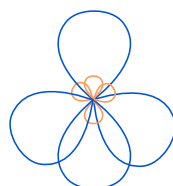
Géométrie linéaire
sp



Géométrie trigonale
sp²



Géométrie tétraédrique
sp³



4.1.2 Liaisons

On distingue 2 types de liaison :

- Liaison σ : Interaction entre 2 OA avec une symétrie de révolution le long de l'axe de la liaison ⁱ.
- Liaison π : Interaction entre 2 OA présentant un plan d'antisymétrie contenant l'axe de la liaison ⁱ. Elles sont d'une énergie plus faible que les liaisons σ mais peuvent se délocaliser. ^x

ⁱ Info

L'OA ne change pas tout autour de l'axe

ⁱ Info

Il s'agit d'un plan de symétrie mais avec un changement de signe des OA par la symétrie

^x Difficulté

Ce sont les seules à pouvoir le faire. Les liaisons σ ne le font pas ou extrêmement rarement.



Lien avec le type de liaison et l'hybridation

Les orbitales hybridées produisent des liaisons σ et celles non hybridées des liaisons π .

Dans les molécules, les liaisons doubles sont constituées d'une liaison σ et d'une π . Les triples sont constituées d'une liaison σ et de deux π .

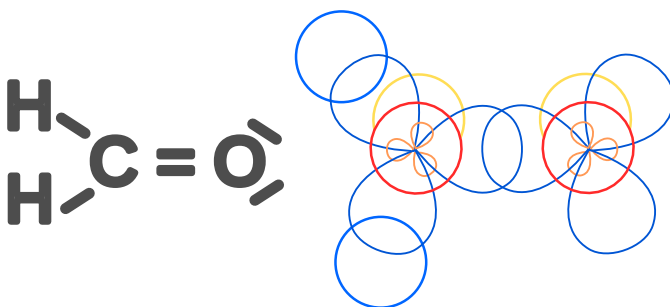
4.1.3 Représentation

Une fois le schéma de Lewis effectué puis la représentation VSEPR, on détermine la figure de répulsion des atomes afin de déterminer le type d'hybridation des OA. Enfin, remplace dans le schéma VSEPR les atomes par leur OA.



Géométrie

Pour déterminer le type d'hybridation, il faut prendre en compte la figure de répulsion de l'atome et non sa géométrie ou formule VSEPR. Par exemple, pour une formule AX_2E , on prend la figure AX_3 , donc une géométrie trigonale, et non coudée.

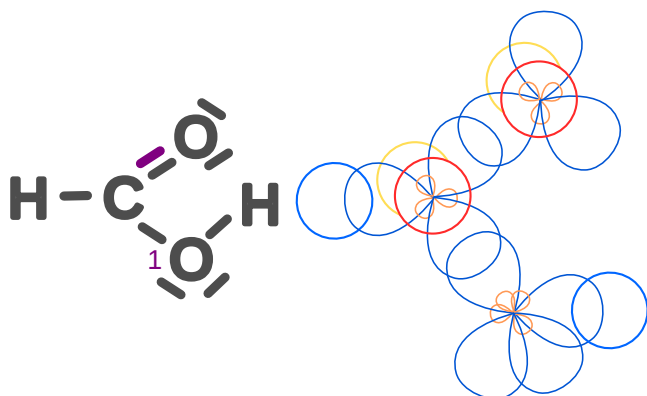


Ici, les OA bleues forment le système σ et celles en rouge le système π .

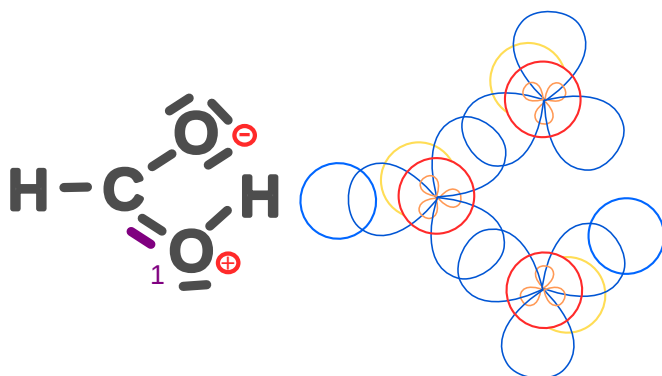
4.1.4 Exceptions

Parfois les hybridations choisies ne sont pas compatibles avec d'autres formes mésomère "secondaires" de la molécules. Il faut alors souvent baisser le niveau d'hybridation pour ajouter une OA non hybridée et ainsi créer une liaison π , seule à pouvoir être délocalisée.

On peut représenter les OA de la molécule d'HCOOH :



Cependant, une forme mésomère existe. Il y a donc délocalisation de la liaison violette. Or, sur le schéma précédent, l'Oxygène 1 n'a pas d'OA non hybridée pouvant réaliser une liaison π . Il faut donc baisser le degré d'hybridation ψ pour cet atome, comme sur le schéma ci-dessous, qui est la bonne représentation, respectant les 2 formes mésomères :



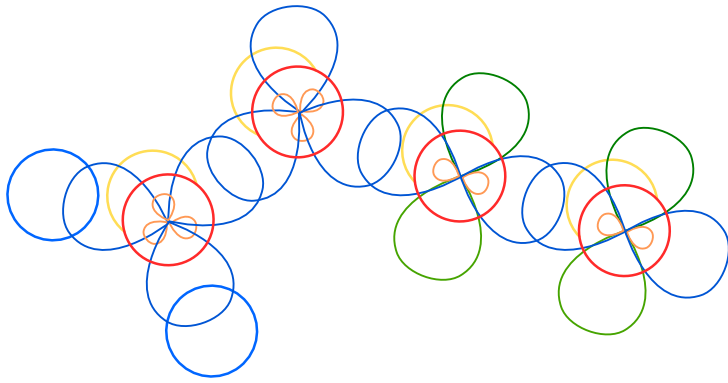
Astuce

Souvent, il faudra simplement passer de sp^3 à sp^2 .

4.1.5 Remarques

Hybridation

Seuls les électrons π dans le même plan peuvent se délocaliser. Dans l'exemple ci-dessous, seuls les électrons des OA rouges peuvent se délocaliser car dans le même plan. Les vertes sont dans leur propre plan et n'ont pas de possibilité de délocalisation.



Pour compter le nombre d'électrons participant au système π dans le cas d'une délocalisation, il faut compter le nombre de Doublets qui se déplacent pour former les formes mésomères et diviser par 2. ✗

Hybride de résonance

L'hybride de résonance d'une molécule est le mélange entre les formes mésomères où toutes les doubles liaisons possibles des 2 formes sont représentées avec des pointillés.

Forme mésomère

Dans la plupart des cas, pour qu'une forme mésomère soit prise en compte, il faut que les atomes mis en jeu respectent quand même la règle de l'octet. ✓

✗ Difficulté

Il se peut qu'il y ait plus d'électrons que d'OA non hybridées, car une OA peut décrire 2 électrons. C'est le cas pour un DNL participant au système : il sera décrit par une seule OA non hybridée mais comptera pour 2 électrons.

✓ Exemple

Cependant, il peut arriver que des formes issues d'une délocalisation π ne respectent pas les règles.

4.2 Orbitales moléculaires

4.2.1 Approximations

Approximation orbitale

Cette première approximation est utilisée en raison de l'impossibilité qu'il y a à trouver une solution analytique exacte pour la fonction d'onde dès que le système étudié possède plus d'un électron. Une solution est donc d'écrire la fonction d'onde polyélectronique dépendant des coordonnées de n électrons comme le produit de fonctions monoélectroniques dépendant des coordonnées d'un seul électron :

$$\theta_{el} = \varphi_1(e_1)\varphi_2(e_2)\dots\varphi_n(e_n) \quad (4.1)$$



OM

Ces fonctions φ_i sont appelées Orbitales Moléculaires du système considéré.

Théorie LCAO

Reste encore à choisir la forme pour chaque OM. La solution la plus simple est d'écrire chaque OM comme une combinaison linéaire des OA des atomes constituant les atomes. On obtient, avec c les coefficients et χ les OA \times :

$$\varphi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j \quad (4.2)$$

\times Difficulté

Les orbitales décrivant les électrons de cœur ne sont pas prises en compte

4.2.2 Recouvrement

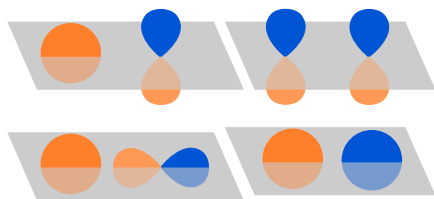
Le recouvrement désigne la surface dans laquelle les 2 OA générées à partir de la combinaison interagissent. Le plus important est de déterminer s'il est nul ou non.



Théorème 2.1 : Recouvrement

2 OA avec des symétries différentes par rapport à un plan ont des recouvrement nuls

Pour déterminer le signe du recouvrement, on fait le produit des cotés des OA les plus proches du centre.



Sur l'exemple, la première a un recouvrement nul, la deuxième et troisième un positif et la dernière un négatif.

4.2.3 Types d'OM

La combinaison génère presque toujours i :

- Une OM liante
- Une OM anti-liante

i Info

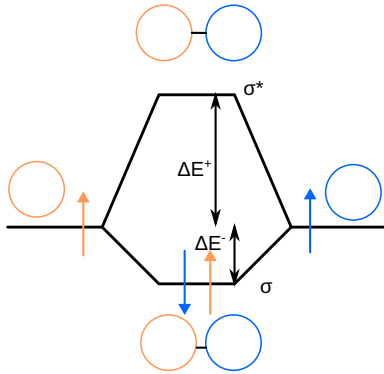
Sauf si les 2 OA ont un recouvrement nul. Dans ce cas l'OM est les 2 OA de départ

Cela dépend du signe de recouvrement (les OA sont définies au signe

près). C'est un choix que l'on fait selon le signe de départ. On a toujours une liante et une non liante cependant.

4.2.4 Construction du DOM

On place toujours l'OM anti-liante en haut car c'est la plus haute en énergie. Pour l'indiquer, on note σ^* . On peut mettre des pointillés si les OA sont très éloignées en énergie des OM. De plus, on indique où se trouve les électrons.



4.2.5 Ordre de liaison

$$p = \frac{Nb(eLiant) - Nb(eAntiLiant)}{2}$$

Pour le DOM précédant :

$$p = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Quand l'ordre de liaison correspond à ce qu'on a sur un schéma de Lewis, cela signifie que Lewis fonctionne bien pour cette molécule.

4.2.6 Force d'interaction

Elle dépend de la surface de contact et de la différence d'énergie : $\Delta E^+ = \frac{S^2}{E_1 - E_2}$. Si le rapport est supérieur à 15eV, on néglige l'interaction entre les 2 OA.

4.2.7 Liaison ionique

Lorsque la différence de niveaux d'énergie entre orbitales atomiques de deux atomes est suffisamment élevée, les orbitales de l'un des atomes contribuent presque entièrement aux OM liantes, et les orbitales de l'autre atome contribuent presque entièrement aux OM anti-liantes. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons sont transférés d'un atome à l'autre, ce qui donne une liaison ionique.