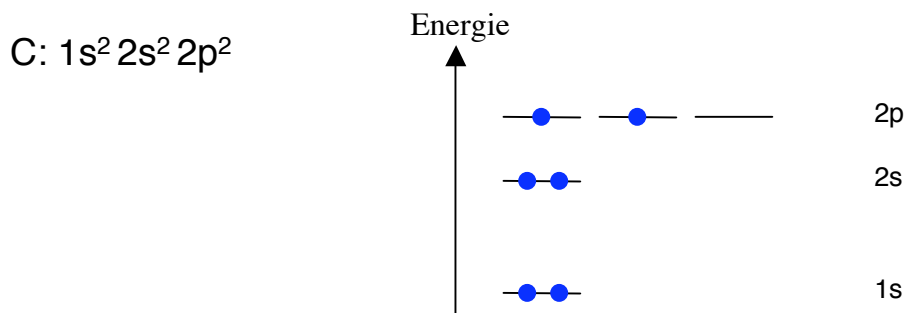


Hybridation des orbitales

1. L'atome de carbone sp^3



(les électrons 1s n'interviennent pas dans la liaison -> énergie beaucoup plus faible)

→ cette répartition:

- donne une idée fautive de la liaison dans les complexes carbonés
- laisse penser que le carbone ne devrait former que:
 - 2 liaisons (pour compléter les orbitales 2p partiellement occupées)
 - 3 liaisons (si un autre atome, donneur d'électrons et susceptible de remplir la 3^{ème} orbitale 2p, était présent)

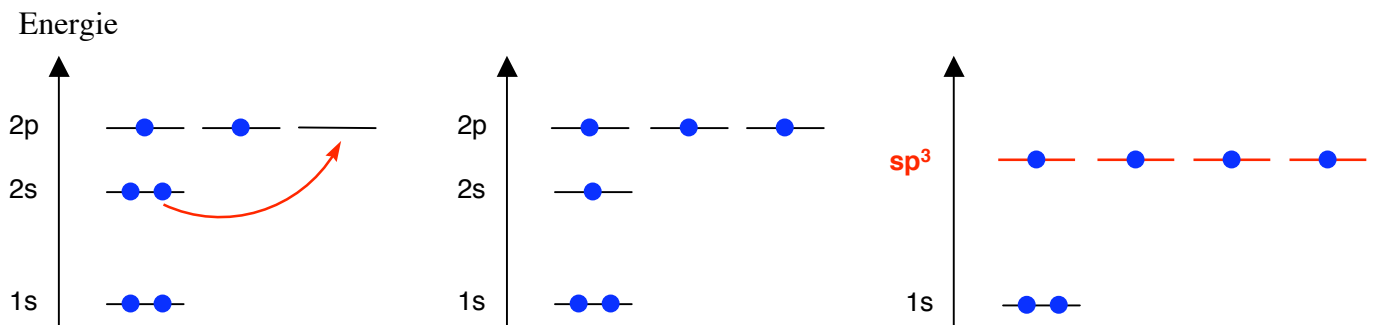
→ on sait que le carbone a le plus souvent 4 liaisons et que ces liaisons peuvent être identiques (CCl_4 , CH_4).

Solution possible

■ l'un des électrons 2s est « promu » dans l'orbitale 2p vide
(l'énergie nécessaire est compensée par l'absence de répulsion
entre 2 électrons de la même orbitale)

■ on a 4 orbitales à moitié remplies mais pas de mêmes énergies
(or cela doit être le cas puisque 4 liaisons identiques dans CH_4)

➔ on va combiner les 4 orbitales 2s et 2p de manière à former 4 orbitales hybrides sp^3
(sp^3 = combinaison d'une orbitale s et de 3 orbitales p)



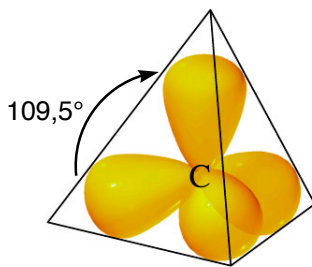
Les 4 orbitales sp^3 sont dégénérées: elles ont la même énergie.

Caractérisation des orbitales hybrides sp^3

- d'un point de vue énergétique, $2s < sp^3 < 2p$ (légèrement)
- leurs formes rappellent celles des orbitales 2p mais:
 - absence de symétrie de l'axe
 - on a plus de chance de trouver l'électron à une distance plus grande du noyau dans l'une des deux directions.



- les 4 orbitales hybrides sp^3 sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier:



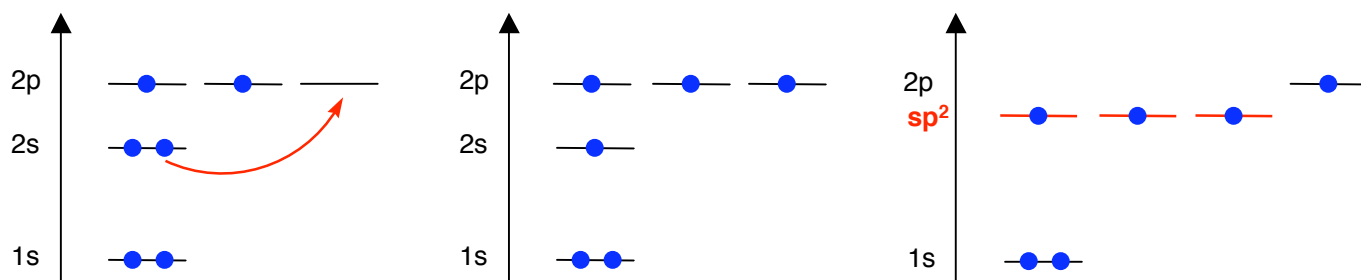
chaque orbitale est la plus éloignée possible des 3 autres, ce qui minimise la répulsion entre elles lorsqu'elles sont occupées par des électrons.

2. L'atome de carbone sp^2

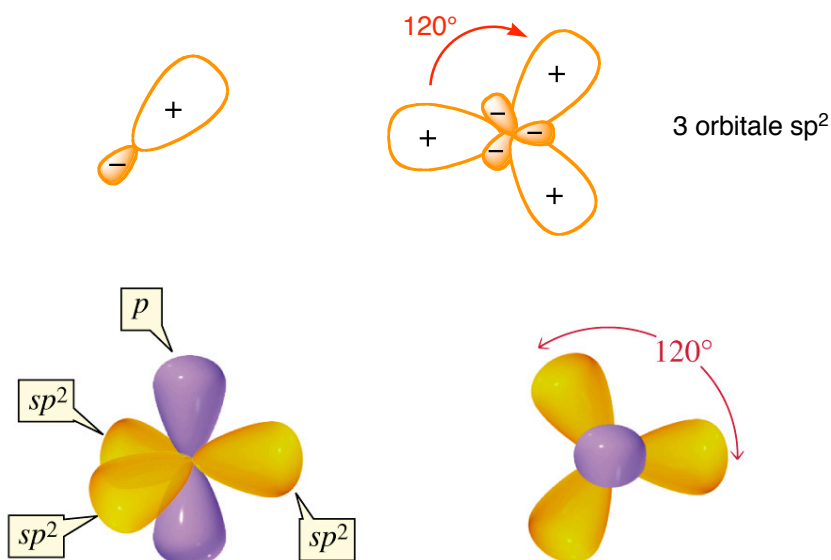
→ ce qu'il faut faire des orbitales du carbone pour constituer un système trigonal
(lorsque C est lié à 3 substituants)

→ formation de 3 orbitales hybrides sp^2

Energie



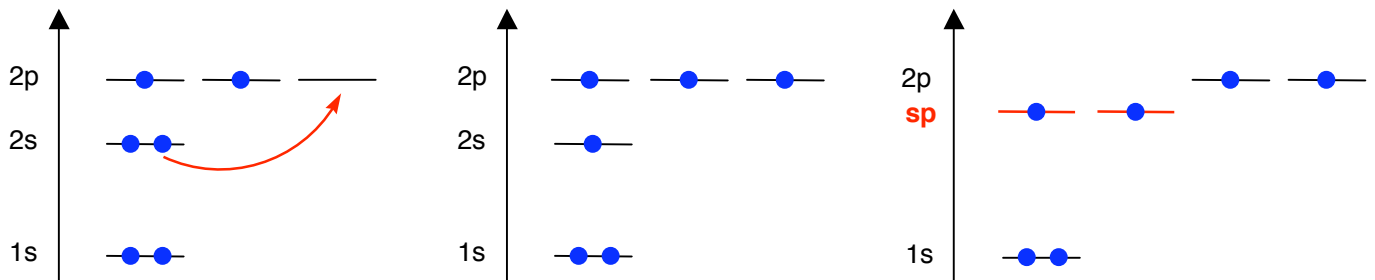
- promotion d'un électron dans une orbitale 2p
- combinaison de l'orbitale 2s avec 2 orbitales 2p pour former 3 orbitales hybrides sp^2 équivalentes:
 - les orbitales hybrides sp^2 sont situées dans un plan
 - elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral (angle de 120° entre chaque lobe)
 - l'électron restant occupe l'orbitale 2p restante dont l'axe est perpendiculaire au plan formé par les 3 orbitales sp^2 .



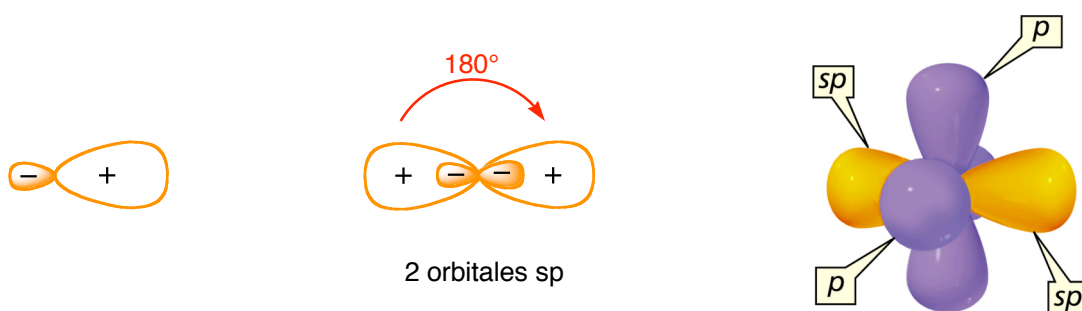
3. L'atome de carbone *sp*

- ➔ on essaye de trouver une combinaison qui permette d'obtenir autour de l'atome central deux liaisons équivalentes et pointant à 180° l'une de l'autre.
(cas d'une molécule linéaire et symétrique)

Energie



- promotion d'un électron dans une orbitale 2p
- combinaison de l'orbitale 2s avec une orbitale 2p pour former 2 orbitales hybrides *sp* équivalentes:
 - les orbitales *sp* sont coplanaires, situées à 180° l'une de l'autre
 - les 2 orbitales p restantes sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires au plan formé par les 2 orbitales *sp*.



4. Les orbitales hybrides peuvent faire intervenir les orbitales d

Exemples:

PCl_5 : bipyramide à base triangulaire

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

SF_6 : octaèdre

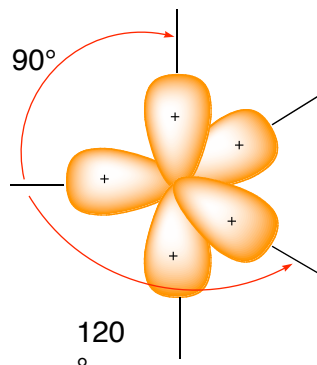
S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

- pour ces molécules, l'atome central a réalisé une extension de sa couche de valence;
- une façon de décrire les liaisons consiste à faire intervenir les orbitales d dans la construction d'orbitales hybride.

Orbitales hybrides sp^3d -> bipyramide à base triangulaire

→ combinaison d'une orbitale s, de 3 orbitales p et de 1 orbitale d:

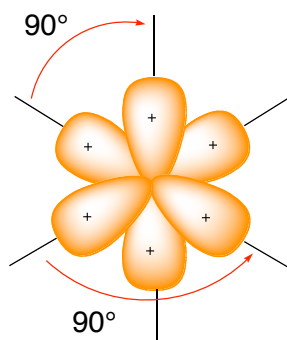
- 5 orbitales hybrides sp^3d
- ces orbitales ne sont pas équivalentes: - 3 orbitales équatoriales
- 2 orbitales axiales



Orbitales hybrides sp^3d^2 -> octaèdre

→ combinaison d'une orbitale s, de 3 orbitales p et de 2 orbitales d:

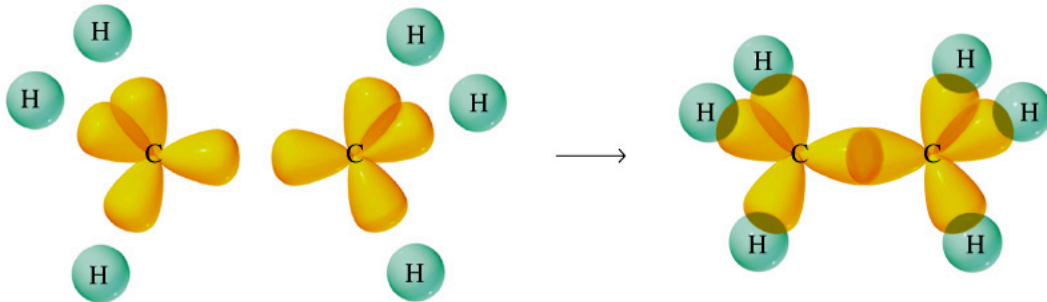
- 6 orbitales hybrides sp^3d^2 qui pointent vers les sommets d'un octaèdre
- ces orbitales sont équivalentes.



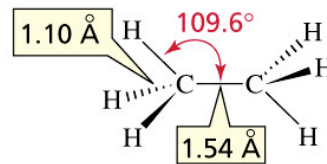
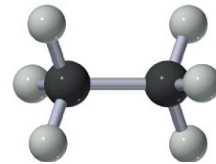
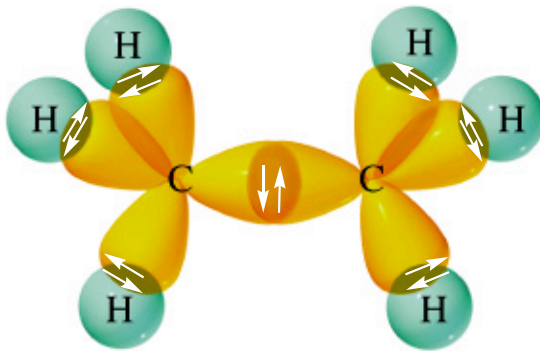
Liaisons simples et multiples

1. La liaison simple

Ethane: C_2H_6



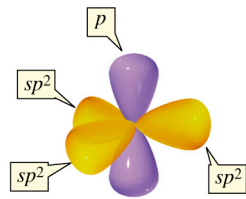
- la liaison C-C : formée par le recouvrement de deux orbitales sp^3
- les liaisons C-H : formées par le recouvrement d'une orbitale sp^3 et d'une orbitale s.



- le doublet électronique commun aux 2 atomes est localisé au voisinage immédiat de l'axe de liaison;
- son orbitale, qui résulte du recouvrement mutuel d'une des orbitales de chaque atome, a la forme d'un fuseau englobant les 2 noyaux et possède une symétrie de révolution.

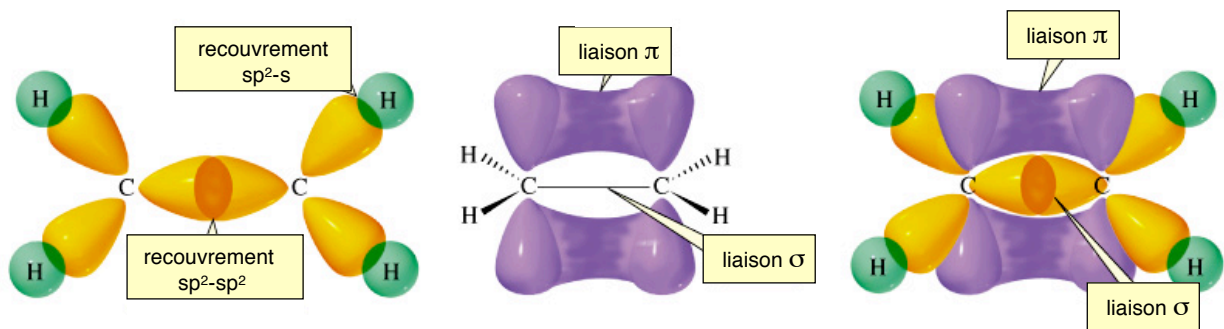
➔ orbitale σ et électrons σ

2. La liaison double

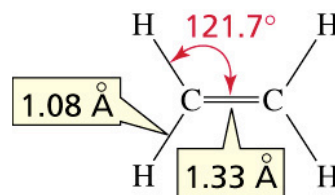
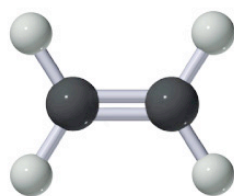


hybridation sp^2 : 3 orbitales sp^2 et une orbitale p

Ethylène: C_2H_4



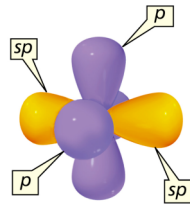
- les liaisons C-H : formées par le recouvrement des orbitales sp^2 des atomes de carbone et des orbitales s des atomes d'hydrogène;
- les atomes de carbone sont reliés par deux liaisons qui ne sont pas équivalentes:
 - une liaison C-C est formée par le recouvrement d'une orbitales sp^2 d'un C avec une orbitale sp^2 de l'autre C -> **liaison σ**
 - la 2^{nde} liaison C-C résulte du recouvrement des orbitales p non hybridées de chaque atome de carbone -> **liaison π**



La liaison double se compose d'une liaison σ , analogue à une liaison simple, et d'une liaison π perpendiculaire au plan contenant la liaison σ .

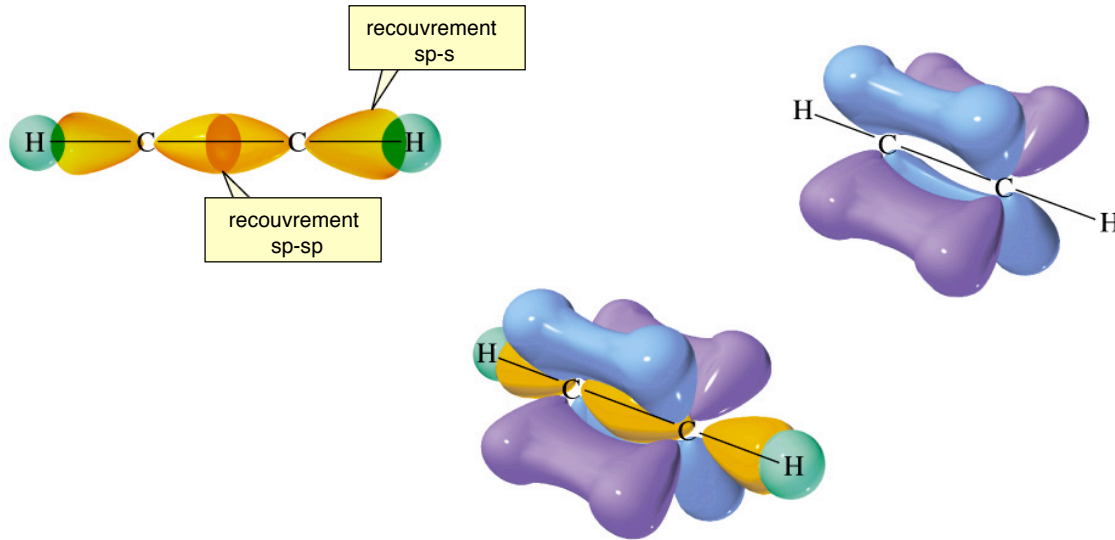
L'orbitale π empêche la rotation autour de la liaison σ .

3. La liaison triple



hybridation sp: 2 orbitales sp et 2 orbitales p

Acétylène: C₂H₂



- les liaisons C-H : formées par le recouvrement des orbitales sp des atomes de carbone et des orbitales s des atomes d'hydrogène;
- les atomes de carbone sont reliés par trois liaisons qui ne sont pas équivalentes:
 - une liaison C-C est formée par le recouvrement d'une orbitales sp d'un C avec une orbitale sp de l'autre C -> **liaison σ**
 - les deux autres liaisons résultent du recouvrement des orbitales p non hybridées de chaque atome de carbone -> **deux liaisons π**



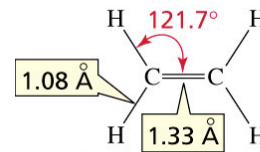
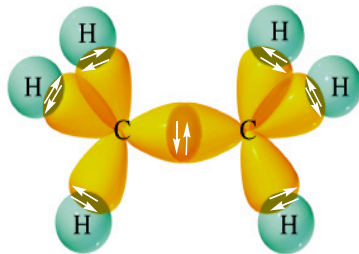
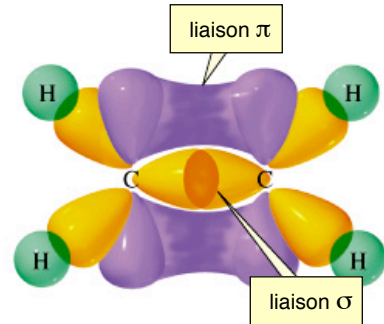
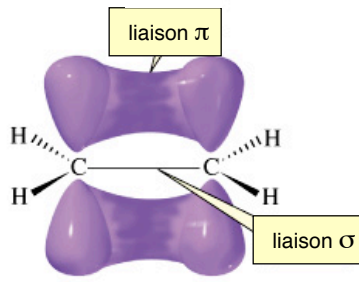
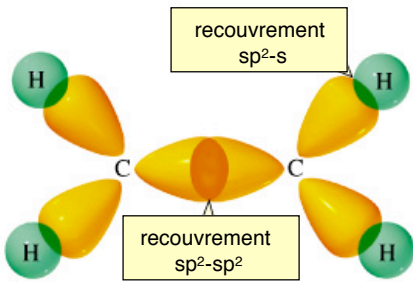
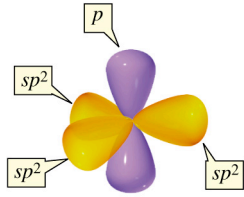
La liaison triple se compose d'une liaison σ , analogue à une liaison simple, et de deux liaisons π perpendiculaires entre elles.

Les orbitales π empêchent toute rotation autour de la liaison σ .

Cours V. Fritsch

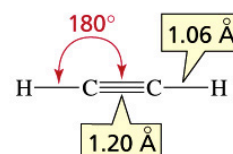
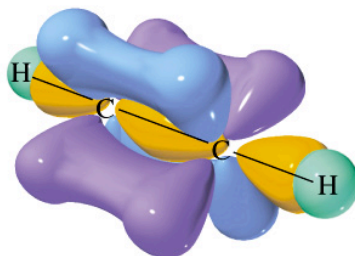
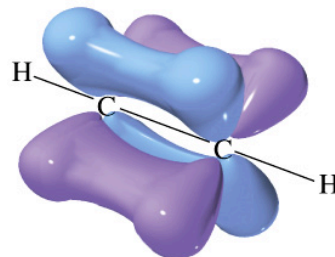
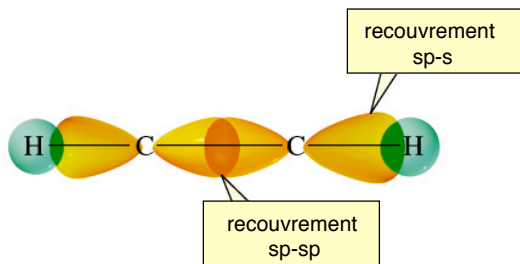
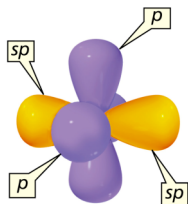
La liaison double

hybridation sp^2 : 3 orbitales sp^2 et une orbitale p



La liaison triple

hybridation sp : 2 orbitales sp et 2 orbitales p



Molécule	Hybridation de l'atome de carbone	Angle de liaison (°)	Longueur C-C (Å)	Energie liaison C-C (kcal.mol ⁻¹)	Longueur C-H (Å)	Energie liaison C-H (kcal.mol ⁻¹)
C₂H₆	sp ³	109,5	1.54	88	1.10	101
C₂H₄	sp ²	120	1.33	152	1.08	107
C₂H₂	sp	180	1.20	200	1.06	131

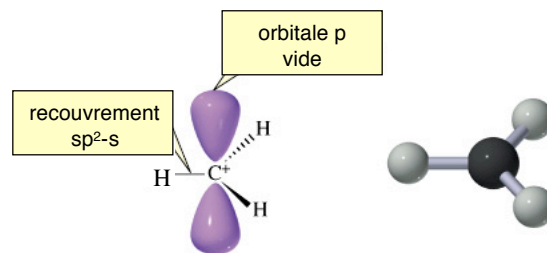
Une liaison C-C est d'autant plus courte et plus forte que le nombre de liaison entre les deux atomes de carbone augmente.

L'orbitale s est plus proche du noyau que l'orbitale sp³:

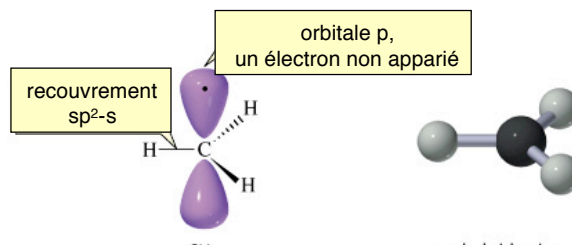
- ☺ les noyaux seront plus proches dans un recouvrement s-sp³ que dans un recouvrement sp³-sp³.
- ☺ la liaison C-H sera plus courte que la liaison C-C.

Carbone: cas particuliers

- Le cation méthyle CH_3^+ : C hybridé sp^2



- Le radical méthyle CH_3^\bullet : C hybridé sp^2



- L'anion méthyle CH_3^- : C hybridé sp^3

