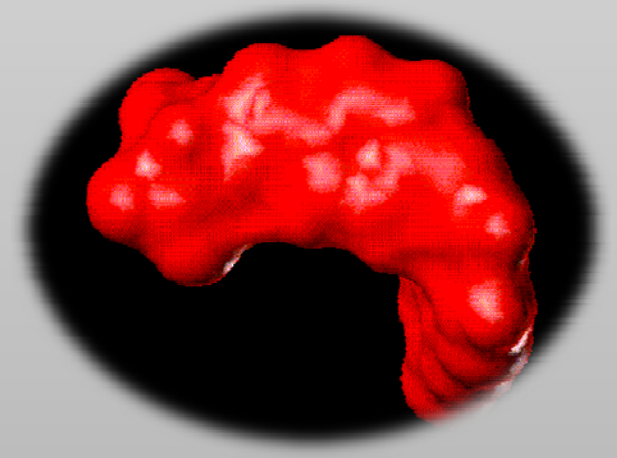
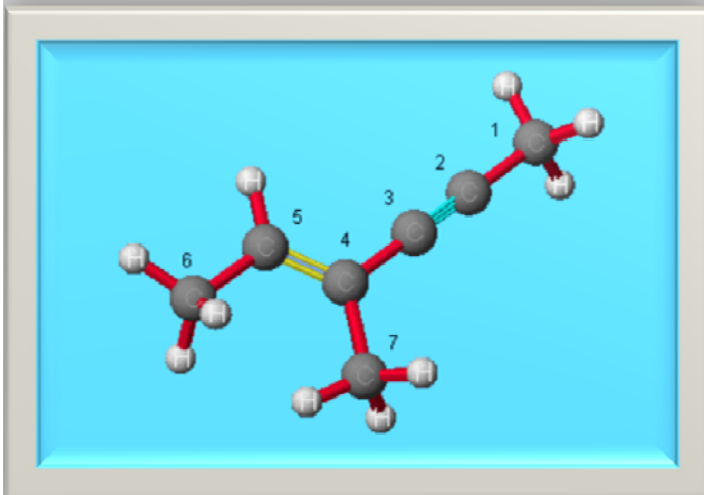


Géométrie des molécules

Disposition des liaisons



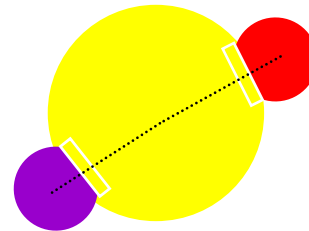
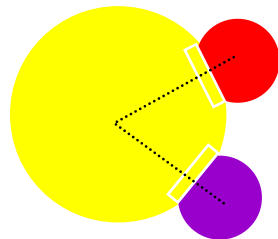
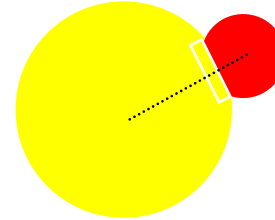
Géométrie des molécules

- Introduction
- Méthode géométrique : VSEPR
- Hybridation des orbitales
- Application au carbone
- Molécules conjuguées

Introduction

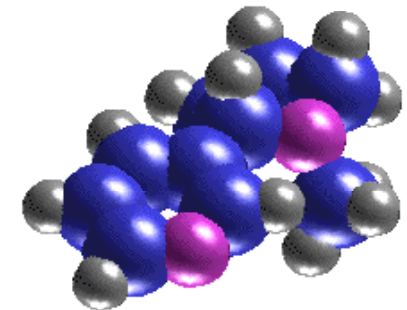
□ Considérons

- Une molécule diatomique
 - 1 seule possibilité
- Une molécule polyatomique
 - infinité de possibilités de disposer les atomes

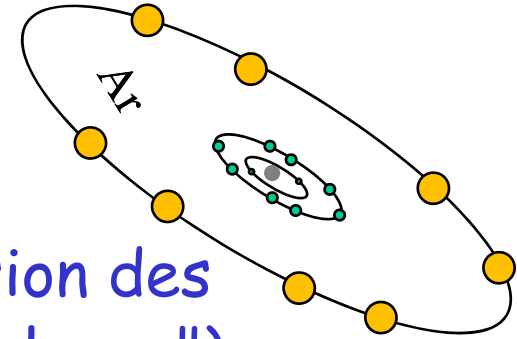
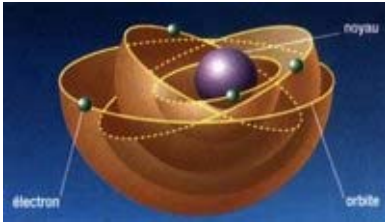


□ Réalité

- à partir de 3 atomes et 2 liaisons, molécules ont forme géométrique définie résultant des orientations des liaisons autour des atomes
- objet du cours : prévision a priori de la forme d'une molécule

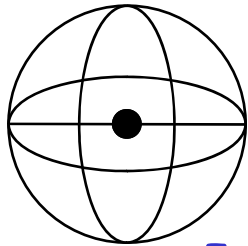


Répartition spatiale des doublets électroniques



□ Méthode utilisée : VSEPR ("répulsion des paires électroniques de la couche de valence")

- Hypothèse

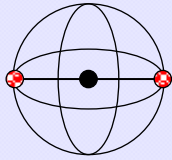

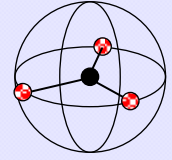
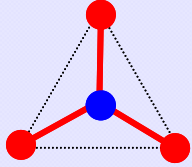
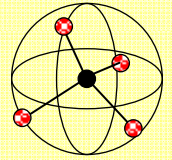
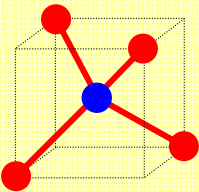
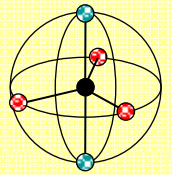
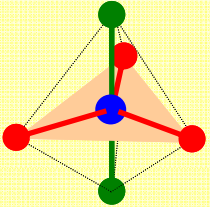
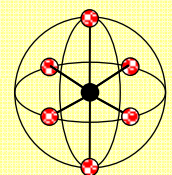
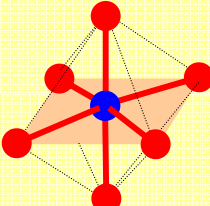


- symétrie globale atome sensiblement sphérique → doublets de la couche de valence (liants et libres) répartis à la surface d'une sphère

- Répartition

- ne se fait pas au hasard : doublets électroniques chargés - se repoussent et se placent de manière à être le plus éloignés les uns des autres.
- concerne doublets liants (liaisons) et non liants (libres)
- selon le nombre des doublets → différentes figures de répartition sont possibles.

suite

	Nombre de doublets	Figure de répulsion	Caractéristiques	
	2	Axe	angle de 180° sommets équivalents exemple : CO_2	
	3	Triangle	angles de 120° figure plane sommets équivalents exemple : BF_3	
	4	Tétraèdre	angles de $109^\circ 30'$ figure inscrite dans un cube sommets équivalents exemple : CH_4	
	5	Bi-pyramide	angles de 120° et de 90° sommets ne sont pas équivalents sommets "axiaux" sommets "équatoriaux" exemple : PCl_5	
	6	Octaèdre	angles de 90° sommets équivalents Exemple : SF_6	

2 doublets - linéaire

3 doublets - trigonal plan

4 doublets - tétraèdre

5 doublets - trigonal bipyramidal

6 doublets - octaèdre

Octaèdre

Trigonal bipyramidal



Trigonal plan

Tétraèdre

suite

□ Limites de l'approche géométrique

- méthode VSEPR

représentation satisfaisante au plan géométrique, mais

- ne résout pas la différence de comportement entre liaisons σ et π
- ne rend pas toujours compte de la réalité avec orbitales atomiques normales

- pour résoudre cette difficulté → orbitales hybrides et démarche suivante :

1. identification des orbitales atomiques intervenant dans les liaisons envisagées
2. détermination de la forme géométrique de la molécule par méthode V.S.E.P.R.
3. détermination mathématique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui → nouvelles orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule

(tour de "passe-passe" mathématique permettant d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides)

Hybridation des orbitales atomiques

□ Orbitales hybrides ou mixtes

ne sont pas de pures orbitales atomiques s ou p (ou d)
sont obtenues par combinaison pondérée entre orbitale s et p
(éventuellement d)

- Comment ?

- Activation atome : passage état fondamental → état activé
 - ne requiert pas une énergie importante
 - compensée par le fait que nouvelle répartition plus favorable, augmentant le nombre d'électrons célibataires
 - répartition stable prédisposant à la formation de liaisons par ces atomes
- Exemples : carbone, phosphore

		Etat fondamental	Etat excité
Carbone Z = 6	C ... 2s ² 2p ²	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ... 2s ¹ 2p ³ C*
Phosphore Z = 15	P ... 3s ² 3p ³	↑↓ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ... 3s ¹ 3p ³ 3d ¹ P*

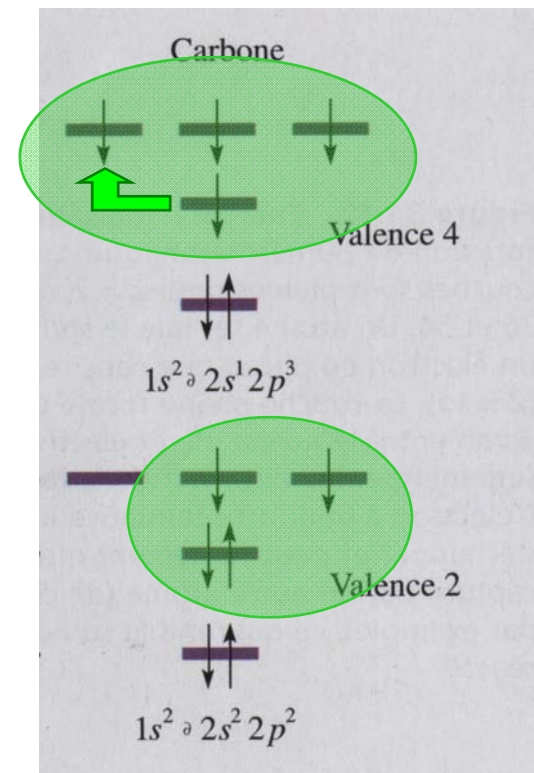
Exemple du carbone :

Les 4 électrons des niveaux d'énergie supérieurs peuvent s'arranger de 2 façons différentes.

Les 4 électrons forment 1 paire et il y a 2 électrons qui restent solitaires. Les électrons de la paire sont de spin opposé.

Un des 2 électrons de l'orbitale $2s^2$ peut facilement passer sur l'orbitale supérieure (il ne lui faut que 2eV d'énergie).

Le carbone peut donc aussi se présenter avec 4 électrons solitaires.



suite

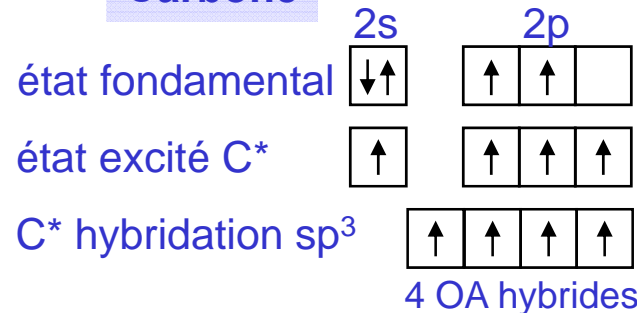
- Résultats : hybridation des orbitales

Afin de satisfaire à

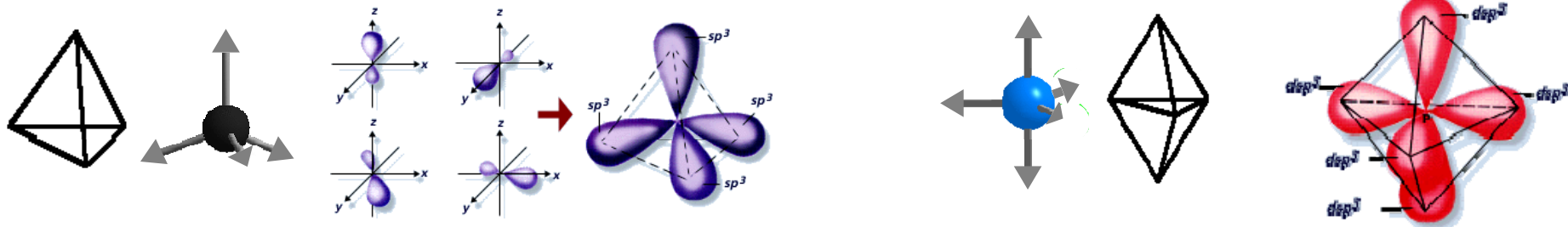
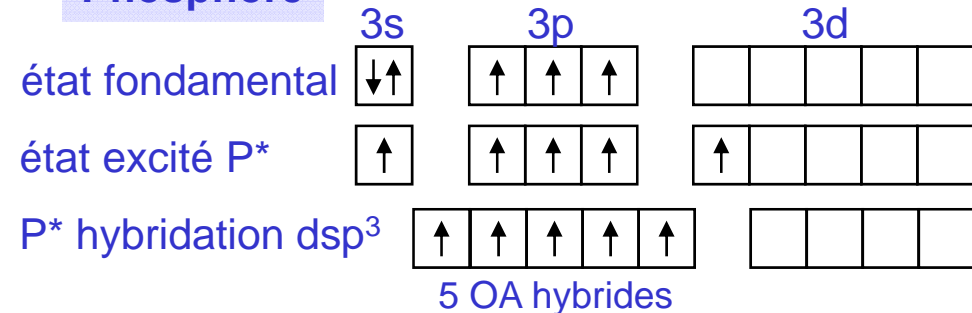
- nouvelle répartition des électrons
- contraintes géométriques de trajectoires des électrons

→ recombinaison des orbitales pour former des orbitales hybrides identiques entre elles et régulièrement réparties dans l'espace

Carbone



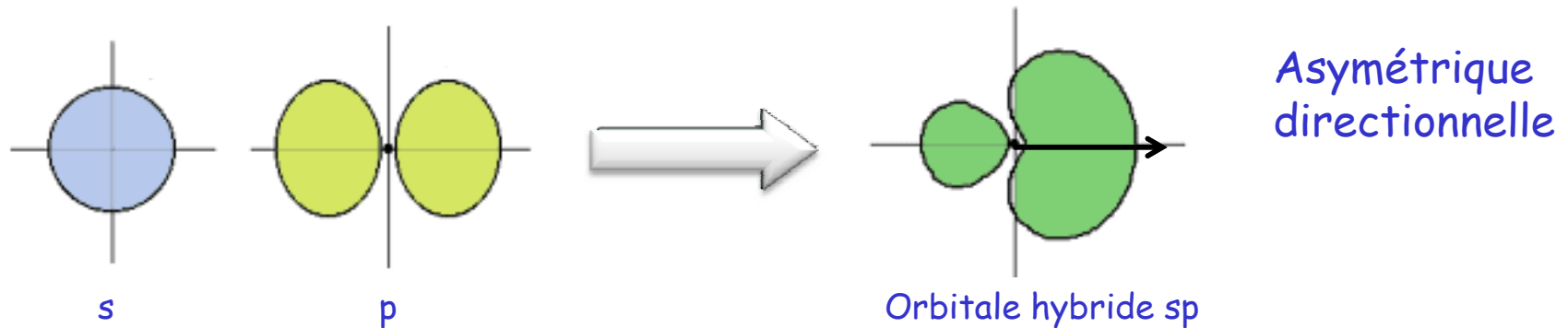
Phosphore



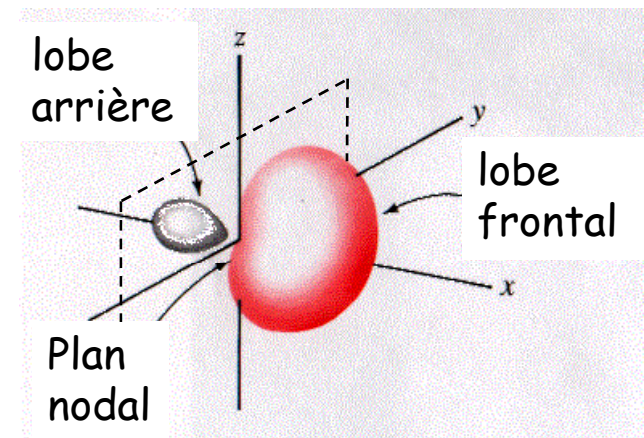
suite

□ Élément moteur → hybridation

orbitales hybrides permettent de former des liaisons chimiques plus fortes, en raison de la forme du nuage (densité de présence très importante dans une direction qui favorise le recouvrement)



Energie dépensée pour → hybridation
se trouve compensée par énergie
gagnée lors de l'établissement d'une
liaison plus forte
Lobe le plus important impliqué
dans les liaisons

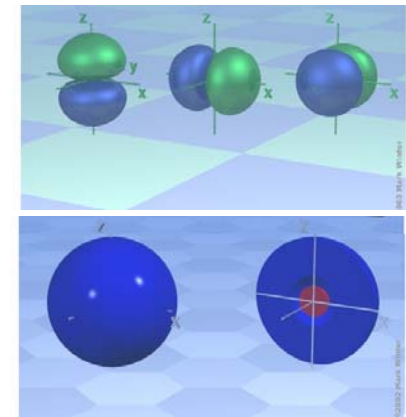
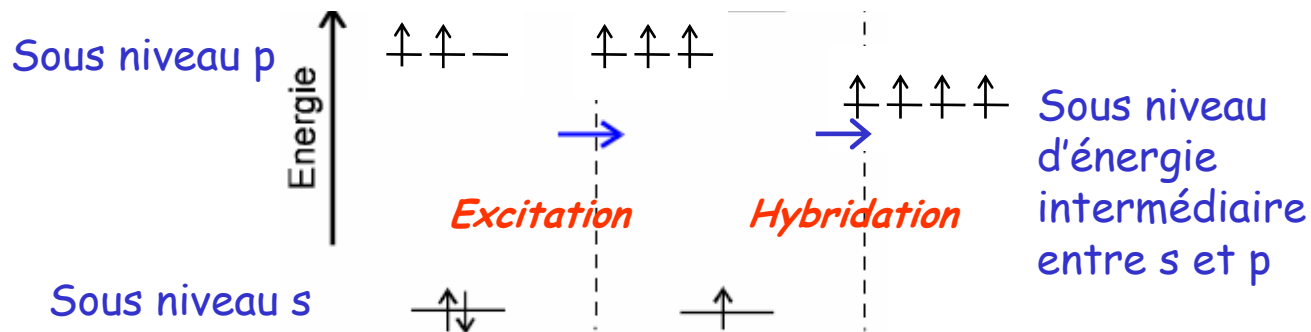


Application au carbone

		Etat fondamental			Etat excité							
Carbone	Z = 6	C ... 2s ² 2p ²	↑↓	↑	↑		↑	↑	↑	↑	... 2s ¹ 2p ³	C*

□ Modèle ondulatoire C : valence 4

- 3 liaisons orientées dans 3 directions mutuellement ⊥ (orbitales p)
- 1 orientée de manière indifférente (orbitale s)
- méthodes géométriques ne permettent pas de rendre compte de la réalité
- nécessité d'envisager une recombinaison des orbitales



- Comment envisager

- C avec 4 liaisons simples
- C porteur d'une double liaison
- C porteur d'une triple liaison



suite

□ Hybridation tétraédrique sp^3

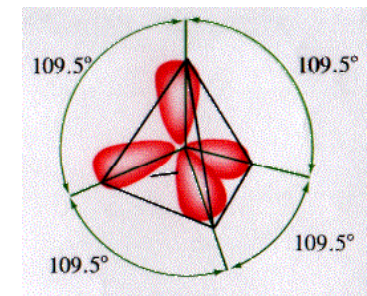
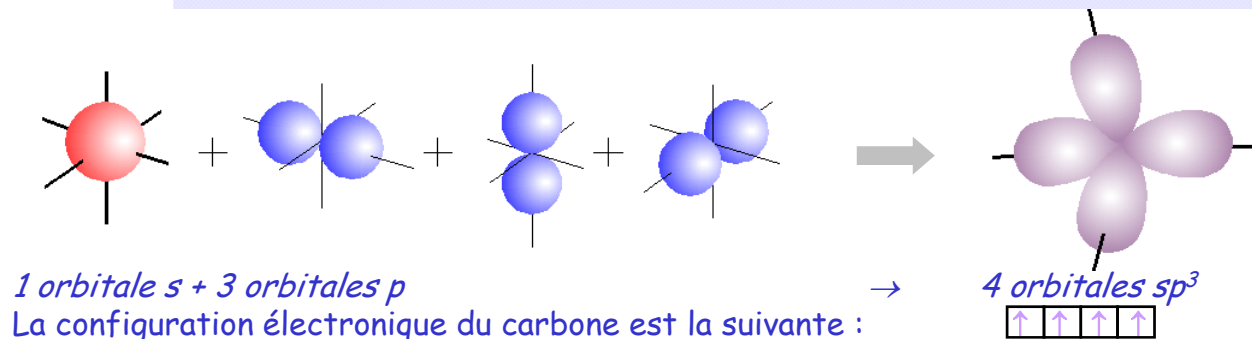
- 4 orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, se combinent entre elles \rightarrow 4 orbitales hybrides, de type sp^3

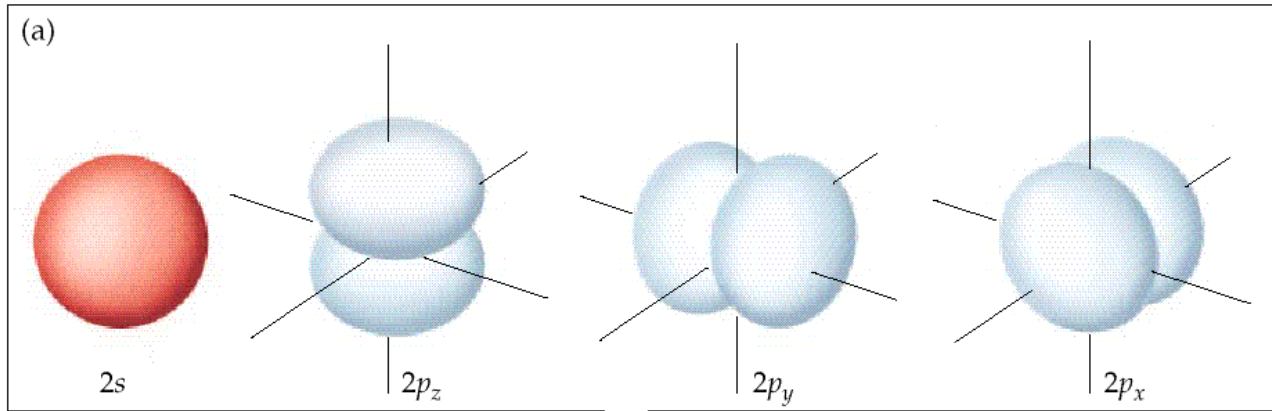
1 orbitale s + 3 orbitales p \rightarrow 4 orbitales hybrides sp^3

- Caractères

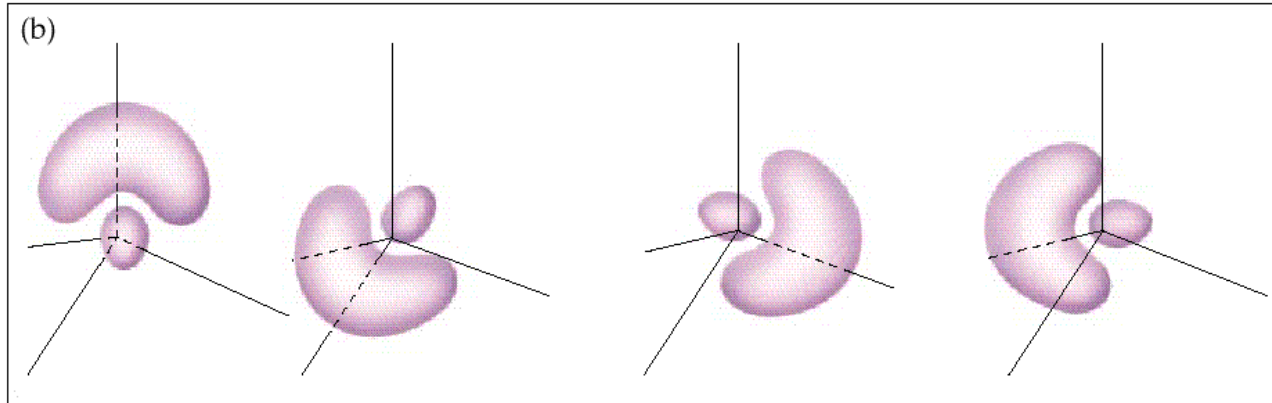
- orbitales hybrides de même forme et de même énergie
- axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier ayant l'atome de carbone pour centre
- angle entre les liaisons : $109^\circ 30'$
- 1 électron sur chaque orbitale \rightarrow 4 liaisons identiques σ

hybridation, désignée sous le nom d'hybridation tétraédrique ou tétragonale, notée par le symbole sp^3 , correspond à une structure géométrique de type tétraèdre

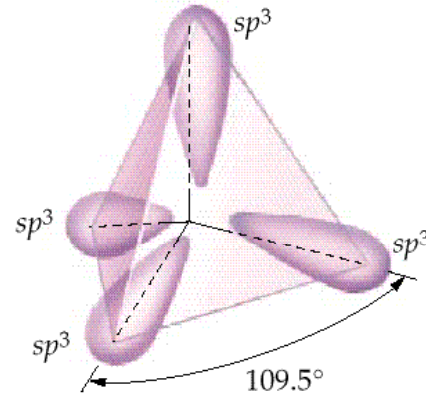




Hybridization



(c)



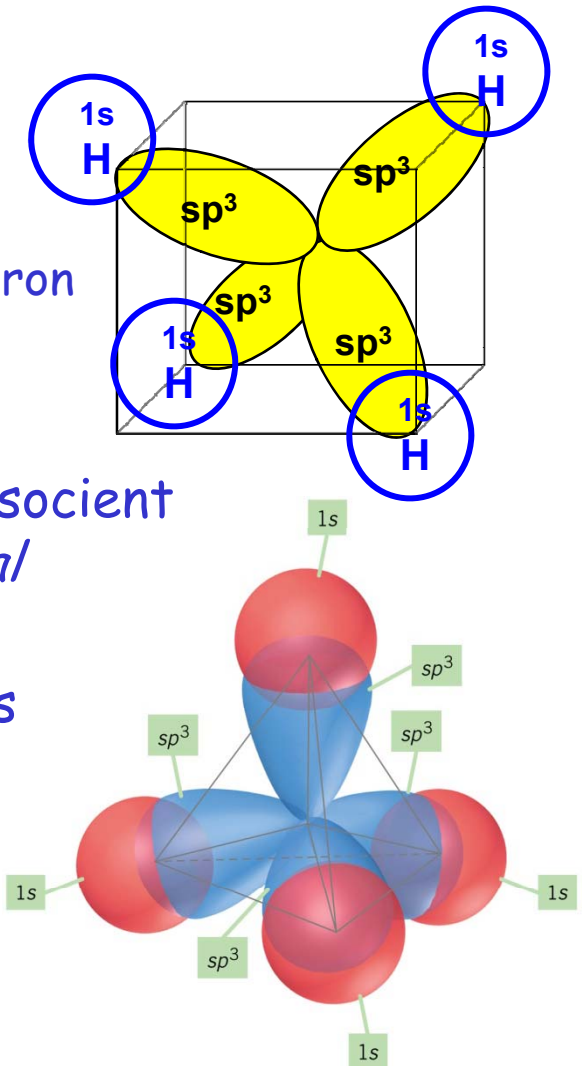
4 orbitales hybrides
identiques de
direction fixée :
sommets d'un
tétraèdre
(espace tridimensionnel)

suite

□ Liaison simple : méthane CH_4

4 liaisons σ identiques

- Carbone dans état d'hybridation sp^3
 - chaque orbitale hybride occupée par 1 électron
- Hydrogène
 - 1 électron s
- électrons s des 4 atomes d'hydrogène s'associent aux 4 électrons sp^3 par *recouvrement axial*
→ 4 orbitales moléculaires σ
- équivalence des 4 liaisons qui pointent vers sommets d'un tétraèdre régulier



suite

□ Hybridation trigonale sp^2

- seules 3 orbitales, l'orbitale 2s et deux orbitales 2p, se combinent entre elles et la 3^{ème} orbitale p reste inchangée

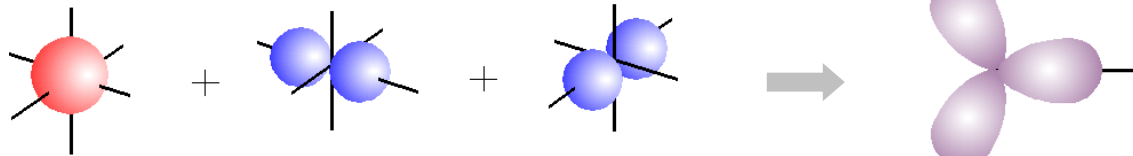
1 orbitale s + 2 orbitales p → 3 orbitales hybrides sp^2

→ on se trouve en présence de 3 orbitales sp^2 hybrides et d'une orbitale p pure réalisant une hybridation trigonale sp^2

- Caractères

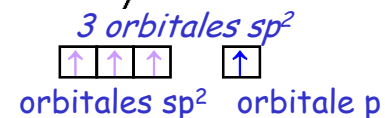
- structure géométrique plane
- angle de 120° entre axes des 3 orbitales hybrides
- orbitale p pure libre dont l'axe pointe \perp par rapport au plan défini par les 3 orbitales hybrides
- 3 liaisons identiques σ + 1 liaison avec orbitale p

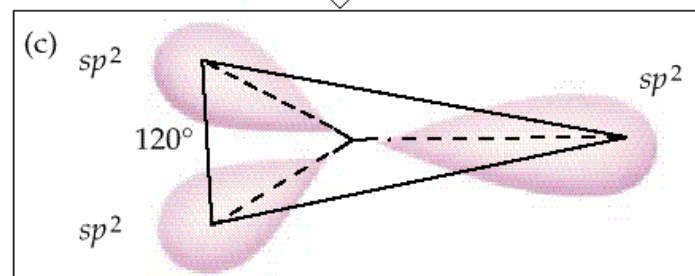
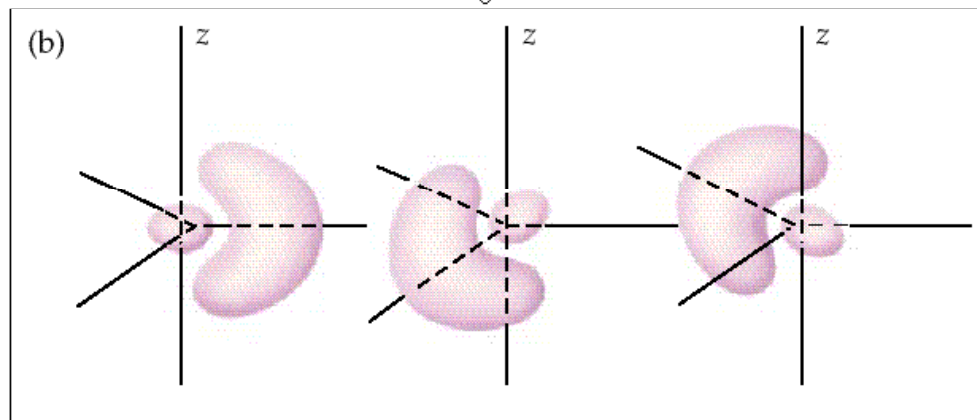
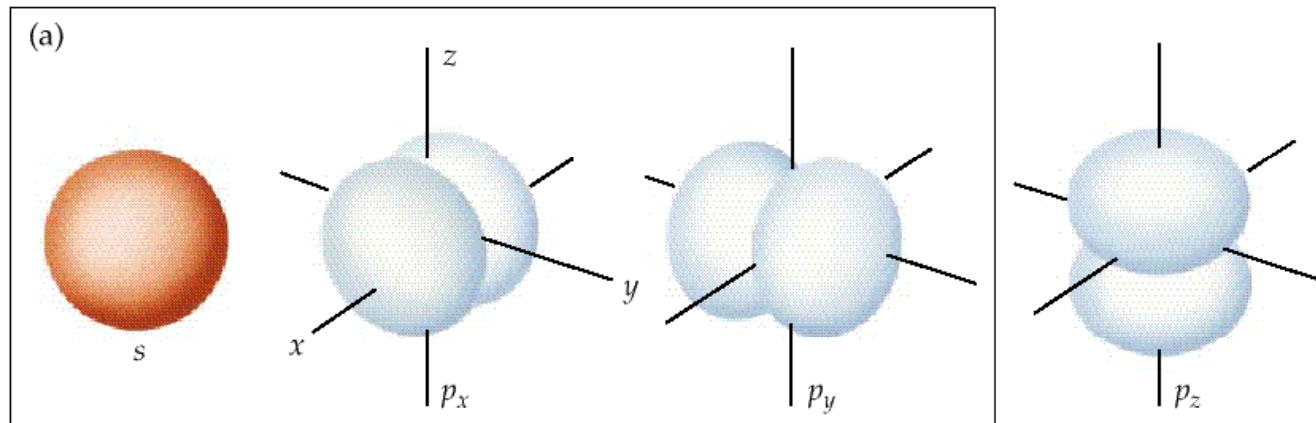
hybridation, désignée sous le nom d'hybridation trigonale, notée par le symbole sp^2 , correspond à une structure géométrique plane



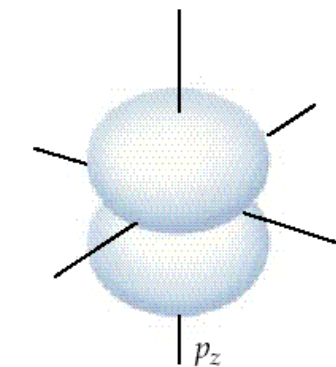
1 orbitale s + 2 orbitales p

La configuration électronique du carbone est la suivante :





3 orbitales hybrides identiques de direction fixée : sommets d'un triangle (espace bidimensionnel plan)



Atomic orbital unused in hybrid set

suite

□ Liaison double : éthylène C_2H_4 $H_2C=CH_2$

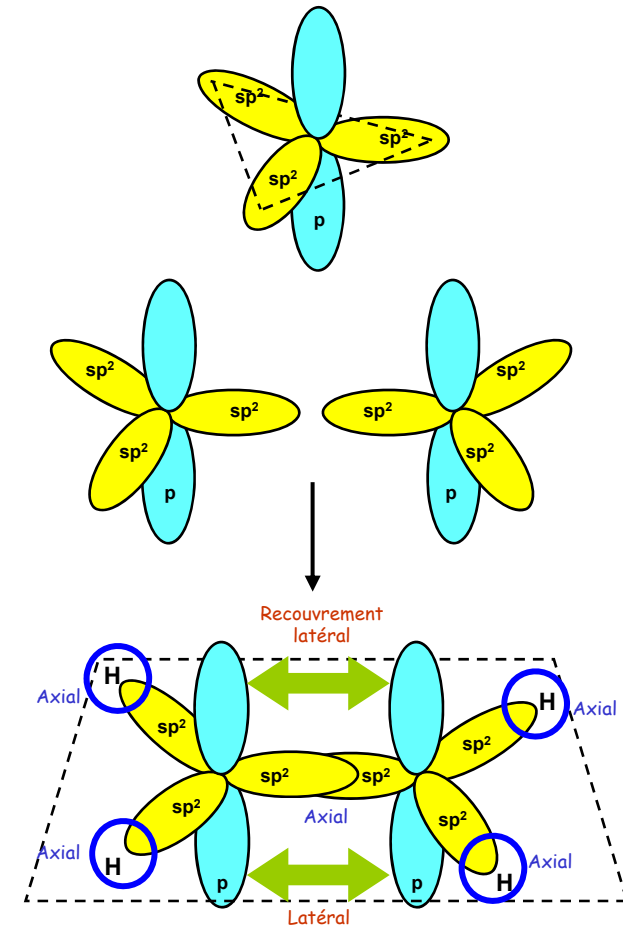
- liaison double constituée 1 liaison σ et 1 liaison π
- seul état sp^2 permet de construire une double liaison

- orbitales sp^2 orientées vers sommets d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de carbone.
- orbitale p pure \perp plan du triangle

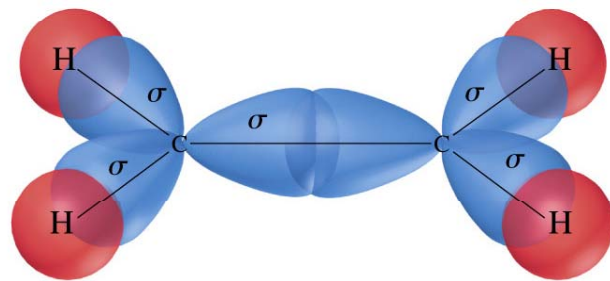
- liaison σ formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides sp^2
- orbitales p pures \rightarrow formation liaison π

- recouvrement latéral des orbitales p parallèles entre elles (ceci ne peut s'envisager que si les 6 orbitales sp^2 sont dans le même plan)

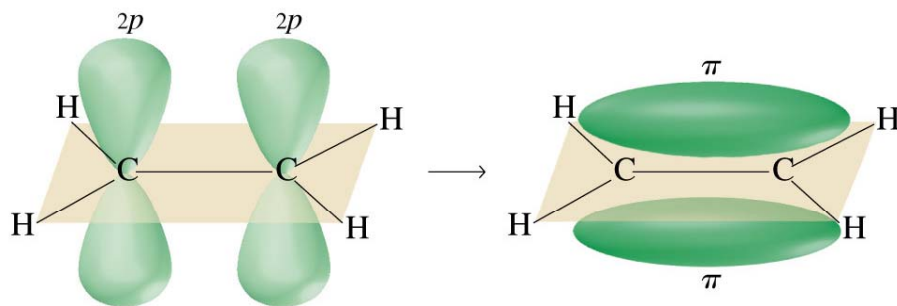
- Liaisons σ avec électrons 1s de hydrogène et électrons sp^2 des orbitales hybrides



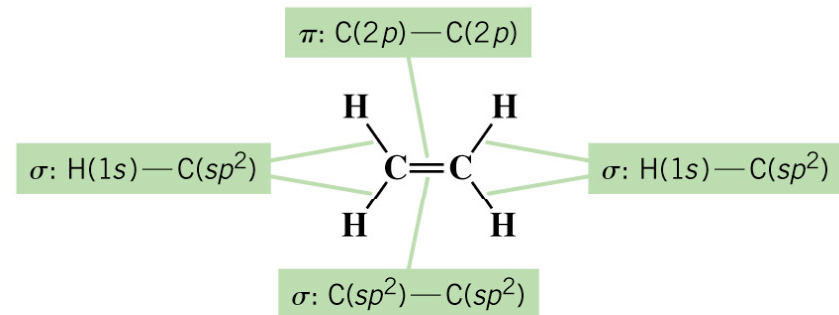
- → toutes les liaisons sont coplanaires donc molécule obligatoirement plane.
- libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est pas possible sans rupture de liaison π et donc destruction de la molécule.
- électrons π répartis de part et d'autre du plan de la molécule.



Ensemble liaisons σ



Formation liaison π



suite

□ Hybridation digonale sp

- mélange d'une orbitale atomique s et d'une orbitale atomique p , les 2 autres orbitales p restant intactes

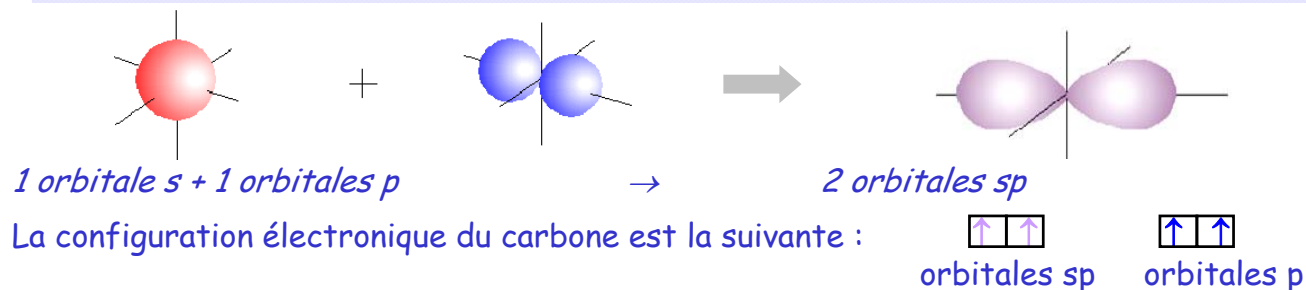
1 orbitale s + 1 orbitale p \rightarrow 2 orbitales hybrides sp

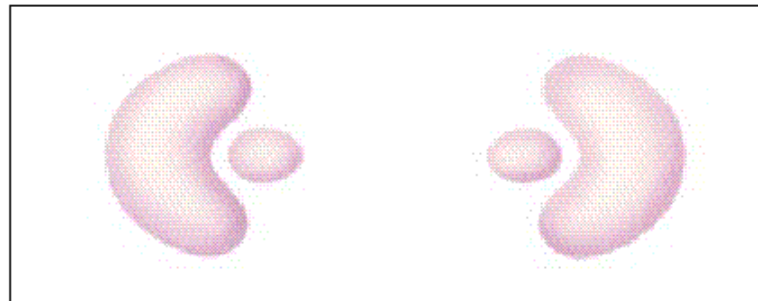
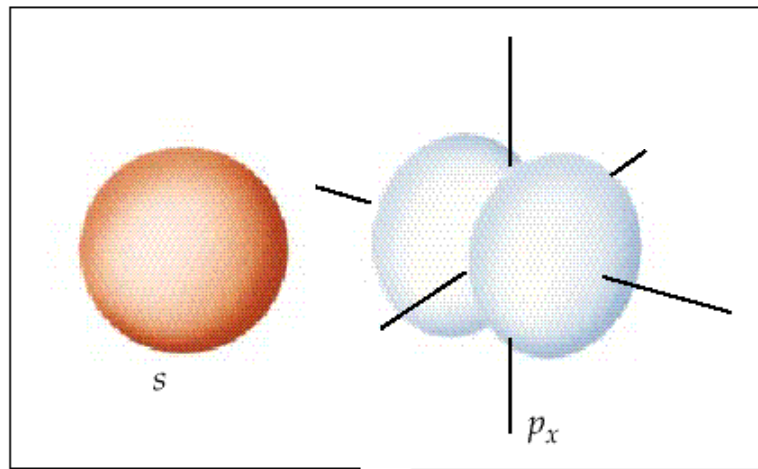
\rightarrow on se trouve en présence de 2 orbitales sp hybrides et de deux orbitales p pures réalisant une hybridation digonale sp .

- Caractères

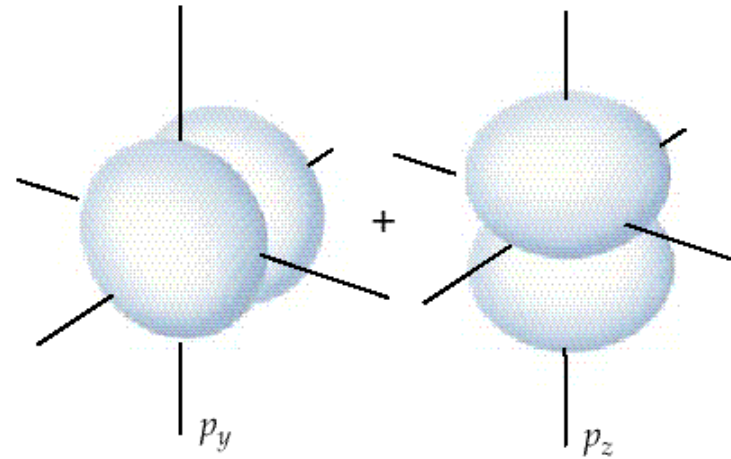
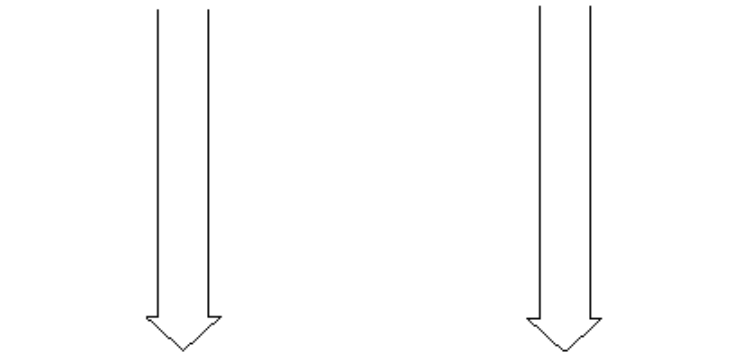
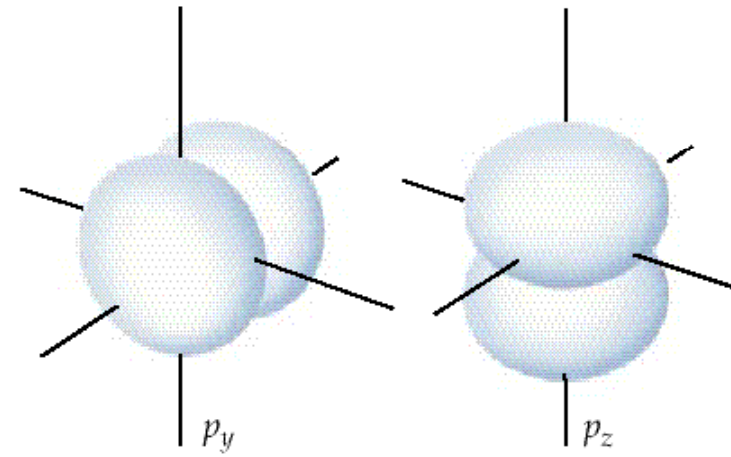
- structure géométrique linéaire
- angle de 180° entre axes des 2 orbitales hybrides
- orbitales p pures libres dont les axes pointent \perp par rapport à axe des 2 orbitales hybrides
- 2 liaisons identiques σ + 2 liaisons avec orbitales p

hybridation, désignée sous le nom d'hybridation digonale, notée par le symbole sp , correspond à une structure géométrique de type axiale





2 orbitales hybrides identiques
de direction fixée : axe
(espace monodimensionnel linéaire)



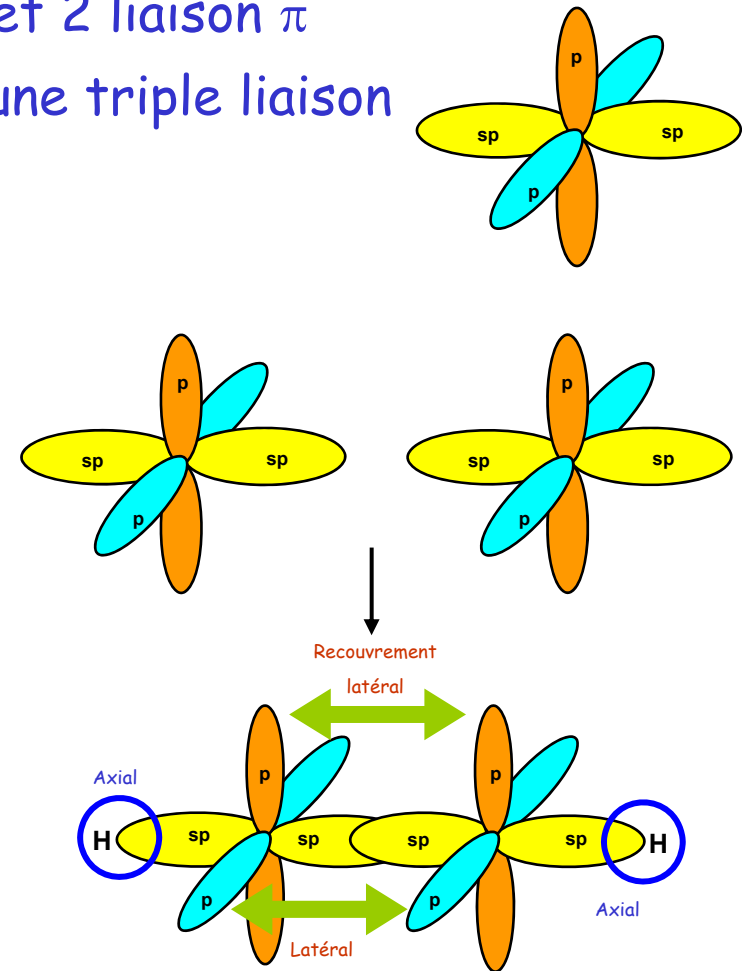
Atomic p orbitals not used
in hybrid set

suite

□ Liaison triple : acétylène C_2H_2 $HC \equiv CH$

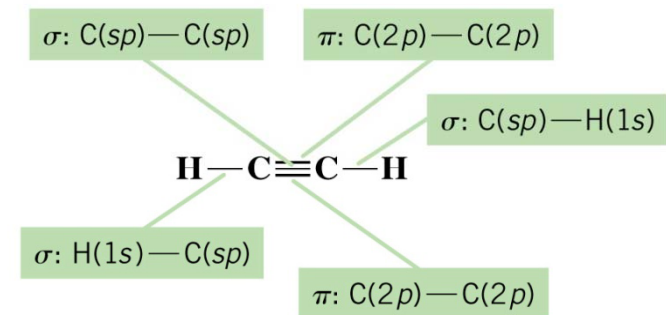
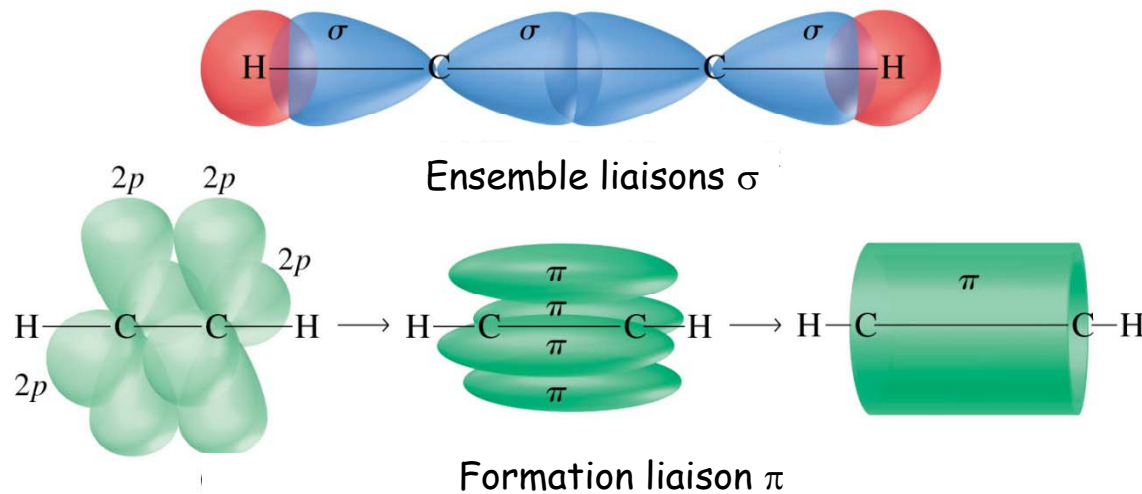
- liaison triple constituée 1 liaison σ et 2 liaisons π
- seul état sp permet de construire une triple liaison

- orbitales hybrides sp orientation opposées sur un axe centré sur l'atome de carbone
- orbitales p pures \perp entre elles
- liaison σ formée par recouvrement entre 2 orbitales sp : liaison σ
- orbitales p pures \rightarrow formation 2 liaisons π
 - recouvrement latéral des orbitales p parallèles entre elles



suite

- molécule résultante est linéaire
- nuages électroniques p adoptent une géométrie cylindrique autour de l'axe.



suite

□ Tableau récapitulatif

Liaison C — C						
Nature	Energie (kJxmol ⁻¹)	Longueur (pm)	Angle (degré)	Rotation	Hybridation	Exemple
Simple	- 345	154	109	libre	sp ³	C ₂ H ₆
Double	- 615	134	120	empêchée	sp ²	C ₂ H ₄
Triple	- 810	120	180	empêchée	sp	C ₂ H ₂

Autres éléments

□ Hybridation peut concerner

- tous les éléments
- orbitales d

Orbitale hybride	Nombre de liaisons	Géométrie	Angle des liaisons	Exemple	Nature des orbitales combinées
sp	2	linéaire	180°	BeCl ₂	une 2s et une 2p
sp ²	3	trigonale plane	120°	BF ₃	une 2s et deux 2p
sp ³	4	tétraédrique	109°30'	H ₂ O ; NH ₄ ⁺	une 2s et trois 2p
dsp ²	4	carré plane	90°	[Ni(CN) ₄] ²⁻	une 3d, une 4s et deux 4p
dsp ³	5	trigonale bipyramidale	120° et 90°	PCl ₅	une 3s, trois 3p et une 3d
sp ³ d ²	6	octaédrique	90°	SF ₆	une 3s, trois 3p et deux 3d
d ² sp ³	6	octaédrique	90°	[FeF ₆] ³⁻	deux 3d, une 4s et trois 4p

□ Pour les molécules biologiques, retenir :

- hybridation sp³ de l'eau H₂O et de l'ion ammonium NH₄⁺
- hybridation d²sp³ des orbitales vacantes de l'ion Fe²⁺ → structure hexacoordonnée du fer dans l'hémoglobine.

En pratique

□ Objectif

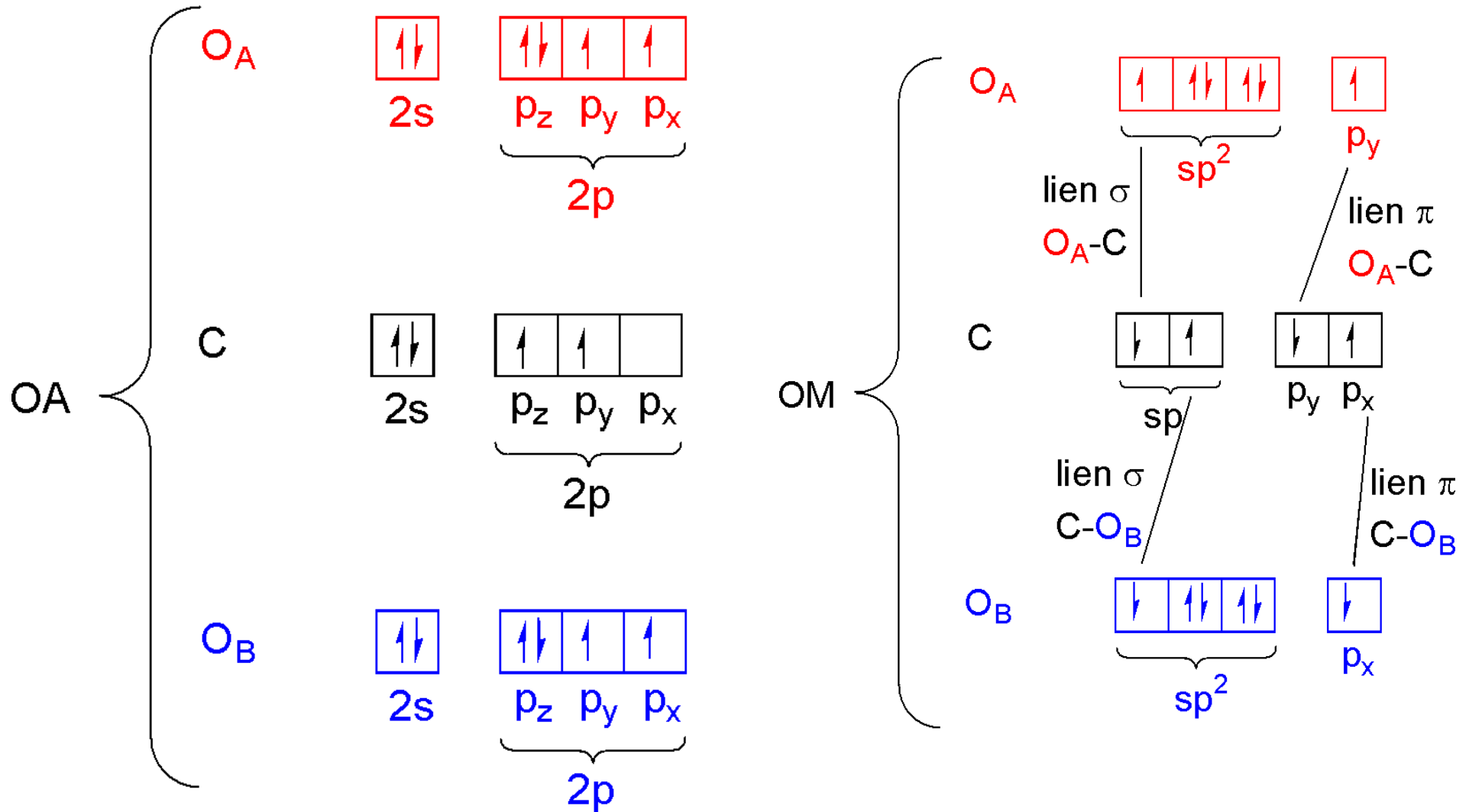
- Reconnaître dans une molécule les états d'hybridation des carbones

□ Réponse

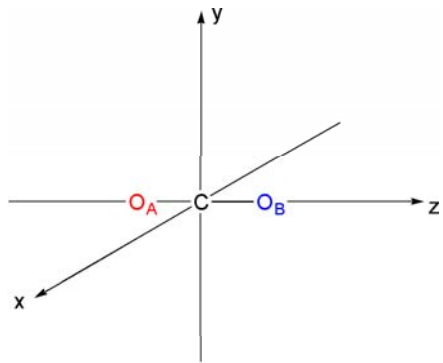
- Carbone avec uniquement des liaisons simples : sp^3
- Carbone porteur d'une double liaison : sp^2
- Carbone porteur d'une triple liaison : sp

- Cas particulier : carbone porteur de 2 doubles liaisons : sp

Dioxyde de carbone CO_2



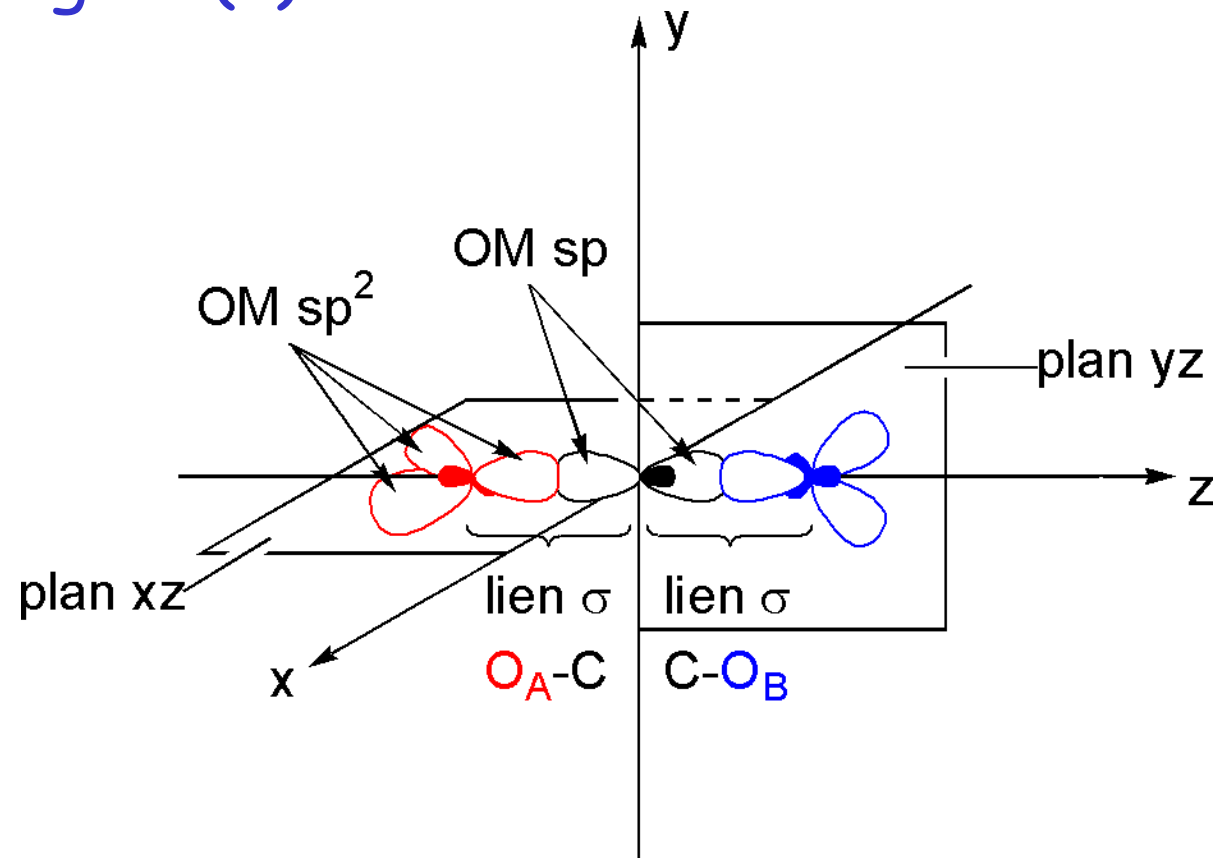
suite



Oxygène (rouge et bleu)

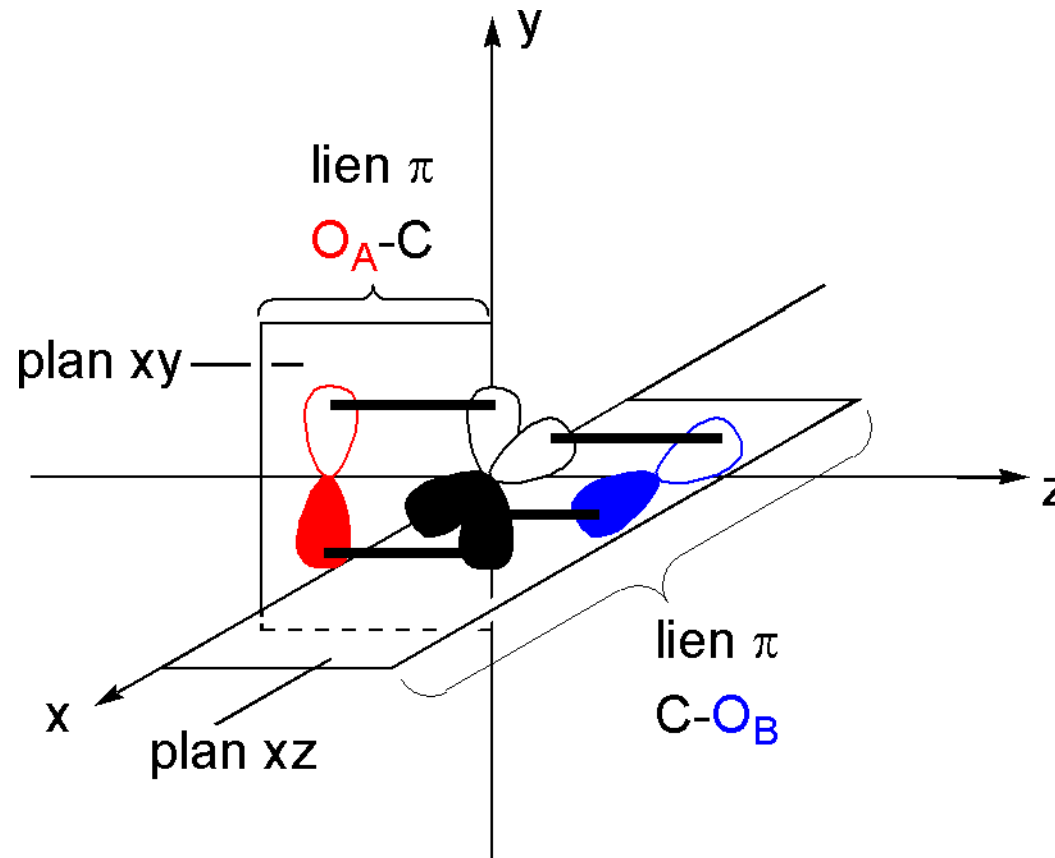
Carbone (noir)

□ Liaisons sigma (σ)



suite

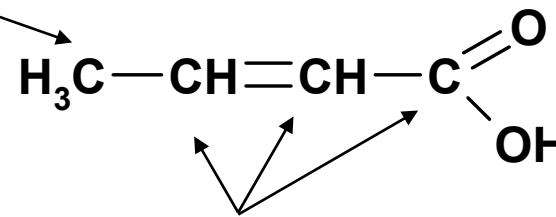
□ Liaisons pi (π)



suite

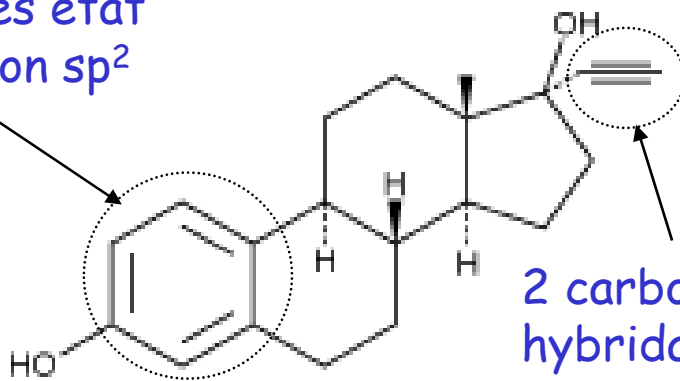
□ Exemples

1 carbone état
hybridation sp^3



3 carbones état
hybridation sp^2

6 carbones état
hybridation sp^2



2 carbones état
hybridation sp

Tous les autres
carbones état
hybridation sp^3

Molécules conjuguées

□ Définition

- molécules où il existe une alternance de liaisons simples et de liaisons multiples ou des doublets libres non liants ou des cases vides portées par certains atomes



= molécules conjuguées

suite

□ Particularité pourquoi ?

- Exemple : butadiène



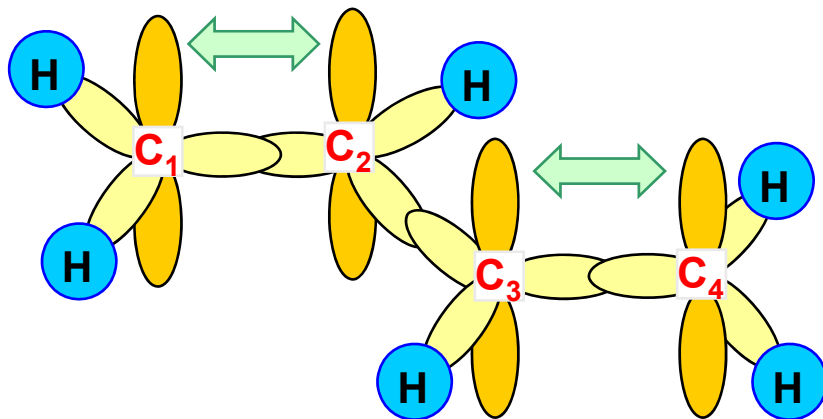
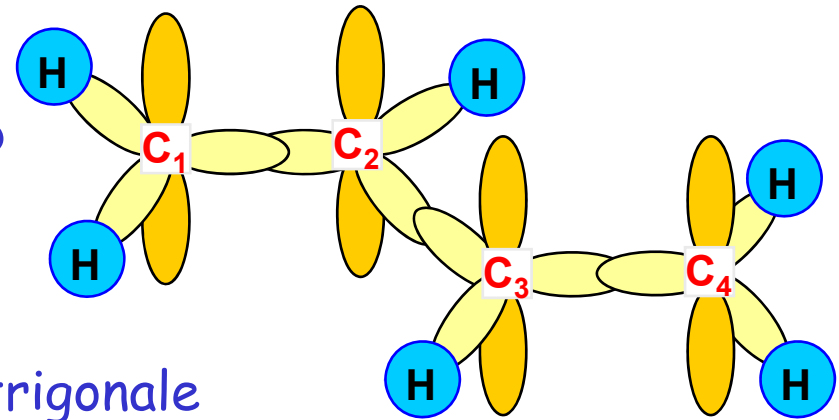
- C hybridés $sp^2 \rightarrow$ géométrie trigonale

• recouvrements axiaux \rightarrow liaisons σ

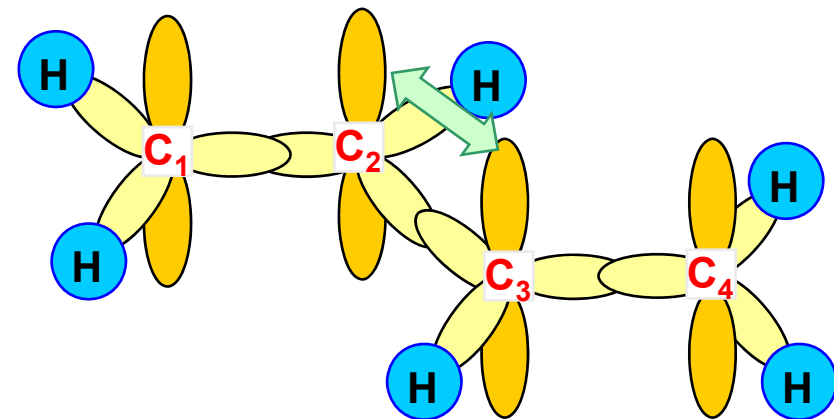
• recouvrements latéraux \rightarrow liaisons π

- molécule totalement plane

- recouvrements des orbitales atomiques p \rightarrow orbitales moléculaires π selon 2 possibilités (formes limites)



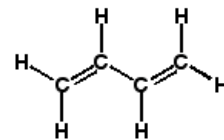
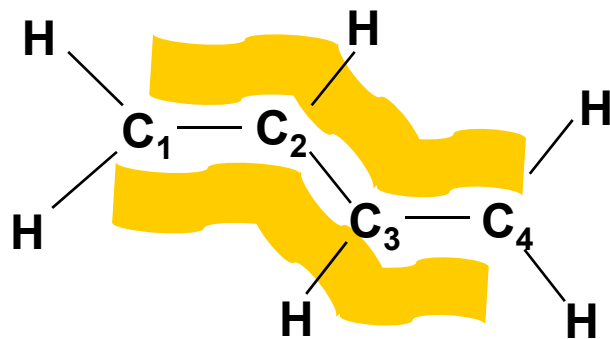
ou



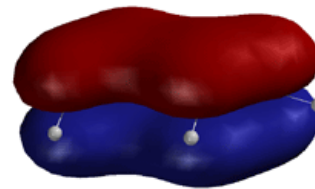
suite

□ Interprétation

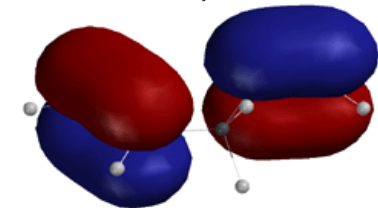
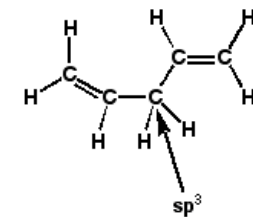
- → existence de formes limites d'écriture
- réalité
 - ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément → délocalisation des électrons p
 - orbitale moléculaire π englobe les 4 atomes de carbone (= nuage π englobant les 4 atomes de façon imagée)
- formule peut s'écrire : **$\text{CH}_2 \equiv \text{CH} \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2$**



All carbon atoms sp^2



Conjugated π system
(Electron density
delocalized over all
four carbon atoms)



Non-conjugated π system
(π bonds do not interact)

suite

□ Phénomène de conjugaison

- molécules conjuguées caractérisées par la délocalisation des électrons → représentation fait appel à des structures moléculaires limites dans lesquelles les électrons π apparaissent localisées

1. Exemple du butadiène

- pour concilier les possibilités de liaison π : orbitale moléculaire délocalisée construite à partir des 4 orbitales atomiques 2p, qui correspond au mécanisme de conjugaison.

- Trois conséquences :

- délocalisation des électrons p sur un ensemble d'atomes → planéité de la molécule
- libre rotation autour des liaisons simples (fortement gênée voire) empêchée
- molécule stabilisée par ce phénomène

suite

2. Exemple du benzène : C_6H_6

- représenté par les formules de Kekulé.

- alternance liaisons simples et doubles
- toutes les liaisons de longueur égale à 139 pm

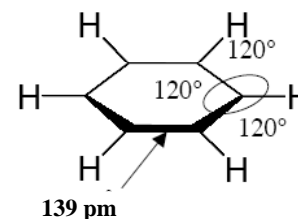
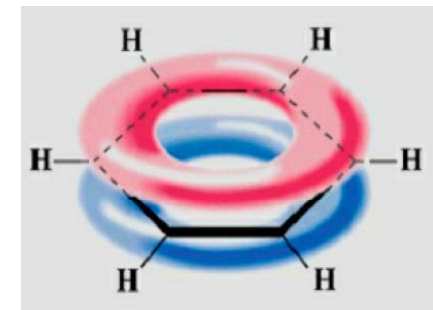
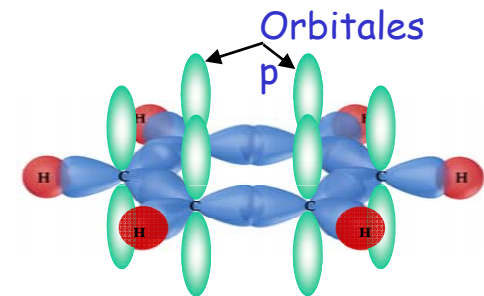
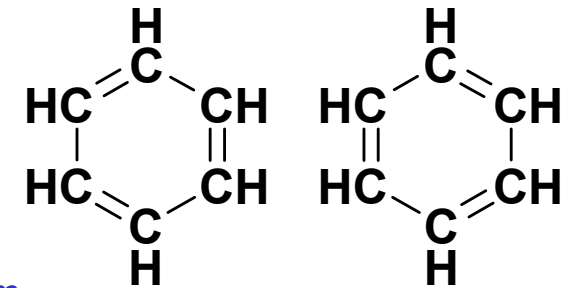
- 6 carbones sp^2 → couplage latéral d'un coté ou de l'autre

- molécule plane → favorise recouvrement latéral optimum des orbitales p

- résultat

1 orbitale moléculaire délocalisée (système π) construite à partir des 6 orbitales atomiques p

- toutes les liaisons C — C sont équivalentes
- longueur intermédiaire entre liaisons simples et liaisons doubles



suite

- Constatation

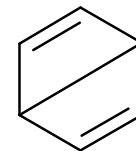
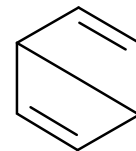
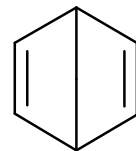
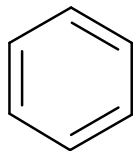
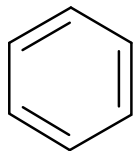
molécules ayant doubles liaisons conjuguées sont moins réactives que prévu ou présentent des anomalies réactionnelles

- Raison

délocalisation des électrons

□ Théorie de la résonance

- composés comportant des doubles liaisons : plusieurs écritures des structures envisageables = formes de résonance ou hybrides de résonance



Exemple du benzène

suite

- formes limites : aucune réalité tangible
- 3 remarques
 - aucune des structures localisées, dites hybrides de résonance, n'est une représentation exacte de la molécule
 - molécule ne passe pas d'une forme à une autre
 - représentation exacte : mélange de ces structures, hybride entre les différentes formes limites de résonance fictives
- Etat énergétique de la molécule
 - plus bas que celui des structures hybrides → molécule stable
 - énergie de résonance = différence d'énergie entre les structures délocalisée et localisée
 - plus énergie de résonance est grande plus la molécule est stable.

structure réelle n'est pas un intermédiaire entre les formes hybrides, mais un état particulier stabilisé par une quantité d'énergie appelée énergie de résonance

suite

□ Aromaticité

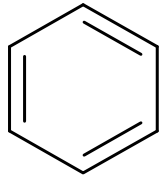
caractère présenté par une molécule, présentant un ou plusieurs cycles accolés, plans formés d'atomes de carbone et éventuellement d'hétéroatomes, possédant des doublets libres (O, S, N)

- Composé est aromatique si :
 - il est cyclique
 - tous les atomes de ce cycle possèdent une orbitale p
 - il est plan ou pratiquement plan permettant un recouvrement latéral des orbitales p
 - il possède $4n + 2$ électrons π (avec $n = 1, 2, 3, \dots$) engagés dans le recouvrement
- Conséquences :
 - présence nuage électronique $\pi \rightarrow$ inertie réactionnelle
 - absorbent la lumière
 - dans domaine UV pour les systèmes à 6 ou 8 électrons
 - dans domaine visible pour les systèmes à plus de 10 électrons

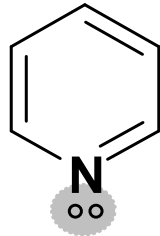
Remarques :

- les doublets d'électrons sur fond gris ne participent pas à la formation du nuage délocalisé d'électrons

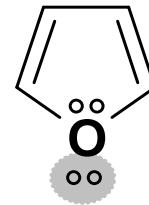
suite



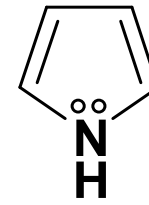
benzène



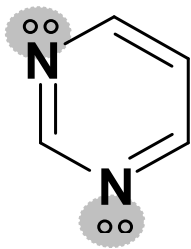
pyridine



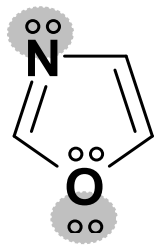
furanne



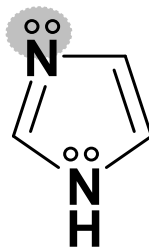
pyrrole



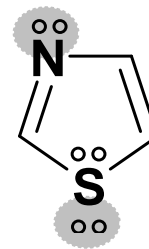
pyrimidine



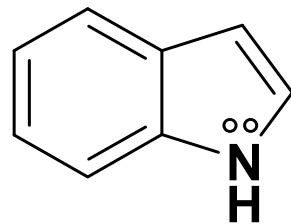
oxazole



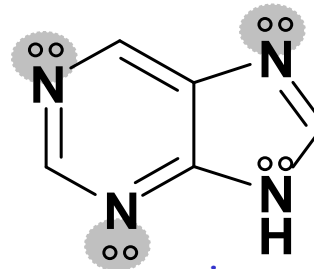
imidazole



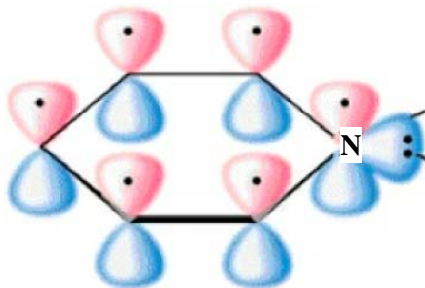
thiazole



indole



purine



Cas de la pyridine
6 électrons p participant à la délocalisation

Cas du pyrrole
Doublet d'électrons participant à la délocalisation

