Chapitre 4

THÉORIE DE L'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES

I- PRINCIPE

Le modèle des orbitales moléculaires rencontre deux types de difficultés lorsqu'il est appliqué à des molécules polyatomiques :

i- la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger est presque impossible ;

ii- il est incapable de prévoir la géométrie d'une molécule polyatomique.

Exemples

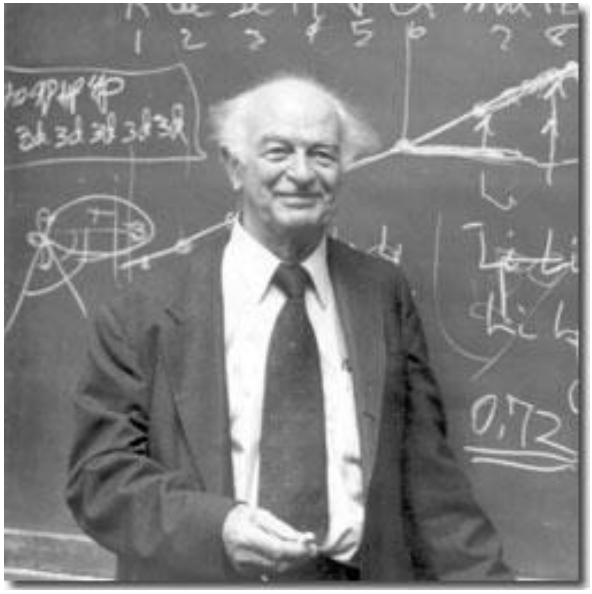
1- La molécule BH_3 : l'état de valence du bore est $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$. Les deux liaisons utilisant les orbitales p devraient former un angle de 90°. Or la molécule BH_3 est plane et les trois liaisons forment trois angles permanents de 120°.

2- La molécule CH_4 : l'état de valence du carbone est $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Les trois liaisons utilisant les orbitales p devraient former un angle de 90°. Or les quatre liaisons de la molécule CH_4 forment un angle de 109°28'.

- **Afin de remédier au premier problème : le concept de *la théorie de la liaison de valence*.**

- **Pour remédier au deuxième problème : *théorie de l'hybridation des orbitales atomiques* (PAULING 1931).**

Pr. Carl Linus PAULING
1901-1994 (prix Nobel 1954,1961



Hypothèses de base de la théorie de l'hybridation atomique :

- L'hybridation atomique est un concept purement mathématique qui permet de construire par combinaison linéaire (C.L.) des O.A. s, p, d d'un atome, un jeu d'orbitales hybrides (O.H.) qui ont leur maximum de densité électronique dans la direction des liaisons chimiques ;

- La C.L. se fait entre O.A. (O.A. du même atome) d'énergies voisines ;

- En général, partant de m O.A. on obtient m O.H. indépendantes, dégénérées et orthnormées :

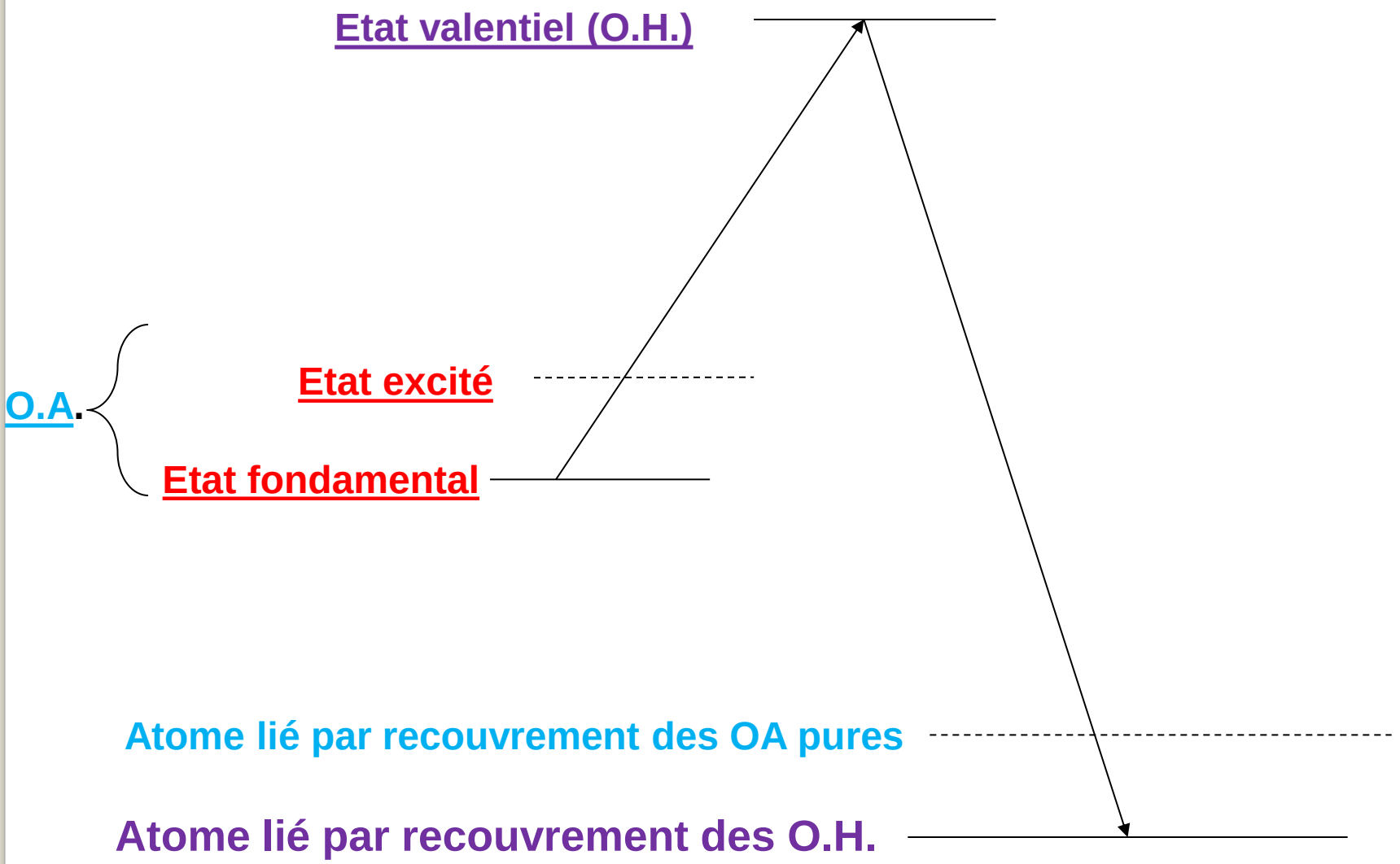
$$t_1 = a_{11}\varphi_1 + a_{12}\varphi_2 + a_{13}\varphi_3 + \ldots + a_{1m}\varphi_m$$
$$t_2 = a_{21}\varphi_1 + a_{22}\varphi_2 + a_{23}\varphi_3 + \ldots + a_{2m}\varphi_m$$
$$\vdots$$
$$t_m = a_{m1}\varphi_1 + a_{m2}\varphi_2 + a_{m3}\varphi_3 + \ldots + a_{mm}\varphi_m$$

Les coefficients réels a_{11}, a_{12}, …,a_{mm} sont correctement choisis pour obtenir des O.H. qui sont :

i- orthonormées ;

ii- orientées de telle façon qu'elles permettent de rendre compte de la symétrie des molécules considérées.

Bilan énergétique de l'hybridation :



Plusieurs types d'hybridations sont mis en évidence pour expliquer les différentes géométries moléculaires dont les plus courantes sont :

- l'hybridation sp ;
- l'hybridation sp^2 ;
- l'hybridation sp^3 ;
- l'hybridation sp^3d ;
- l'hybridation sp^3d^2,…

- **Remarque :** dans la notation sp^pd^q les OA s, p, d sont rangées par ordre d'énergie croissante et p, q désignent le nombre d'OA hybridées.

II- HYBRIDATION sp (DIGONALE)

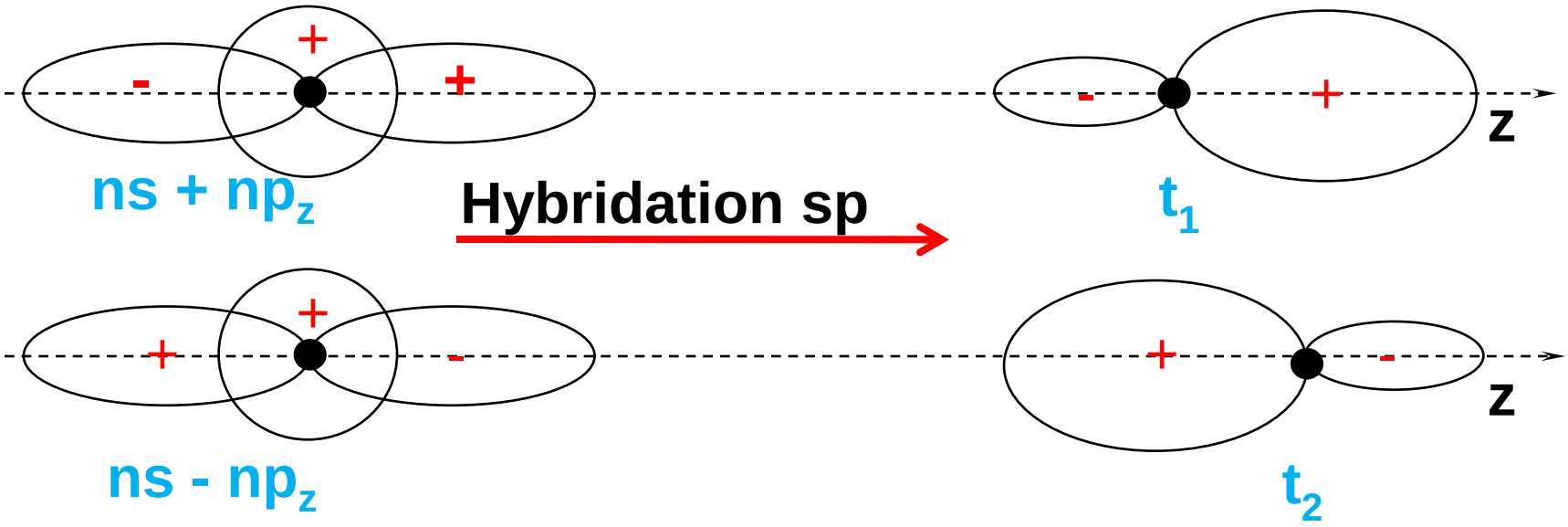
- L'hybridation sp est utilisé pour décrire des liaisons chimiques à caractère covalent d'une molécule de géométrie linéaire de formule générale type AX_2.

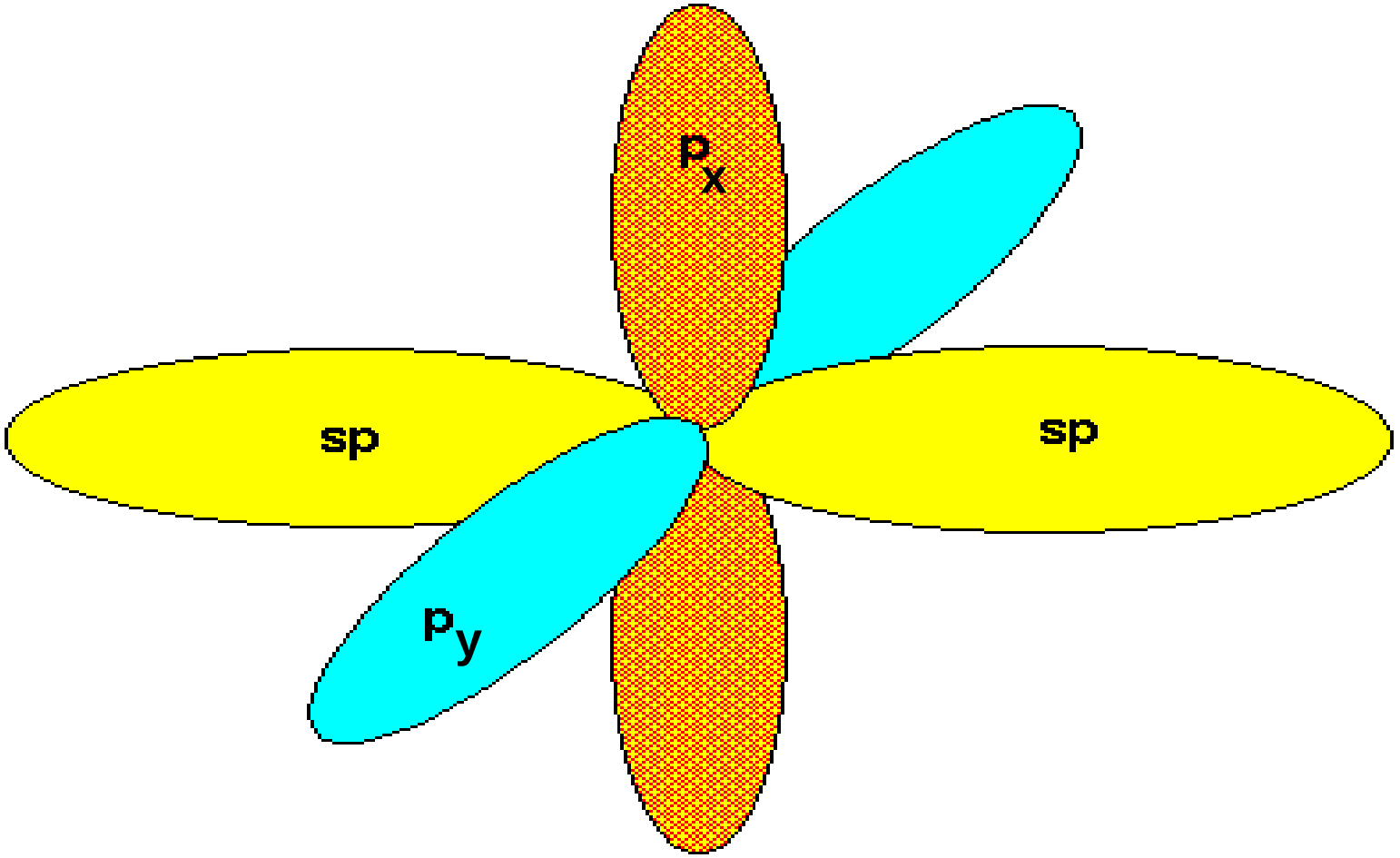
- L'hybridation sp consiste à combiner 1 orbitale atomique de type s et 1 autre de type p de l'atome central A (par convention on prend l'O.A np_z, les 2 O.A np_x et np_y restent purement à l'état initial), pour obtenir deux O.A hybrides t_1 et t_2 équivalentes, colinéaires et orientées à 180° l'une par rapport à l'autre :

1 O.A (ns) + 1 O.A (np_z) $\longrightarrow$ 2 O.A hybrides t_1 (sp_1) et t_2(sp_2)

avec $t_1 = a_1(ns) + b_1(np_z)$ et $t_2 = a_2(ns) + b_2(np_z)$

- Les coefficients a_i et b_i sont calculés par l'application des conditions imposées à ces fonctions hybrides telles que : la normation, l'orthogonalité, la conservation des caractères s et p; ainsi que les conditions géométriques expérimentales en particulier l'angle de liaison.

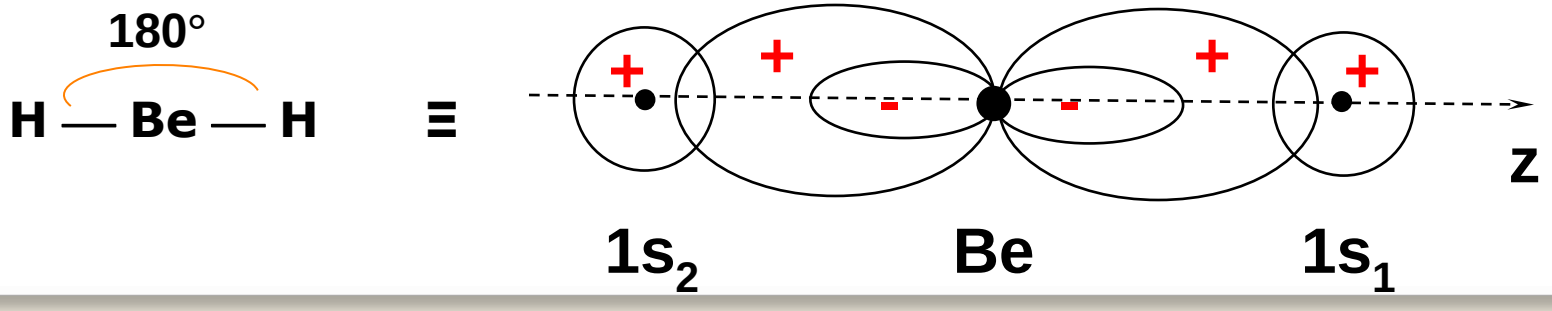




Les deux orbitales atomiques hybride sp

Exemple 1 : la molécule BeH_2

- L'état de valence fondamental de l'atome central Be (Z = 4) est $2s^2 2p_z^0$. A l'état excité il devient $2s^1 2p_z^1$. L'hybridation des O.A. de Be va combiner donc l'O.A (2s) et l'O.A ($2p_z$). Le nouvel état de valence s'écrit donc : $t_1^1 t_2^1$
- Les deux O.A. hybrides t_1 et t_2 contiennent chacun 1 électron. Elles peuvent se recouvrir avec les 2 O.A. 1s des deux hydrogènes pour former deux liaisons Be — H colinéaires décrites par les O.M. liantes σ_1 et σ_2, en accord avec la géométrie réelle de la molécule.

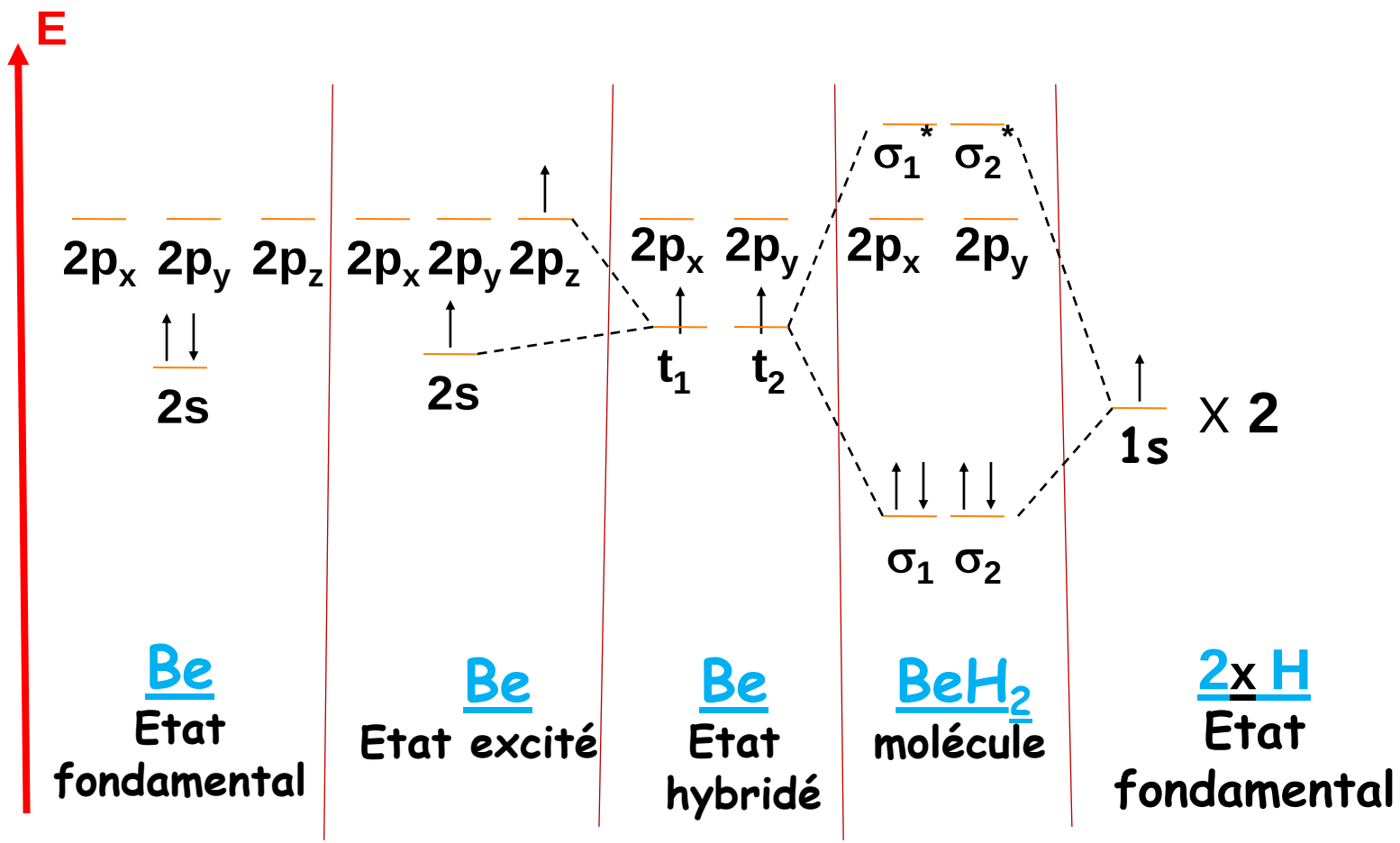


$$\sigma_2 = C_1 t_2 + C_2 s_2 \qquad \sigma_1 = C_1 t_1 + C_2 s_1$$

avec $t_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}[(ns) + (np_z)]$

et $t_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}[(ns) - (np_z)]$

Diagramme des niveaux d'énergie des OM de BeH_2 :

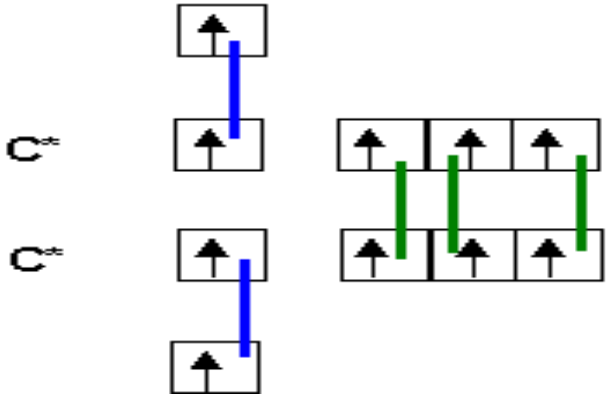


C.E. de BeH_2 : $(\sigma_1, \sigma_2)^4$

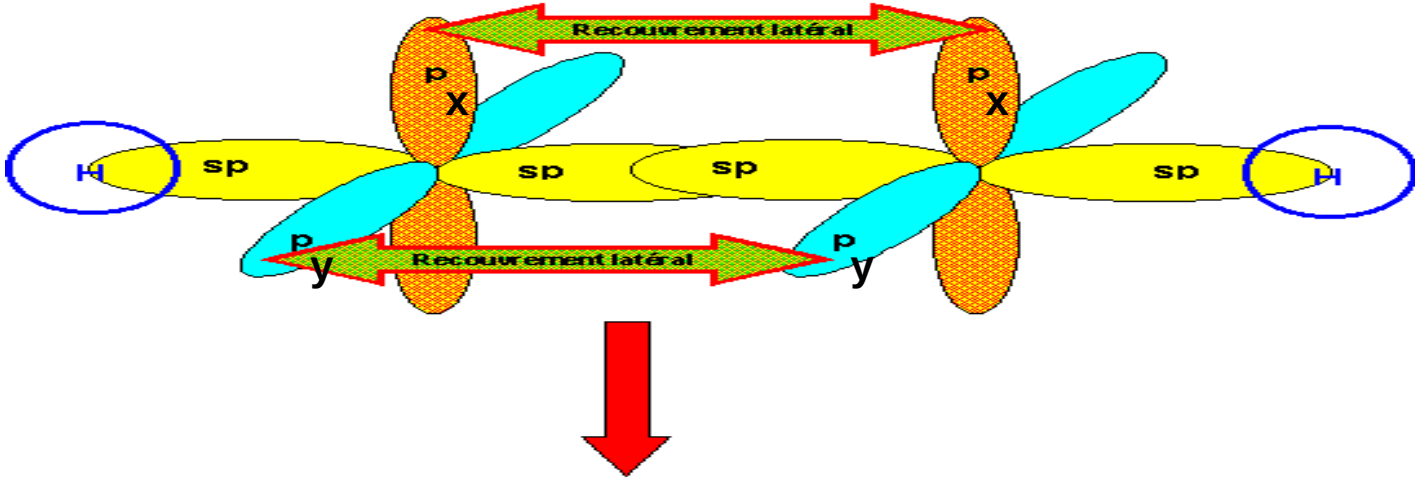
N = $\frac{1}{2}$ (4-0) = 2 (2σ).

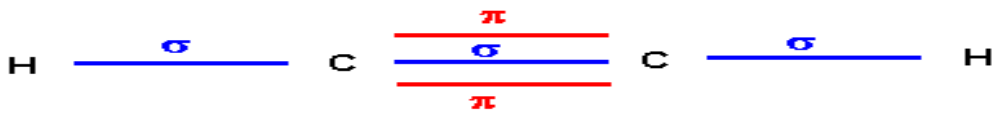
Exemple 2 : **La molécule d'acétylène C_2H_2**

Cette molécule est linéaire :









Molécule d'Acétylène

III- HYBRIDATION sp^2 (TRIANGULAIRE OU TRIGONALE)

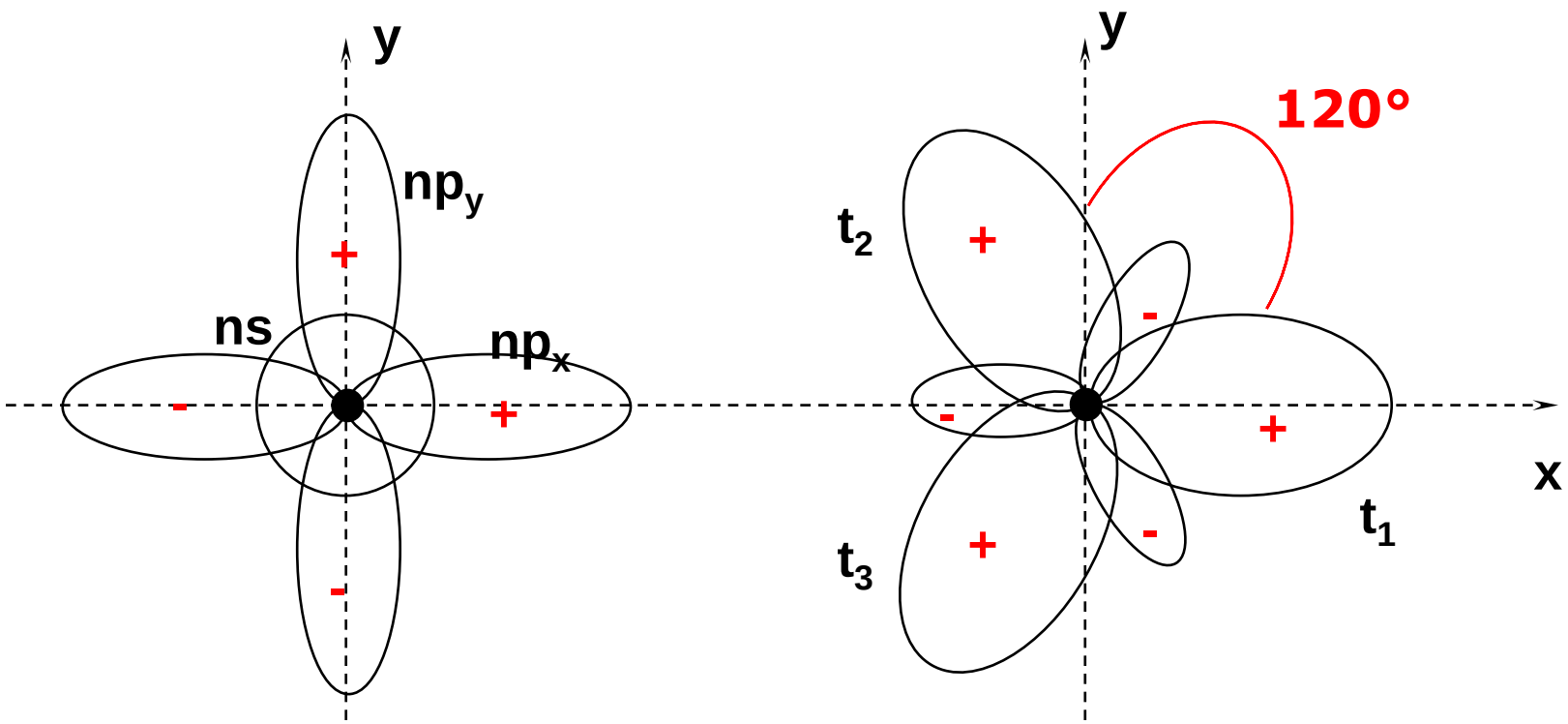
- L'hybridation sp^2 permet de décrire les liaisons au sein des molécules de géométrie triangulaire plane et de formule générale type AX_3.

- L'hybridation sp^2 consiste à combiner 1 O.A. de type s et 2 O.A. de type p (on prend souvent np_x et np_y) de l'atome central A pour obtenir 3 O.A. hybrides t_1, t_2 et t_3 équivalentes de point de vue énergie, coplanaires (xOy) et orientées à 120° l'une par rapport à l'autre. La troisième O.A. p (np_z) conserve son caractère p pur.

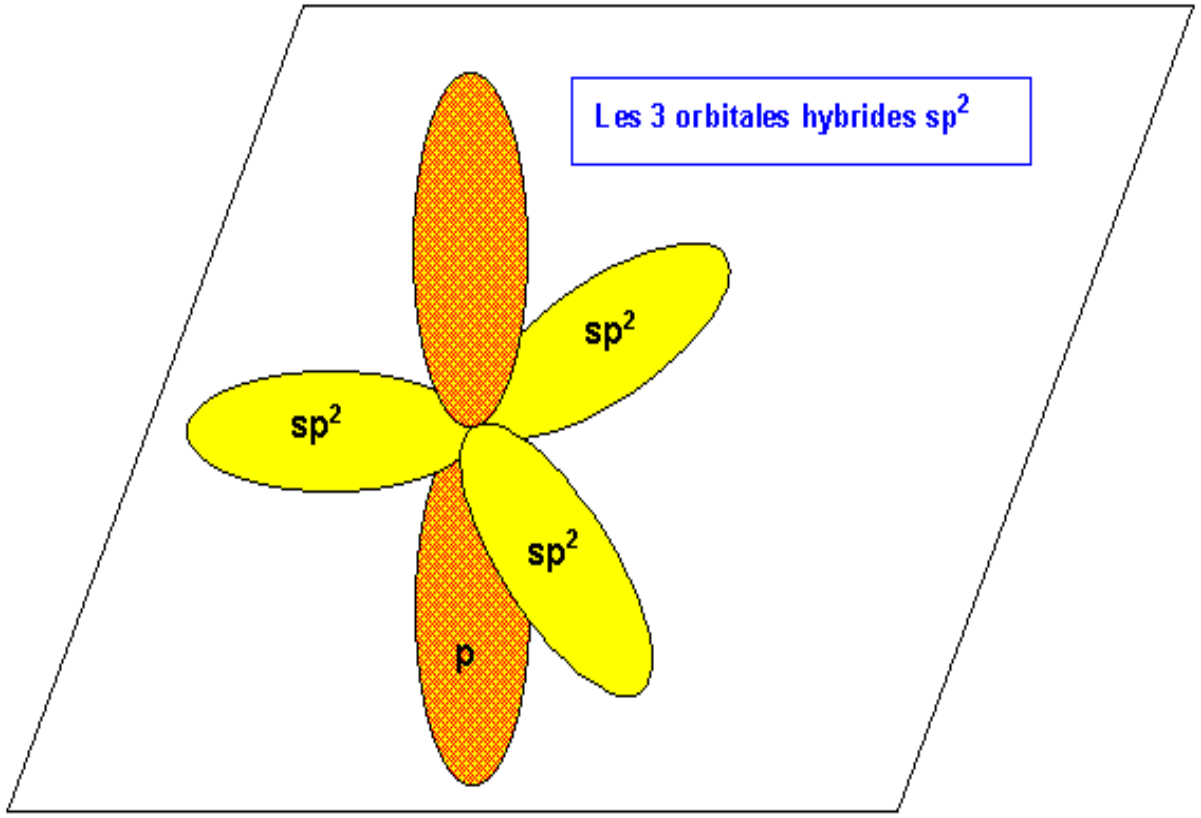
$$t_1 = a_1(ns) + b_1(np_x) + c_1(np_y)$$
$$t_2 = a_2(ns) + b_2(np_x) + c_2(np_y)$$
$$t_3 = a_3(ns) + b_3(np_x) + c_3(np_y)$$

Les coefficients a_i, b_i et c_i sont calculés sur la base :

- **des conditions de normalisation ;**
- **des conditions d'orthogonalité;**
- **de la conservation des caractères s, p_x et p_y ;**
- **des conditions géométriques.**



1 OA 2s + 2 OA 2p ⟶ **3 OA hybrides "sp^2" (t_1, t_2, t_3)**



On trouve :

$$t_1 = \frac{\sqrt{3}}{3}\,(ns) + \frac{2\sqrt{6}}{6}\,(np_x)$$

$$t_2 = \frac{\sqrt{3}}{3}\,(ns) - \frac{\sqrt{2}}{2}\,(np_x) + \frac{\sqrt{6}}{6}\,(np_y)$$

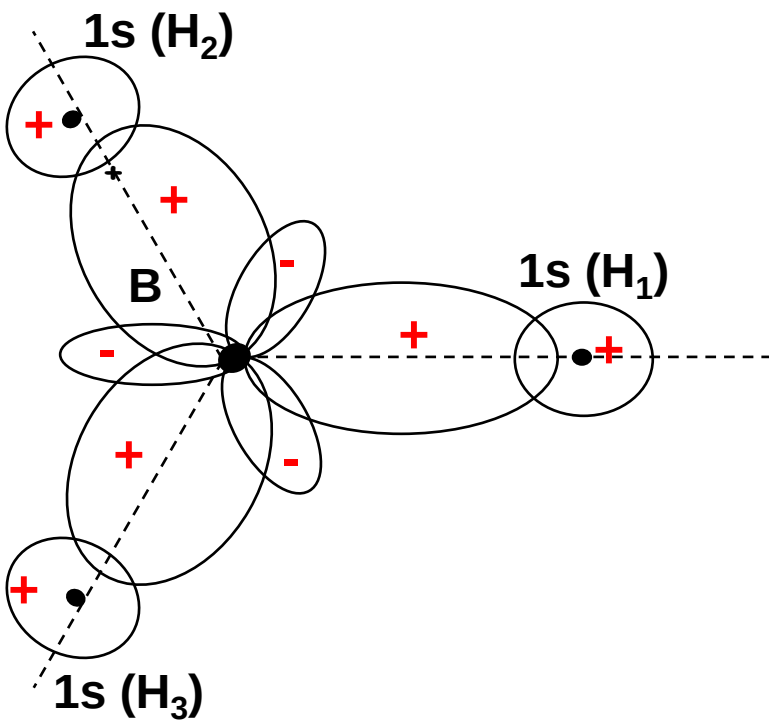
$$t_1 = \frac{\sqrt{3}}{3}\,(ns) + \frac{\sqrt{2}}{2}\,(np_x) + \frac{\sqrt{6}}{6}\,(np_y)$$

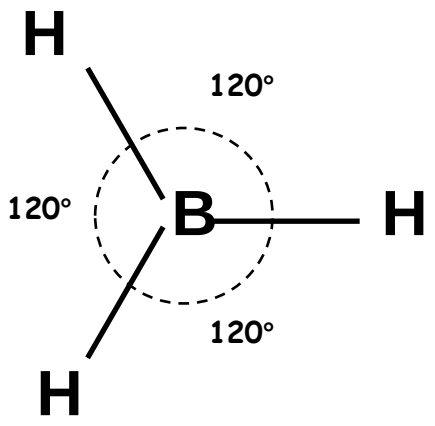
Exemple 1 : *la molécule BH_3*

L'état de valence fondamental de l'atome central B est $2s^2 2p_x^1$. Son état excité peut s'écrire $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$. Par conséquent, l'état hybridé du bore va combiner l'O.A. (2s) avec les deux O.A. ($2p_x$) et ($2p_y$) pour donner trois O.A. hybridées sp^2 : t_1, t_2 et t_3. Le nouvel état de valence s'écrit donc : $t_1^1 t_2^1 t_3^1$

Le recouvrement de ces O.A. hybrides t_i avec les trois O.A. 1s des 3 atomes hydrogène conduit aux O.M. liantes Ψ_i et par conséquent à la formation de la molécule BH_3.

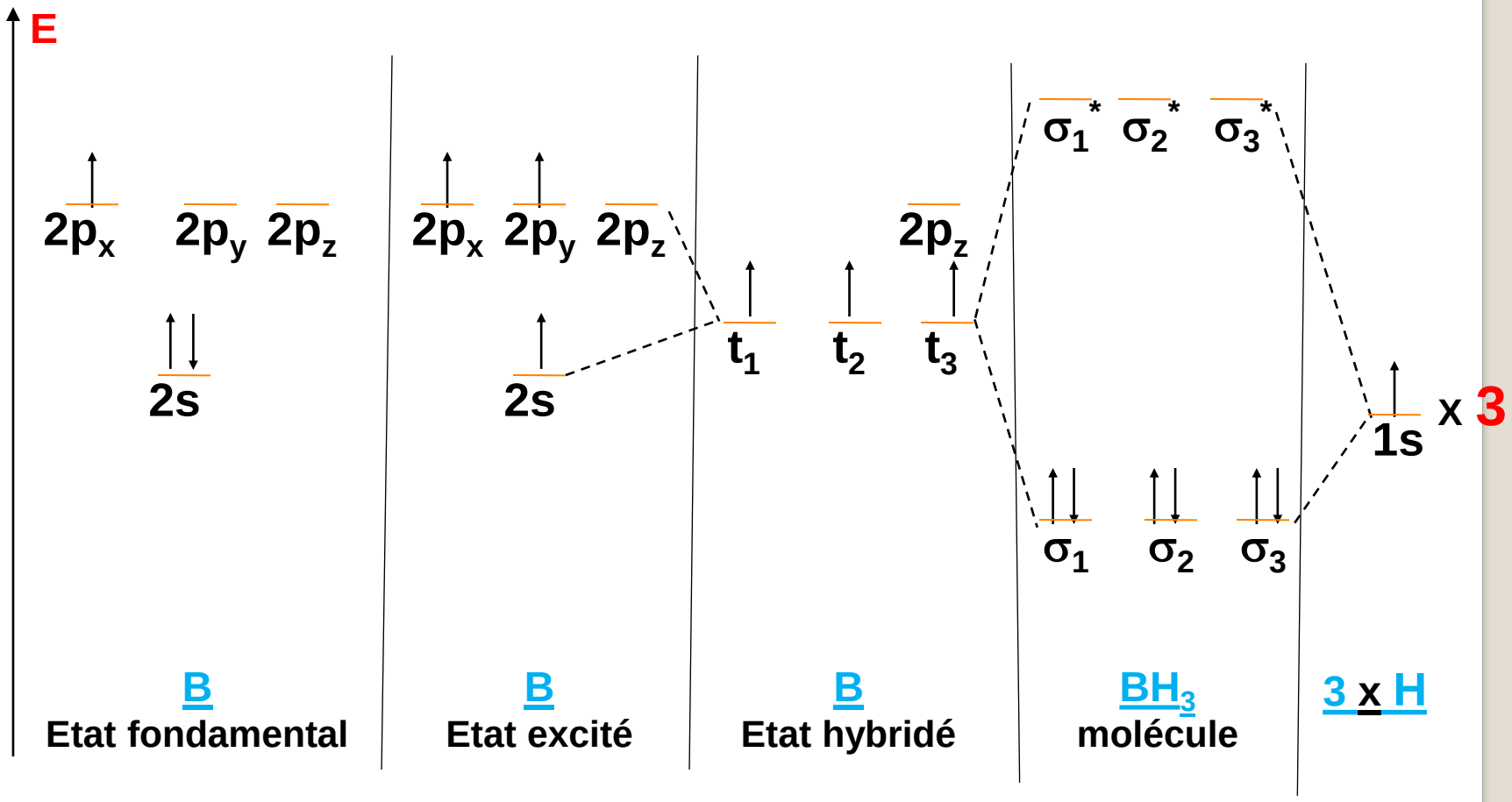
$$\Psi_l = C_1 t_i + C_2 s_i \qquad (i = 1, 2, 3)$$





Molécule triangulaire plane

Diagramme des niveaux d'énergie des OM de BH_3 :



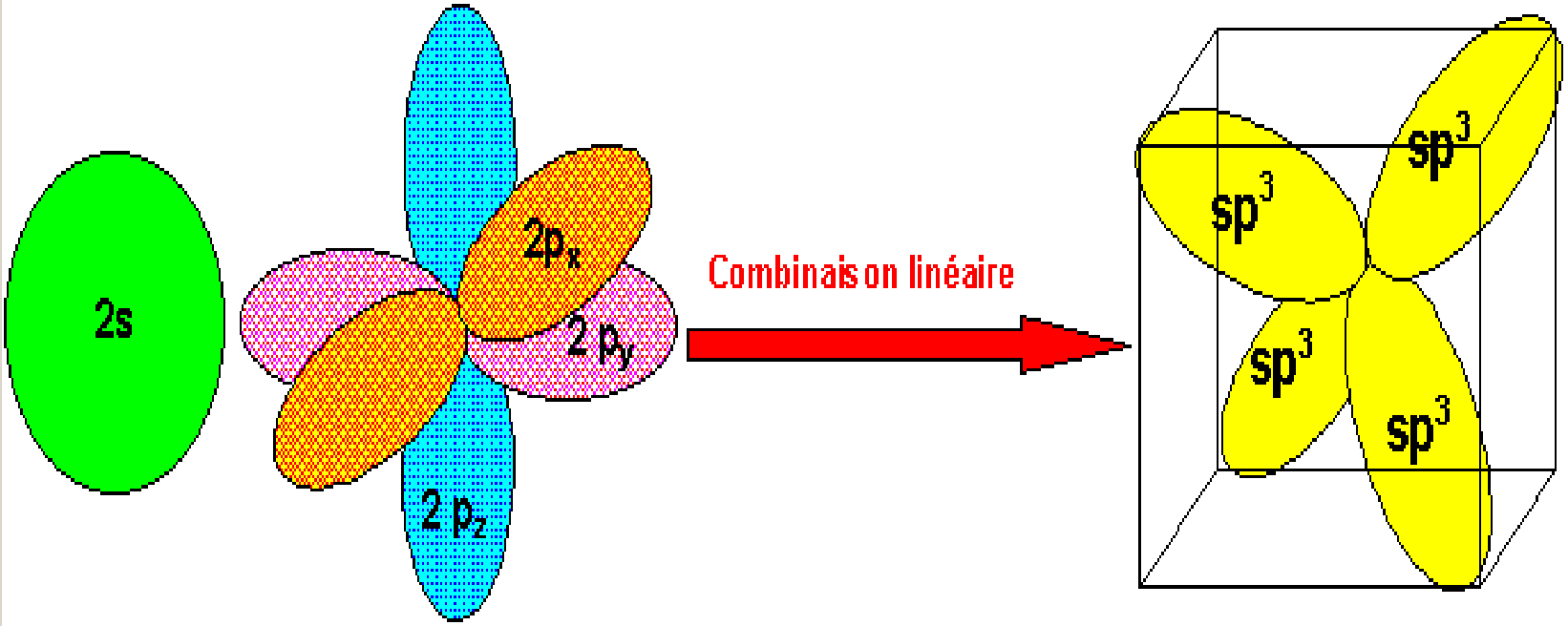
C.E. de BH_3 : $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^6$ $\qquad N = \frac{1}{2}(6-0) = 3 \quad (3\sigma).$

IV- HYBRIDATION sp^3 (TÉTRAÉDRIQUE OU TÉTRAGONALE)

- **L'hybridation type sp^3 : utilisée pour décrire les liaisons covalentes des molécules tétraédriques de formule générale type AX_4.**

- **Elle consiste à combiner l'O.A. (ns) avec les 3 O.A. np (np_x, np_y et np_z) de l'atome central A, afin de construire quatre O.A. hybrides t_1, t_2, t_3 et t_4 équivalentes et orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier en faisant des angles égaux entre elles de 109°28'.**

$t_i = a_i(ns) + b_i(np_x) + c_i(np_y) + d_i(np_z)$ avec $i = 1, 2, 3$ et 4.



4 Orbitales atomiques "normales"

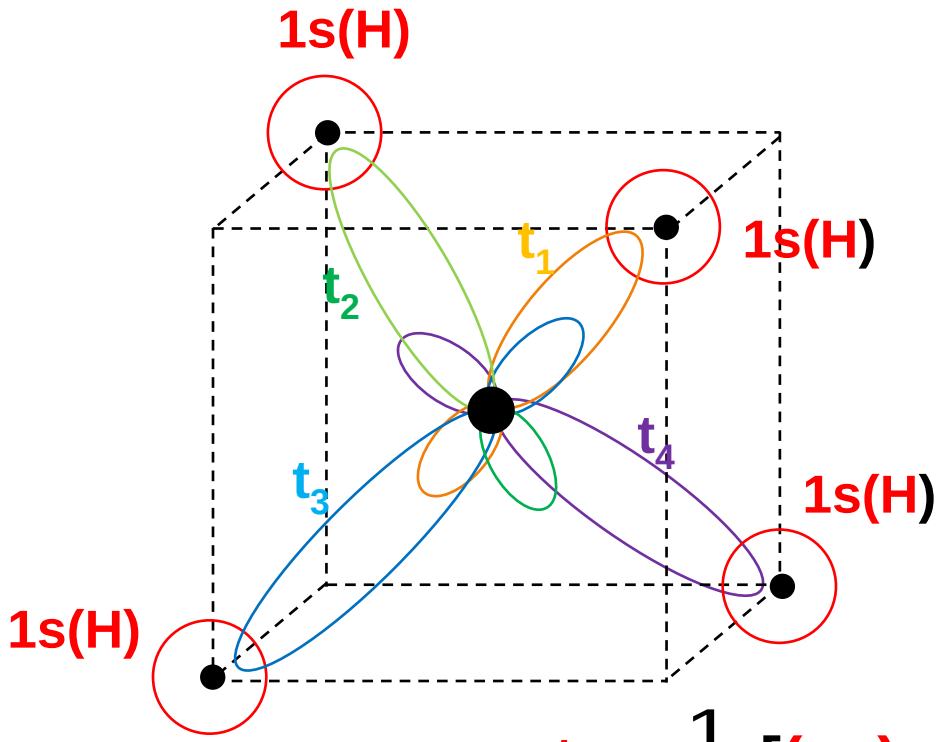
4 orbitales atomiques hybrides sp^3

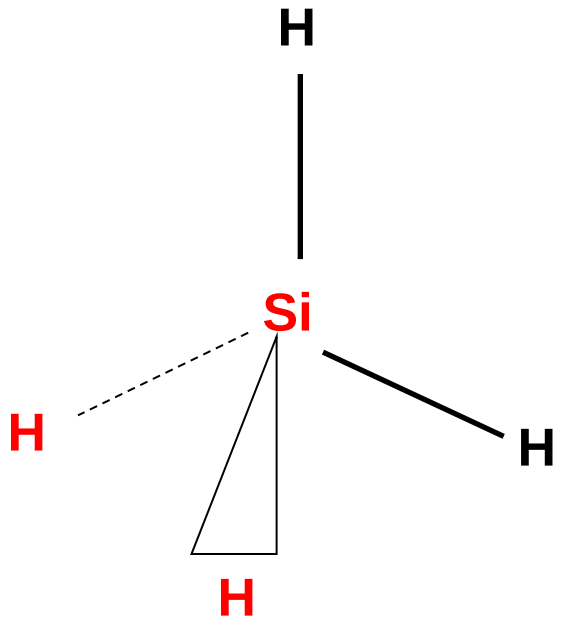
Exemple : la molécule SiH_4

- L'état de valence fondamental de l'atome central Si est $3s^2 3p_x^1 3p_y^1$ passe à l'état excité $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$. Par conséquent, l'état hybride de silicium va combiner l'O.A. (3s) avec les trois O.A. ($3p_x$), ($3p_y$) et ($3p_z$) pour donner quatre O.A. hybrides sp^3 : t_1, t_2, t_3 et t_4. Le nouvel état de valence sera donc : $t_1^1 t_2^1 t_3^1 t_4^1$

- Le recouvrement de chacune des 4 O.A. hybrides de l'atome central Si avec l'O.A. (1s) de chacun des 4 atomes d'hydrogène conduit à la formation de 4 liaisons Si—H identiques et orientées à 109°28' l'une de l'autre, en accord avec la géométrie réelle de la molécule SiH_4. Chaque électron de liaison est décrit par une fonction d'onde Ψ_i telle que :

$$\Psi_i = C_1 t_i + C_2 s_i \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$





avec :

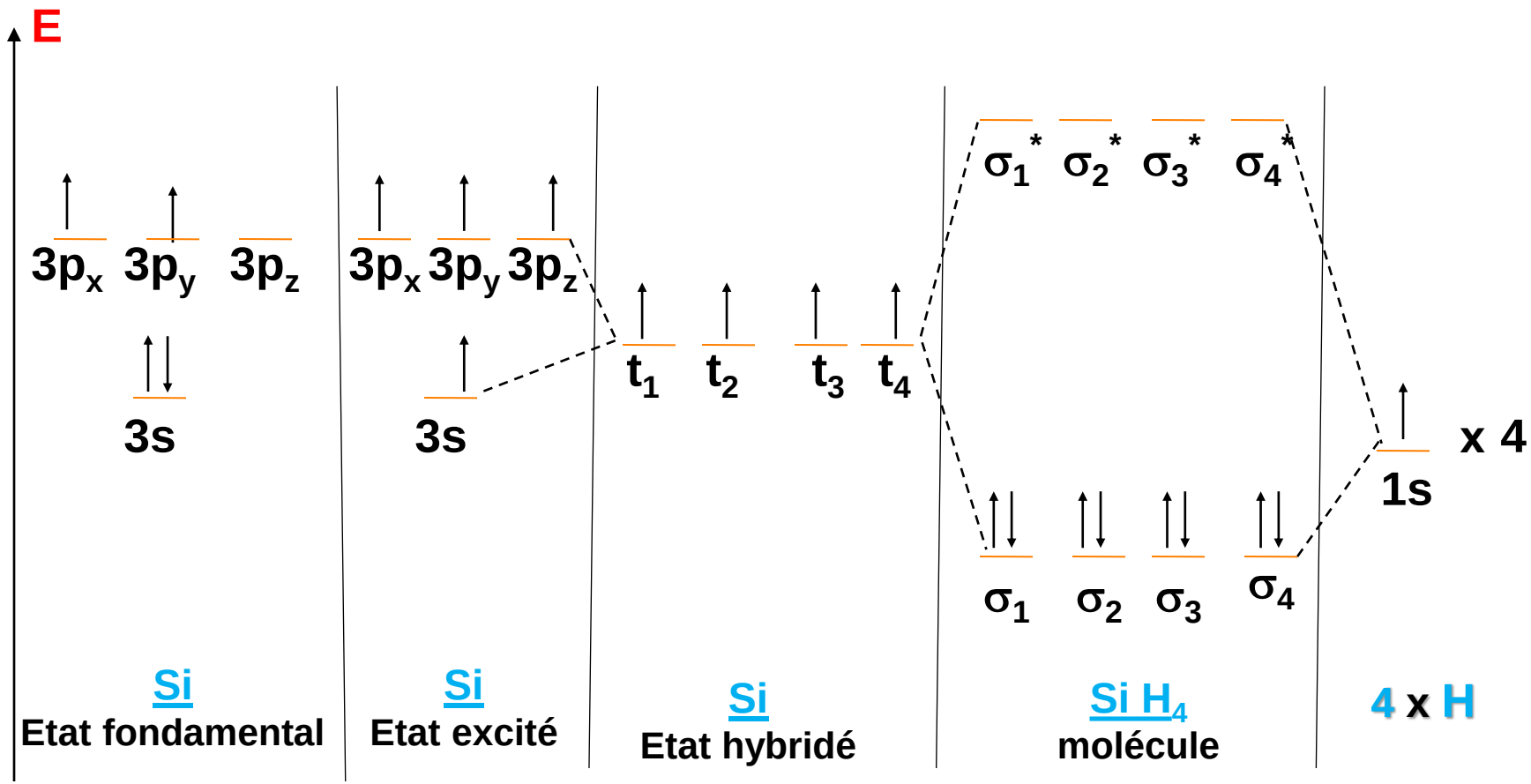
$$t_1 = \frac{1}{2}\,[(ns) + (np_x) + (np_y) + (np_z)]$$

$$t_2 = \frac{1}{2}\,[(ns) + (np_x) - (np_y) - (np_z)]$$

$$t_3 = \frac{1}{2}\,[(ns) - (np_x) + (np_y) - (np_z)]$$

$$t_4 = \frac{1}{2}\,[(ns) - (np_x) - (np_y) + (np_z)]$$

Diagramme des niveaux d'énergie des OM de SiH_4 :



C.E. de SiH_4 : $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)^8$ $\quad N = \frac{1}{2}(8-0) = 4 \quad (4\sigma).$

V- HYBRIDATION sp^3d (ou dsp^3)

-A partie de la 3ème période, les orbitales nd interviennent. Il est alors possible d'envisager leurs contributions à l'hybridation des O.A. de valence. Celle-ci est susceptible de se produire soit avec des orbitales ns et/ou np, soit même avec des orbitales (n+1)s et/ou (n+1)p. Elle permet, en fait, d'expliquer la géométrie des molécules dont l'atome central forme plus de 4 liaisons.

- En particulier l'hybridation sp^3d permet d'expliquer la géométrie des molécules de formule générale AX_5 et de forme bi-pyramidale à base triangulaire. Elle consiste à combiner l'O.A. (ns), les 3 O.A. np (np_x, np_y et np_z) et 1 O.A. nd (par convention on prend l'O.A. ndz^2) de l'atome central A afin de construire 5 O.A. hybrides t_1, t_2, t_3, t_4 et t_5 équivalentes et orientées vers les sommets d'une bi-pyramide à base triangulaire. Les 5 O.A. hybrides t_i sont donc des combinaisons linéaires des O.A. (ns), (np_x), (np_y), (npz) et (ndz^2) telles que :

$t_i = a_i(ns) + b_i(np_x) + c_i(np_y) + d_i(np_z) + e_i(ndz^2)$ avec i = 1, 2, 3, 4 et 5

Exemple : ***la molécule PCl_5***

- L'état de valence fondamental du phosphore, atome central, est $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$ qui se transforme à l'état de valence excité $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1$. L'hybridation sp^3d pour l'atome central P est la combinaison linéaire de l'O.A. (3s), des 3 O.A. ($3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) et de l'O.A. ($3dz^2$). Elle donne la formation de 5 O.A. hybrides équivalentes t_1, t_2, t_3, t_4 et t_5 dont l'expression mathématique est :

$$t_1 = \frac{\sqrt{5}}{5}(ns) + \frac{2\sqrt{6}}{6}(np_x) - \frac{2\sqrt{30}}{30}(nd_z^2)$$

$$t_2 = \frac{\sqrt{5}}{5}(ns) - \frac{\sqrt{6}}{6}(np_x) + \frac{\sqrt{2}}{2}(np_y) - \frac{2\sqrt{30}}{30}(nd_z^2)$$

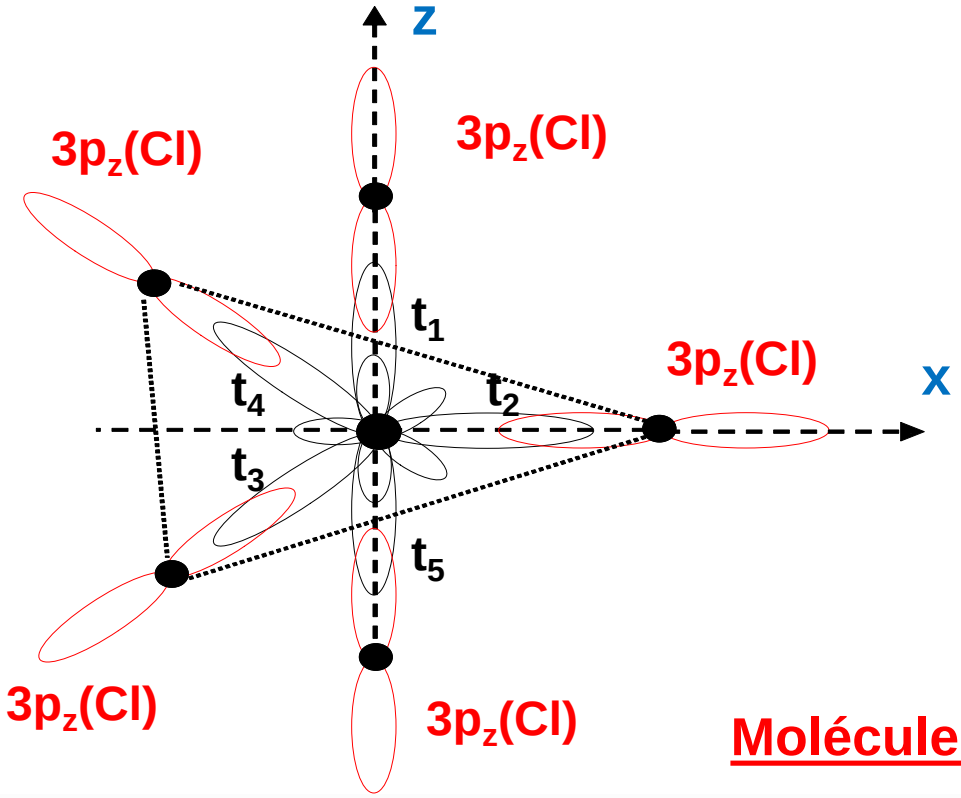
$$t_3 = \frac{\sqrt{5}}{5}(ns) - \frac{\sqrt{6}}{6}(np_x) - \frac{\sqrt{2}}{2}(np_y) - \frac{2\sqrt{30}}{30}(nd_z^2)$$

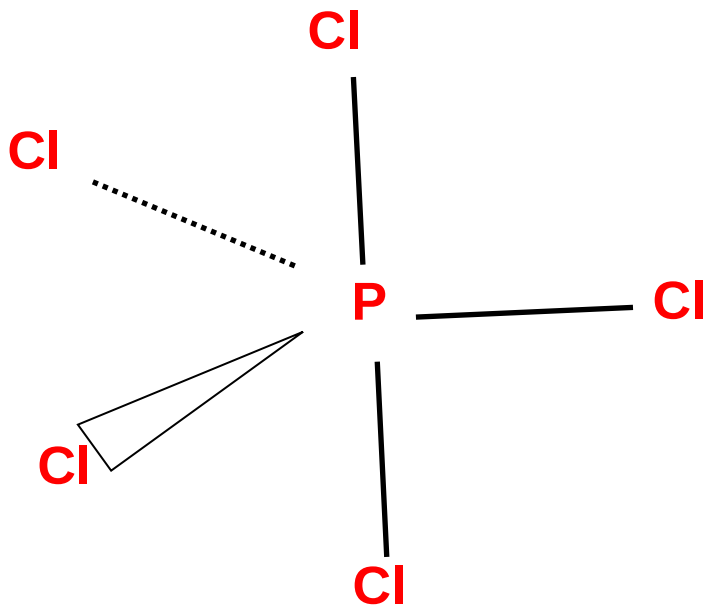
$$t_4 = \frac{\sqrt{5}}{5}(ns) + \frac{\sqrt{2}}{2}(np_z) + \frac{3\sqrt{30}}{30}(nd_{z2})$$

$$t_5 = \frac{\sqrt{5}}{5}(ns) - \frac{\sqrt{2}}{2}(np_z) + \frac{3\sqrt{30}}{30}(nd_{z2})$$

- Le recouvrement des O.A. hybrides t_i avec l'O.A ($3p_z$) des 5 chlores (Cl : $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^2\ 3p_z^1$) donne 5 O.M. liantes Ψ_i et par conséquent 5 liaisons P— Cl identiques de point de vue énergie :

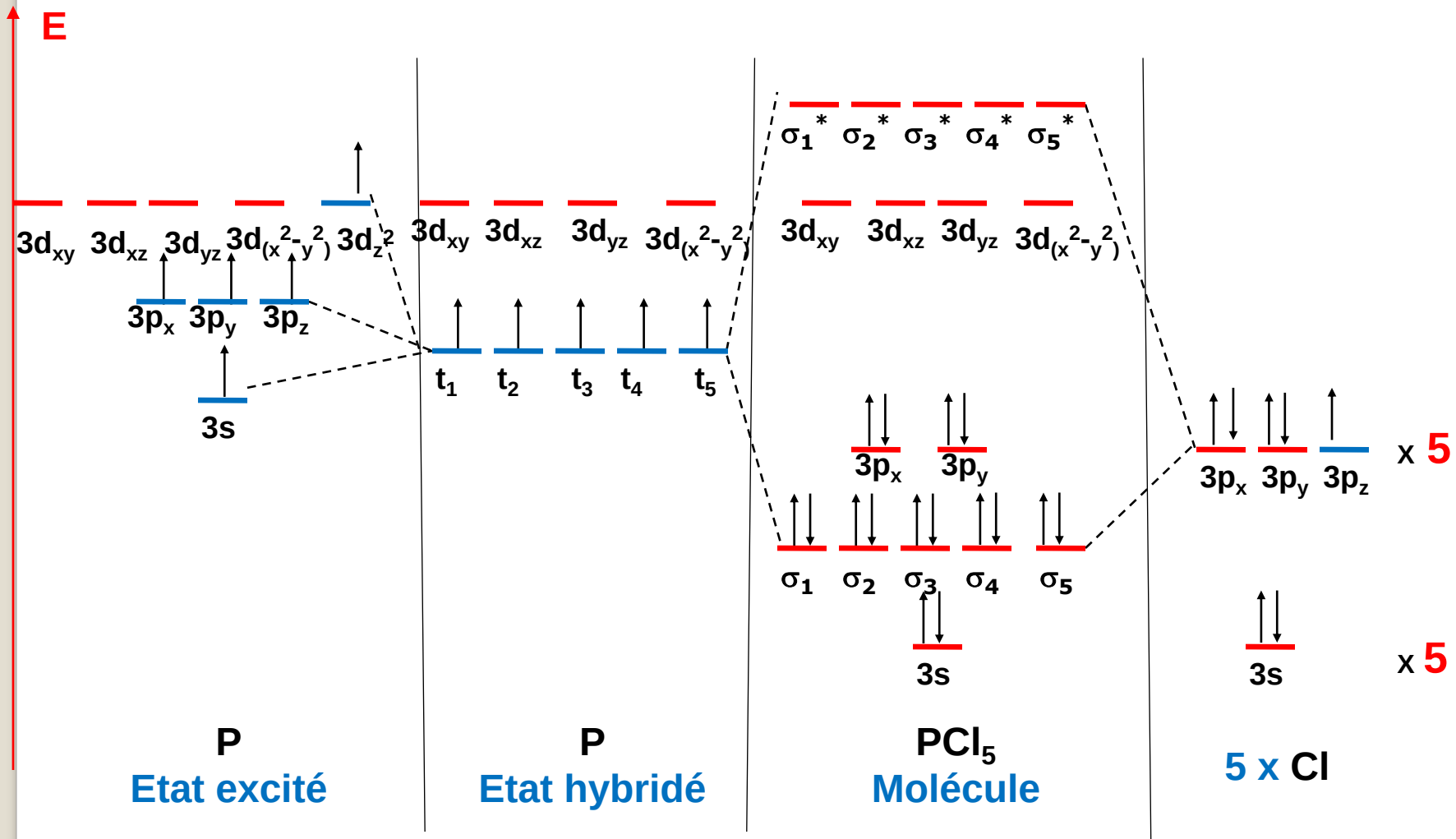
$$\Psi_i = C_1 t_i + C_2.(pz_i) \qquad \text{avec : } i = 1, 2, 3, 4, 5$$





Molécule bipyramidale à base triangulaire

Diagramme des niveaux d'énergie des OM de PCl_5 :



C.E. de PCl_5 : $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5)^{10}$ $N = \frac{1}{2}(10-0) = 5$ (5σ).

VI- HYBRIDATION sp^3d^2 (ou d^2sp^3)

- Cette hybridation permet d'expliquer la géométrie des molécules octaédriques de formule générale AX_6. Elle consiste à combiner de manière linéaire l'O.A. (ns), les 3 O.A. np (np_x, np_y, np_z) avec 2 O.A. nd (par convention on prend nd_{z^2} et $nd_{(x2-y2)}$ de l'atome central A, afin d'obtenir 6 O.A. hybrides équivalentes t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 et t_6 qui sont orientées vers les sommets d'un octaèdre régulier.

- Les six O.A. hybrides t_i sont donc des combinaisons linéaires des O.A. ns, np_x, np_y, np_z, nd_{z2} et $nd_{(x2-y2)}$ telles que :

$$t_i = a_i(ns) + b_i(np_x) + c_i(np_y) + d_i(np_z) + e_i(nd_{z2}) + f_i(nd_{(x2-y2)})$$

$$(i = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ et } 6)$$

Exemple : *la molécule* SF_6

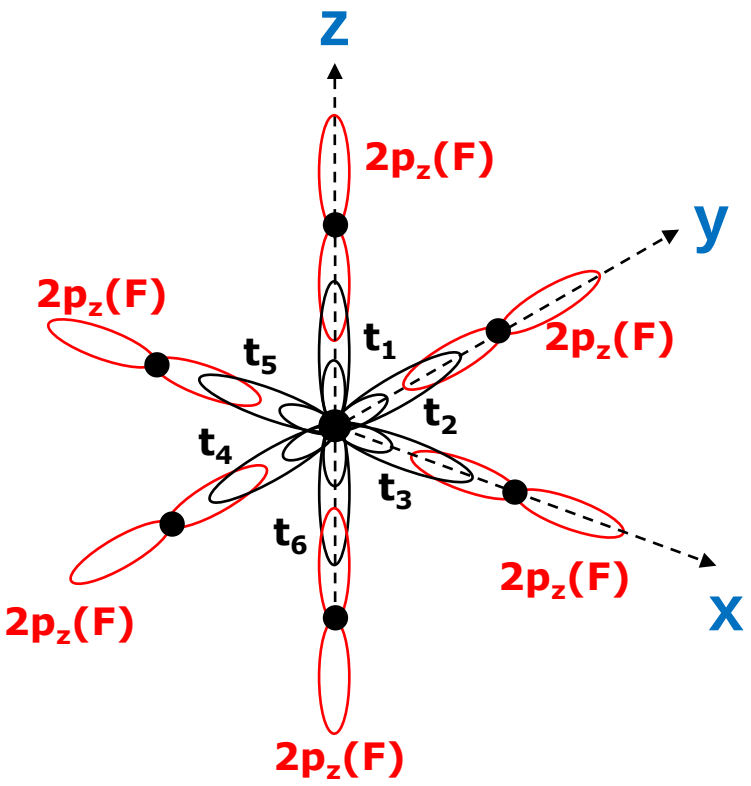
L'état de valence fondamental de l'atome central S est $3s^2 3p_x^2 3p_y^1 p_z^1 3d^0$, à l'état excité devient $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 p_z^1 3d^2$. Par conséquent, L'état d'hybridation sp^3d^2 du soufre est basé sur la combinaison linéaire de l'O.A. 3s, des trois O.A. ($3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) et des deux O.A. nd ($3d_{z2}$, $3d_{(x2-y2)}$) et conduit à la formation de six O.A. hybrides équivalentes t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 et t_6.

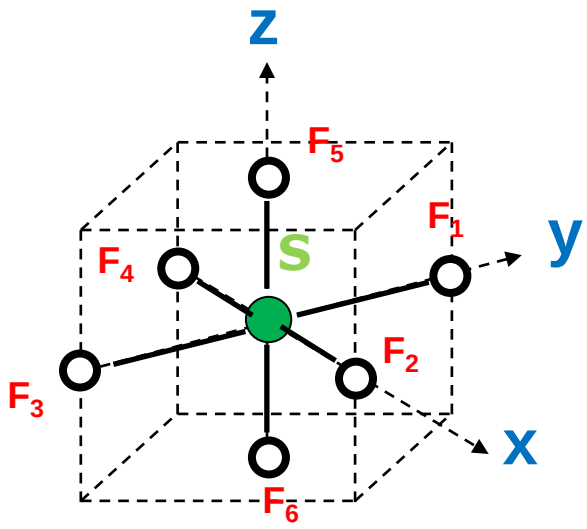
Le recouvrement des six O.A. hybrides avec les six O.A. $2p_z$ des six atomes fluors conduit à six O.M. liantes Ψ_i qui donnent naissance à six liaisons S—F identiques énergiquement.

$$\Psi_i = C_1 t_i + C_2 p_{zi} \qquad \text{avec} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

Le recouvrement des 6 O.A. hybrides t_i avec les 6 O.A. $2p_z$ des six atomes fluors conduit à six O.M. liantes Ψ_i qui donnent naissance à six liaisons S—F identiques énergiquement.

$$\Psi_i = C_1 t_i + C_2 p_{zi} \qquad \text{avec} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$





$$t_1 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) + \frac{\sqrt{2}}{2}(np_x) - \frac{\sqrt{12}}{12}(nd_{z2}) + \frac{1}{2}(nd_{(x2-y2)})$$

$$t_2 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) - \frac{\sqrt{2}}{2}(np_x) - \frac{\sqrt{12}}{12}(nd_{z2}) + \frac{1}{2}(nd_{(x2-y2)})$$

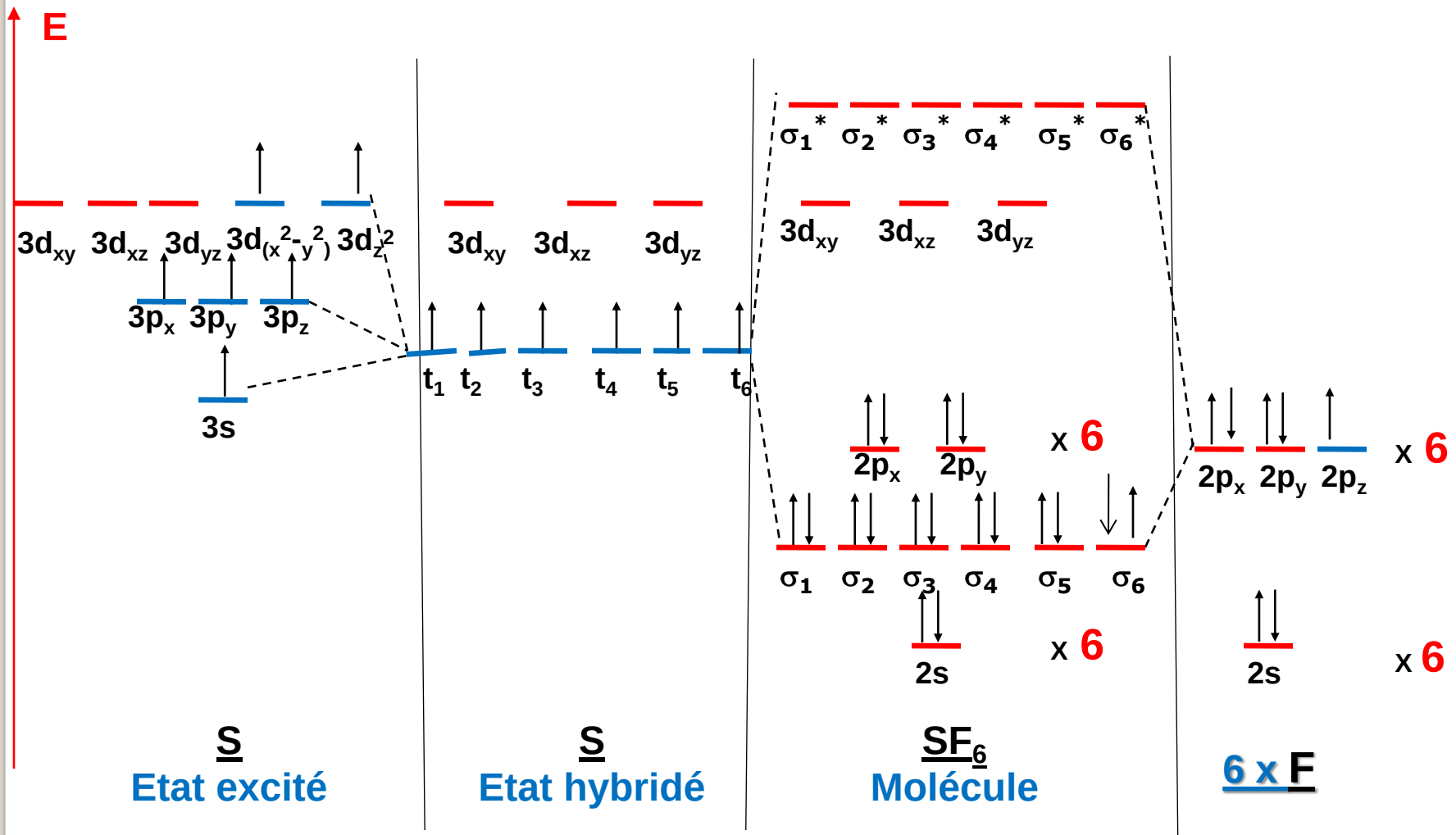
$$t_3 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) + \frac{\sqrt{2}}{2}(np_y) - \frac{\sqrt{12}}{12}(nd_{z2}) - \frac{1}{2}(nd_{(x2-y2)})$$

$$t_4 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) - \frac{\sqrt{2}}{2}(np_y) - \frac{\sqrt{12}}{12}(nd_{z2}) - \frac{1}{2}(nd_{(x2-y2)})$$

$$t_5 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) + \frac{\sqrt{2}}{2}(np_z) + \frac{2\sqrt{12}}{12}(nd_{z2})$$

$$t_6 = \frac{\sqrt{6}}{6}(ns) - \frac{\sqrt{2}}{2}(np_z) + \frac{2\sqrt{12}}{12}(nd_{z2})$$

Diagramme des niveaux d'énergie des OM de SF_6:



C.E. de SF_6 : $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6,)^{12}$

N = $\frac{1}{2}$ (12-0) = 6 (6σ).

VII. CONCLUSION

La théorie d'hybridation est un concept qui permet d'expliquer la géométrie d'une molécule déjà connue mais elle ne permet pas de la prévoir. *C'est la théorie de la répulsion entre les paires électroniques de valence* (V.S.E.P.R) qui permet de prévoir la géométrie des molécules.