

Chapitre 1 : Etude structurale des molécules organiques

Dans ce chapitre sont abordées des notions qui sont simplifiées afin de s'adapter à un cours de chimie organique, mais qui seront plus détaillées dans votre cours de chimie physique. Son objectif principal est de comprendre comment sont formées les molécules afin d'appréhender leur forme dans l'espace.

1. Les éléments constitutifs d'une molécule : les atomes

1.1. Configuration électronique

Rappels du programme de seconde GT

Un atome est neutre, et est formé :

- * d'un noyau contenant les nucléons : neutrons (neutres), et protons (porteurs d'une charge électrique positive +q)
- * d'électrons autour de ce noyau, chacun porteur d'une charge électrique négative -q.

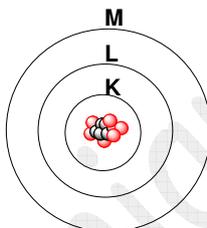
Les électrons, en nombre égal à celui de protons, sont dispersés autour du noyau dans des couches appelées : K pour la plus proche du noyau, remplie à 2 électrons, puis L et M, pleines avec 8 électrons (il existe d'autres couches de moindre importance, pour la chimie organique tout du moins). Les électrons se répartissent d'abord dans la couche la plus proche du noyau K, puis L, puis M. Une couche se remplit avant de passer à la couche supérieure.

La masse d'un atome lui est conférée par son noyau, la masse d'un électron étant négligeable.

Des isotopes sont des atomes qui diffèrent par le nombre de neutrons (même nombre de protons).

Si un atome prend ou perd un ou plusieurs électrons, il devient chargé et porte alors le nom d'ion. Plus précisément, chargé négativement (par apport d'électron), c'est un anion, chargé positivement (par perte d'électron), c'est un cation.

Le terme « élément chimique » regroupe les atomes et les ions qui possèdent le même nombre de protons. Ce nombre est appelé « numéro atomique » ou encore « Z ».



➤ Chaque atome est défini par le nombre de particules dans son noyau (= nucléons = protons + neutrons) et par son nombre d'électrons (nb protons = nb électrons)

➤ Les électrons se structurent autour du noyau :

→ dans des couches : couche K (= couche 1), L (=couche 2), M (=couche 3)...

→ au sein de ces couches dans des « orbitales » : régions de l'espace dans lesquelles se placent les électrons. La couche 1 contient une seule orbitale, la couche 2 en contient 4.

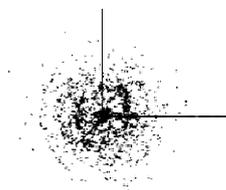
NB : Il est complètement exclu qu'un électron se situe en dehors d'une orbitale.

➤ La forme de ces orbitales sera à l'origine de celle des molécules.

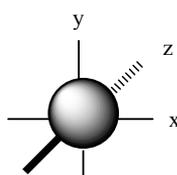
On distingue plusieurs types d'orbitales :

- * les orbitales « s », de forme sphérique, centrées sur le noyau atomique

Si l'on avait la possibilité de prendre plusieurs photos successives de l'endroit où se trouvent les électrons dans une orbitale s et qu'on les superpose, on obtiendrait grossièrement ceci (image de la probabilité de présence des électrons = nuage électronique). La probabilité de présence d'un électron est déterminée par une équation mathématique que vous verrez en chimie physique.



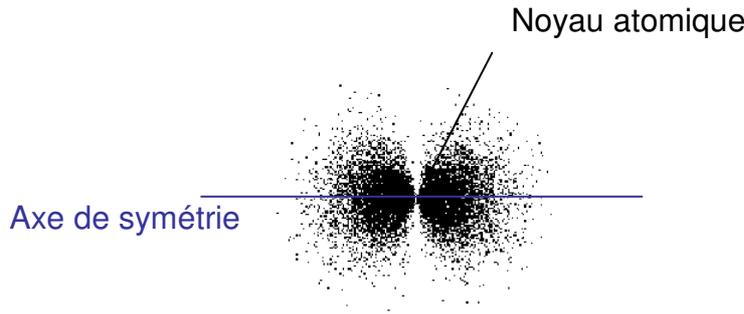
Les électrons se situent à l'intérieur d'un volume globalement sphérique avec le noyau atomique au centre, volume que l'on représente donc classiquement par une sphère :



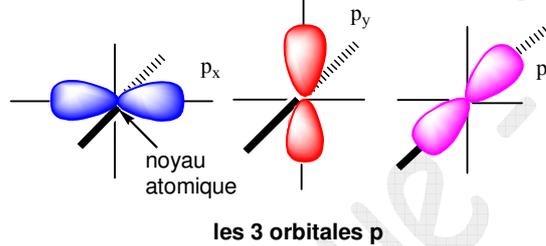
orbitale s

* les orbitales « p », de forme oblongue :

Si l'on avait la possibilité de prendre plusieurs photos successives de l'endroit où se trouvent les électrons dans la région de l'espace que l'on appelle « orbitale p » et qu'on les superpose, on obtiendrait grossièrement ceci (image de la probabilité de présence d'électrons)

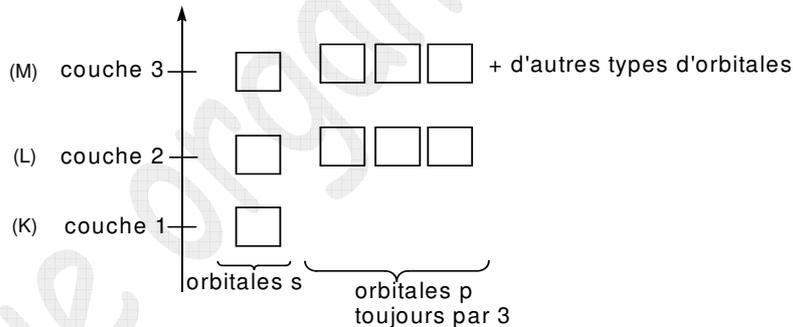


Cet espace a à peu près la forme de deux pommes ou deux poires tête-bêche, de volumes identiques, avec un axe de symétrie qui passe au milieu et le noyau atomique entre les deux (d'où la représentation classique d'une orbitale p cf ci-dessous). Si l'on assimile cet axe de symétrie à une direction dans l'espace, on peut dénombrer trois orbitales de type p : une axée selon l'axe x, appelée p_x , une autre selon l'axe y, appelée p_y , et la troisième selon l'axe z, appelée p_z .



Il existe d'autres types d'orbitales ayant une importance moindre en chimie organique, mais que vous verrez en chimie physique.

➤ Distribution des orbitales au sein des couches



La couche 1 ne comporte qu'une seule orbitale, elle est de type s : on l'appelle 1s (1 pour couche 1),

La couche 2 comporte une orbitale s (appelée 2s) et les trois orbitales p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)

A partir de la couche 3, les couches comportent une orbitale s, trois orbitales p, et d'autres types d'orbitales.

➤ Règles de remplissage électronique = façon de placer les électrons d'un atome autour de son noyau, dans les couches et les orbitales.

* Une orbitale atomique, quelle qu'elle soit, contient au maximum 2 électrons.

* La couche 1 se remplit avant qu'un électron n'aille dans la couche 2, de même la couche 2 se remplit avant de passer à la couche 3 (les électrons se placent d'abord au plus près du noyau positif, car ils sont ainsi mieux retenus).

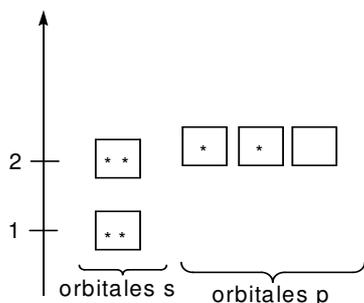
* Dans une même couche, les orbitales p sont à un niveau d'énergie légèrement supérieur à celui de l'orbitale s, laquelle sera donc remplie par deux électrons avant qu'ils n'ailent se placer dans une orbitale p. Les trois orbitales p étant rigoureusement identiques, à un même niveau d'énergie, un électron occupe d'abord une orbitale p vide avant d'en compléter une à deux électrons.

Par exemple pour le carbone, qui possède 6 électrons :

Deux électrons se placent dans 1s

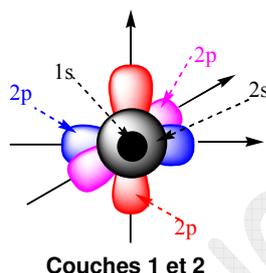
Puis deux électrons se placent dans 2s

Puis deux électrons dans deux des orbitales 2p :



La **configuration électronique** du carbone ${}^6\text{C}^4$ (le nombre total d'électrons et celui de la couche de valence sont retrouvés grâce au tableau périodique) est donc : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (on groupe parfois les orbitales p et on note : $1s^2 2s^2 2p^2$, ce que vous écriviez en seconde (K)² (L)⁴). $1s^2$ veut dire qu'il y a 2 électrons dans l'orbitale s de la couche 1, $2s^2$ qu'il y a 2 électrons dans l'orbitale s de la couche 2, $2p_x^1$ qu'il y a 1 électron dans l'orbitale p_x de la couche 2 etc.
Remarque : on a choisi p_x et p_y de façon conventionnelle (mais on aurait pu aussi dire $1s^2 2s^2 2p_y^1 2p_z^1$).

Voici la représentation schématique des couches 1 et 2 avec leurs orbitales (le noyau atomique est à l'intersection des trois axes)



1.2. Le tableau périodique partiel

La classification périodique « partielle » (= tableau incomplet, reprenant les éléments les plus utilisés en chimie organique, ou utiles à la compréhension de la logique du tableau) a été vue en classe de seconde :

Famille	Alcalins (sauf H)	Alcalino-terreux	Famille du Bore	Famille du carbone	Famille de l'azote	Famille de l'oxygène	Famille des halogènes	gaz nobles = gaz rares
1ère période couche 1	${}_1\text{H}^1$							${}_2\text{He}^2$
2ème période couches 1 & 2	${}_3\text{Li}^1$	${}_4\text{Be}^2$	${}_5\text{B}^3$	${}_6\text{C}^4$	${}_7\text{N}^5$	${}_8\text{O}^6$	${}_9\text{F}^7$	${}_{10}\text{Ne}^8$
3ème période couches 1, 2 & 3	${}_{11}\text{Na}^1$	${}_{12}\text{Mg}^2$	${}_{13}\text{Al}^3$	${}_{14}\text{Si}^4$	${}_{15}\text{P}^5$	${}_{16}\text{S}^6$	${}_{17}\text{Cl}^7$	${}_{18}\text{Ar}^8$
	${}_{19}\text{K}^1$						${}_{35}\text{Br}^7$	${}_{36}\text{Kr}^8$
							${}_{53}\text{I}^7$	${}_{54}\text{Xe}^8$

Pour un atome X : ${}_Z\text{X}^a$

Z est le numéro atomique = nombre de protons dans le noyau = nombre d'électrons autour du noyau. a = nombre d'électrons dans la couche la plus externe = couche périphérique = couche de valence.

Les électrons de la couche de valence (appelés électrons de valence) sont ceux qui vont participer à la formation de liaisons entre les atomes et intervenir lors des réactions chimiques.

Il faut remarquer (le tableau est magique !) que le nombre d'électrons dans la couche de valence est de 1 pour la 1^{ère} colonne du tableau (alcalins), progresse régulièrement de 1 pour arriver à huit pour la huitième colonne (gaz rares sauf He). Pour une même colonne, les atomes ont donc le même nombre d'électrons de valence, ce qui leur confère des propriétés similaires (exemple, les halogènes sont des atomes qui réagissent de façon très semblable).

A ce stade, vous devriez être capable de donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et celle de l'atome de chlore

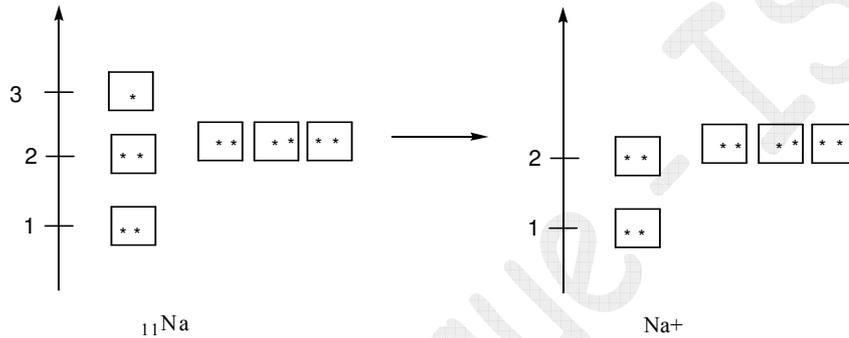
2. La liaison covalente

La liaison covalente relie les atomes les uns aux autres (par l'intermédiaire de leurs électrons de valence) pour former des édifices stables, les molécules. Les seuls atomes à exister en tant que tels, car très stables et inertes, sont les gaz rares (Hélium He, Néon Ne etc). Leur point commun est le fait qu'ils ont huit électrons sur leur couche de valence, sauf bien sur l'hélium, He, qui ne peut posséder que 2 électrons car n'a que la couche 1. Ces structures sont appelées structures en duet (2) pour les atomes de la 1^{ère} période du tableau ou en octet (8) pour les autres.

La plupart des atomes (au moins ceux des trois premières périodes du tableau) cherchent donc à acquérir cette configuration électronique particulière, soit 8 électrons en périphérie, pour augmenter leur stabilité. Pour cela, les atomes vont avoir trois choix selon leur nombre d'électrons de valence au départ :

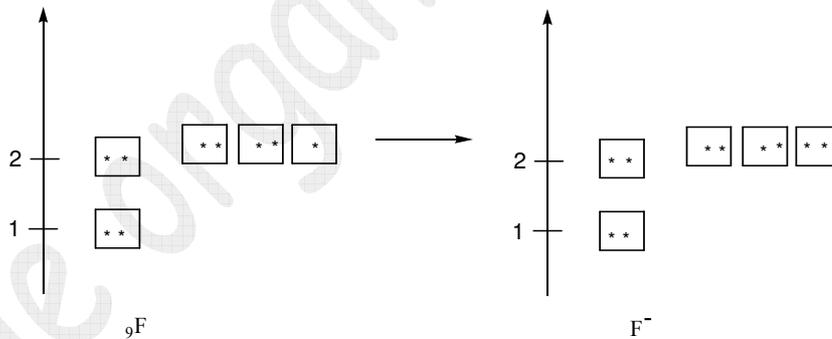
*céder des électrons : → cation

Exemple $_{11}\text{Na} : (\text{K})^2 (\text{L})^8 (\text{M})^1$ peut devenir $\text{Na}^+ (\text{K})^2 (\text{L})^8$. Le fait de perdre un électron fait que la couche périphérique n, (M) devient la couche n-1 (L), contenant 8 électrons. Ce comportement peut être le fait des atomes ayant un nombre d'électrons de valence ≤ 3 .



*capturer des électrons : → anion

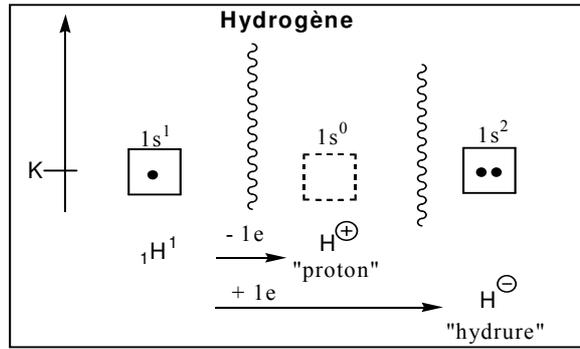
Exemple $_{9}\text{F} : (\text{K})^2 (\text{L})^7$ peut devenir $\text{F}^- (\text{K})^2 (\text{L})^8$. Le fait de prendre un électron pour devenir l'anion F^- complète la couche périphérique du fluor à 8 électrons. Ce comportement peut être le fait des atomes ayant un nombre d'électrons de valence ≥ 5 .



*mettre en commun des électrons avec d'autres atomes (création de liaisons covalentes) : → molécule ; c'est le cas typique du carbone qui a 4 électrons de valence : perdre 4 électrons pour que la couche n-1 devienne la couche périphérique, ou en acquérir 4 pour que la couche n soit complétée à huit, demanderait un saut trop élevé en énergie.

Exceptions à la règle de l'octet (8 électrons autour d'un atome) : extension de la couche de valence P et S : dans le tableau partiel donné, P et S sont des atomes particuliers qui peuvent posséder plus de huit électrons dans leur couche périphérique quand ils forment certaines molécules.

Cas particulier de l'hydrogène, qui peut perdre facilement un électron pour devenir H^+ (appelé improprement « proton »), avec une orbitale 1s vide (= « vacante »), mais qui peut aussi prendre un électron pour compléter son unique orbitale 1s avec deux électrons et devenir l'anion hydruure :

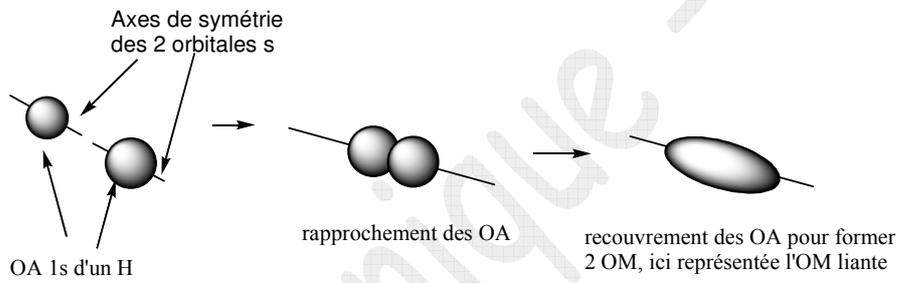


► Liaisons covalentes et orbitales

La mise en commun de deux électrons pour réaliser la liaison se fait par combinaison de deux orbitales atomiques (OA), de la couche de valence, ce qui donne naissance à deux orbitales dites orbitales moléculaires (OM) : une liante, qui réalise en fait la liaison covalente stable, et une dite antiliante, d'énergie supérieure, dans laquelle les électrons ont la possibilité de se trouver, mais dans ce cas la liaison est déstabilisée (c'est une orbitale qui va intervenir dans les réactions chimiques, lors des ruptures de liaisons).

Exemple de H-H

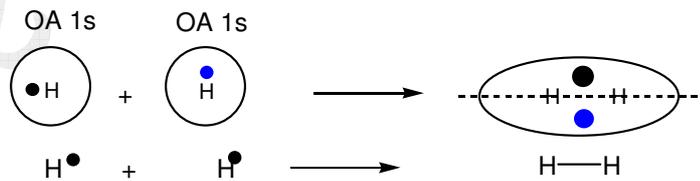
Les deux orbitales atomiques (OA) 1s des deux H se rapprochent jusqu'à se recouvrir (= se fondre) pour former les orbitales moléculaires :



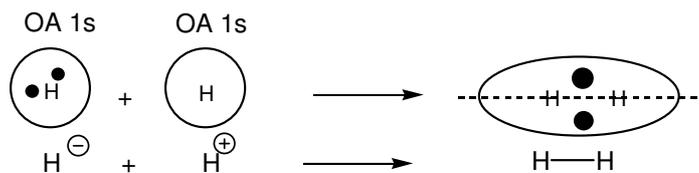
De façon générale, ce type de recouvrement frontal des OA (encore appelé recouvrement axial) pour former une liaison est propre à la liaison dite « simple », appelée liaison σ : les axes de symétrie des OA sont colinéaires lors du recouvrement. Lorsque la liaison est créée, c'est dans l'axe passant par les deux noyaux atomiques que l'on peut trouver le doublet liant : il est fortement retenu entre les deux charges positives que sont les noyaux et la liaison σ est une liaison très forte.

On peut envisager deux modes de formation de cette liaison à deux électrons :

Soit chacune des OA contient un électron : exemple de H_2 avec deux H à l'état fondamental, $1s^1$



Soit c'est la même orbitale qui amène les deux électrons (dans ce cas on parle de liaison « dative », ou de covalence dative) : exemple de la liaison entre un hydrure H^- ($1s^2$) et un proton H^+ ($1s^0$)



Une fois la liaison formée, une liaison dative est identique à une liaison covalente « classique ». Par exemple, quand on considère H_2 , on est incapable de dire de quelle façon la liaison a été formée.

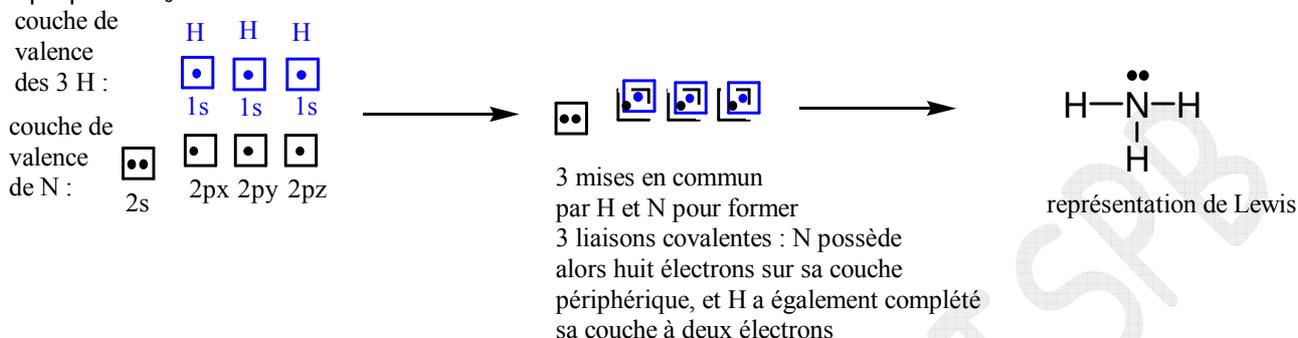
Remarque : de façon générale dans ce cours, les charges moins et plus seront souvent entourées de façon à bien les distinguer (mais aucune différence n'est à faire entre les charges entourées et celles qui ne le sont pas).

► Lewis et la liaison covalente

Lewis était un chimiste américain (1875-1946) qui a publié en 1916 sa théorie de la liaison covalente et ses premières représentations de molécules, dites représentations de Lewis :

les liaisons covalentes sont représentées sous forme de trait entre les atomes,
les doublets libres (= doublets non liés) d'un atome sont représentés soit sous forme de trait autour de l'atome, soit sous forme de deux points qui symbolisent les deux électrons. Les électrons des doublets libres se situent dans une même orbitale.

Exemple pour NH_3 :



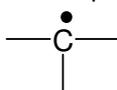
Les atomes créent des liaisons grâce aux électrons de la couche externe (= de valence). En conséquence et en général, pour un atome donné, le nombre d'électrons engagés dans des liaisons covalentes est toujours le même. Le nombre de doublets liants et non liants qu'il possède dans une molécule sont donc également toujours les mêmes.

	H ¹ et famille	B ³ et famille	C ⁴ et famille	N ⁵ et famille	O ⁶ et famille	F ⁷ et famille
Nb doublet liant	1	3	4	3	2	1
Nb de doublet libre	0	0	0	1	2	3
représentation	H—	$\begin{array}{c} \square \\ \\ \text{B} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ \text{N} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$

Il est fondamental de se rappeler que les éléments de la 1^{ère} et 2^{ème} période représentés dans le tableau ci-dessus ne possèdent qu'une (pour H) ou 4 (pour les autres éléments) orbitales autour de leur noyau. Etant donné qu'une liaison « occupe » une orbitale et qu'un doublet non lié aussi, le nombre de liaisons et de doublets libres ne peut **jamais** excéder 1 (pour H) ou 4 (pour les autres) au total.

Le cas du bore : le bore établit 3 liaisons en général (mais peut dans certains composés en établir une quatrième de façon dative), cf ci-dessous. Quand il est relié 3 fois, sa quatrième orbitale est vacante. Les orbitales vacantes sont symbolisées par un rectangle (cf ci-dessus pour le bore).

Remarque : il se peut qu'autour d'un atome il n'y ait dans une orbitale qu'un seul électron. Dans ce cas on ne parle pas de molécule, mais de « radical », ces structures sont très peu stables et ne sont observées que de façon transitoire au cours de réactions chimiques. L'électron isolé dit « célibataire » est symbolisé sous forme d'un point. Exemple :

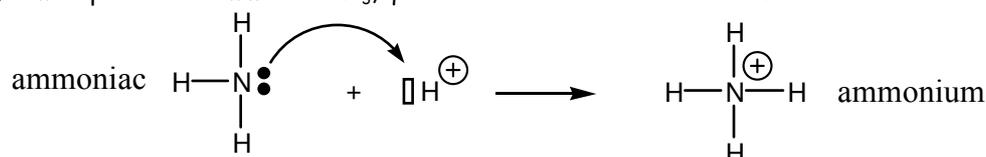


► Calcul de la charge portée par un élément

Très souvent, dans les structures chimiques que l'on représente, on omet de dessiner les doublets libres présents : c'est la charge nette mentionnée (nulle, + ou -) qui indique le nombre d'électrons autour d'un élément dans une molécule ou un ion (charge nette = nombre d'électrons en plus ou en moins par rapport à l'état fondamental atomique, tel que noté dans le tableau périodique). Cependant, ces doublets libres vont souvent avoir une grande importance dans les réactions des composés concernés. Il est par conséquent essentiel de savoir les attribuer en fonction de la charge.

Exemple du cation ammonium NH_4^+

L'ammonium est formé à partir de l'ammoniac NH_3 , qui établit une liaison dative avec H^+ :



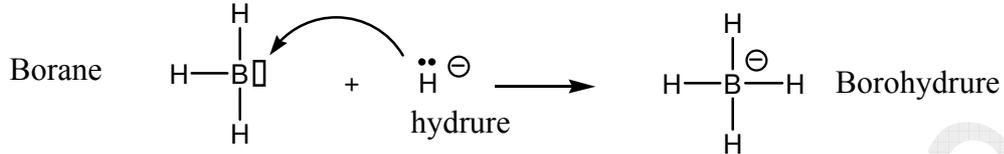
Toutes les liaisons sont simples, de type σ . L'azote dans l'ammonium n'a plus de doublet libre puisqu'il est engagé dans une liaison avec H.

Pour calculer la charge nette d'un élément : prendre le nombre d'électrons de valence de l'atome à l'état fondamental et retrancher le nombre de liaisons de l'élément considéré, ainsi que le nombre d'électrons non liés restants : soit pour N de

ammonium 5 (électrons état fondamental) - 4 (liaisons) - 0 (électrons non liés) = 1 , donc une charge $+$ pour N. pour N de ammoniac : 5 (électrons état fondamental)- 3 (liaisons)- 2 (électrons du doublet) = 0 , N non chargé.

Ne pas confondre le calcul de la charge avec le calcul du nombre d'électrons autour d'un atome pour savoir s'il respecte la règle de l'octet : pour la règle de l'octet, compter deux électrons par liaison de l'atome considéré, et ajouter les électrons non liés. Pour N de ammonium : 8 (2×4 liaisons) + 0 (électrons non liés) = 8 (= respecte la règle de l'octet). Pour N de l'ammoniac : 6 (2×3 liaisons) + 2 (électrons non liés) = 8 (respecte également la règle de l'octet).

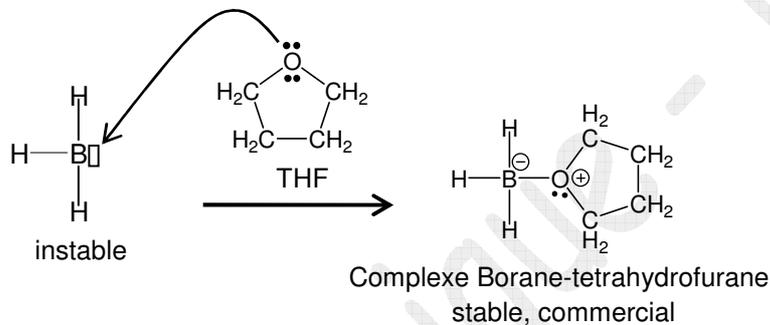
Exemple de BH_4^- (anion borohydrure) formé à partir du borane BH_3 :



Charge nette du bore dans BH_4^- : 3 (électrons de valence) - 4 (liaisons) - 0 (électrons non liés) = -1

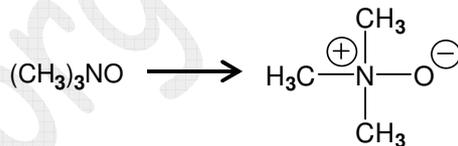
Vérification du respect de la règle de l'octet pour B dans BH_4^- : 2×4 (liaisons) + 0 (électrons non liés) = 8

Vérification du respect de la règle de l'octet pour B dans BH_3 : 2×3 (liaisons) + 0 (électrons non liés) = 6 . Le bore n'a que six électrons autour de lui, BH_3 est instable ; c'est pourquoi BH_3 , qui est souvent utilisé dans certaines réactions chimiques, est disponible commercialement seulement à l'état dissous dans un solvant (exemple le tétrahydrofurane = THF) capable de le stabiliser par formation d'une liaison supplémentaire :



NB : Dans les schémas de formation de l'ammonium et du borohydrure ci-dessus, vous voyez apparaître une flèche qui symbolise le mouvement des électrons lors d'une réaction. Nous reverrons cela dans un chapitre ultérieur, mais il faut d'ores et déjà retenir la convention qui impose le sens de la flèche : elle part toujours des électrons pour aboutir à l'orbitale vacante.

Structure d'un oxyde d'azote



Dans un oxyde d'azote, la liaison N-O est faite également à partir du doublet libre de l'N. La charge sur N est positive : autour de cet élément, il y a donc : 5 (électrons de valence de l'atome de N) - 1 = 4 électrons, lesquels sont tous engagés dans une liaison : pas de doublet libre sur N. La charge sur l'oxygène est négative : autour de cet élément il y a donc : 6 (électrons de valence de l'atome d'oxygène) + 1 = 7 électrons, dont un est engagé dans une liaison avec N. Il en reste 6 . Il y a donc dans cette structure 3 doublets libres autour de l'oxygène.

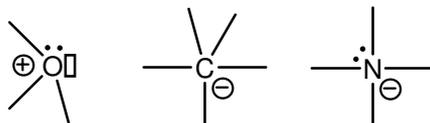
A ce stade vous devriez pouvoir répondre à ces questions :

* Vérifier que la charge nette de l'oxygène est égale à 0 pour H_2O et à -1 pour OH^- . Vérifier que l'oxygène respecte la règle de l'octet dans ces deux structures.



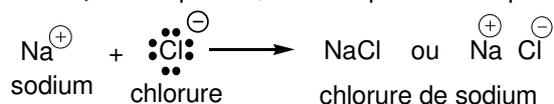
* Combien de doublets libres y a-t-il autour de l'oxygène dans H_3O^+ ?

* En quoi les trois représentations suivantes sont-elles fausses :



* Différences entre une liaison covalente et une liaison ionique

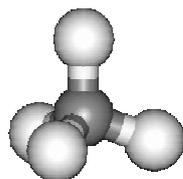
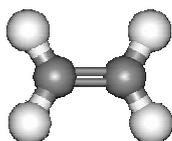
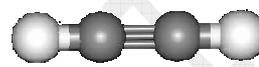
Une liaison ionique est une « simple » attraction électrostatique entre deux ions de signe contraire (chaque ion garde ses électrons, il n'y a pas de mise en commun d'électrons et pas de recouvrement d'orbitales atomiques). Cette liaison, sauf exception, n'existe que dans l'état solide, elle est détruite quand on solubilise le composé dans un solvant polaire (exemple dissolution du sel de cuisine NaCl dans l'eau). Cf chapitre 5, solvants polaires et apolaires.



3. Géométrie des molécules

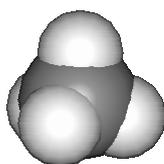
La réactivité chimique des molécules ainsi que leur éventuelle activité biologique dépendent pour une large part de leur géométrie (structure dans l'espace). Cette géométrie est conditionnée par l'orientation dans l'espace des liaisons covalentes, autrement dit par l'orientation des orbitales contenant les électrons de liaison.

La forme constatée des molécules organiques les plus simples :

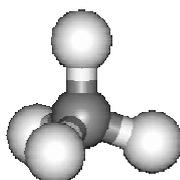
Méthane CH₄éthylène CH₂CH₂

acétylène HCCH

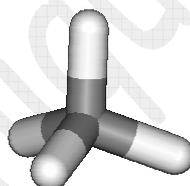
Remarque : ces images ont été générées par un logiciel de modélisation moléculaire. Traditionnellement, les hydrogènes sont représentés en blanc, les carbones en gris, les azotes en bleus, les oxygènes en rouge, le chlore en vert. Les représentations peuvent être de différents types : « compact », « boules et traits, ou modèle éclaté », « bâtons », « traits ». Exemples pour CH₄ :



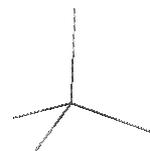
compact



éclaté



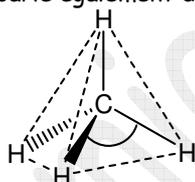
bâtons



traits

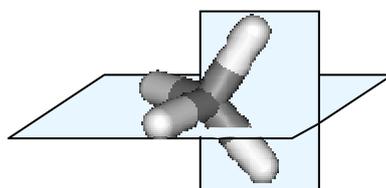
3.1. Le méthane CH₄

La géométrie du méthane est tétraédrique : avec le carbone placé au centre du tétraèdre, les H se situent à chacun des sommets. On parle également de géométrie pyramidale.



géométrie tétraédrique
(représentation de GRAM,
cf programme seconde), angles H-C-H d'environ 109°

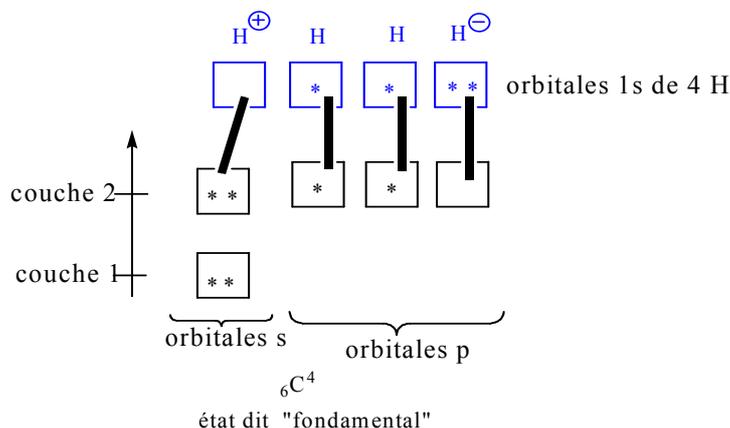
Le plan contenant deux des hydrogènes est perpendiculaire au plan contenant les deux autres :



Il a été vérifié expérimentalement que les 4 liaisons C-H du méthane étaient rigoureusement identiques.

* Comment expliquer la formation de ces quatre liaisons grâce à ce qui vient d'être vu à propos des orbitales et de la configuration électronique du carbone ?

On pourrait éventuellement tenter d'expliquer la formation des 4 liaisons C-H de la façon suivante :

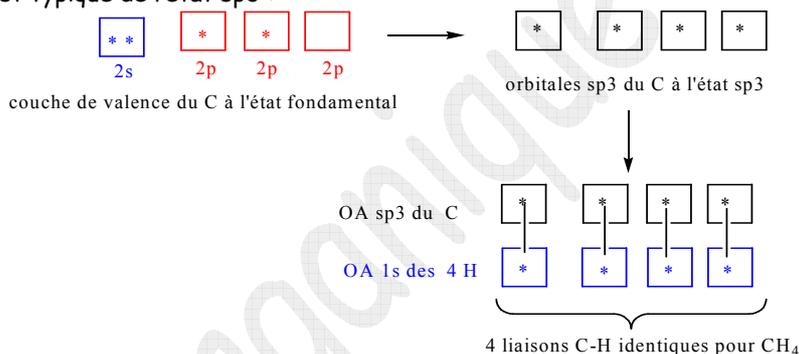


Une liaison serait obtenue par recouvrement de $1s^0$ de H^+ avec $2s^2$ de C, deux liaisons par recouvrement de $2p_x^1$ et $2p_y^1$ de C avec $1s^1$ de H, et une dernière liaison par recouvrement de $1s^2$ de H^- avec $2p_z^0$ de C.

Le problème de cette hypothèse est qu'une liaison serait différente des autres car issue du recouvrement de deux orbitales s, alors que les trois autres seraient issues du recouvrement d'une orbitale s avec une orbitale p.

Une autre hypothèse a été avancée par le chimiste et physicien américain Pauling (1901-1994) en 1939 : la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques, qui est l'hypothèse encore admise à l'heure actuelle : le carbone (et d'autres atomes) formerait des liaisons covalentes non pas à l'aide de ses orbitales s et p telles que précédemment décrites mais à partir d'orbitales hybrides, issues du « mélange » de ces orbitales (les orbitales hybrides correspondant à une équation mathématique qui est une combinaison des équations des orbitales s et p précédemment décrites). Trois états différents d'hybridation peuvent être décrits : états sp^3 (« mélange » d'une s + trois p), sp^2 (une s + deux p), sp (une s + une p).

Le carbone du méthane est typique de l'état sp^3 :



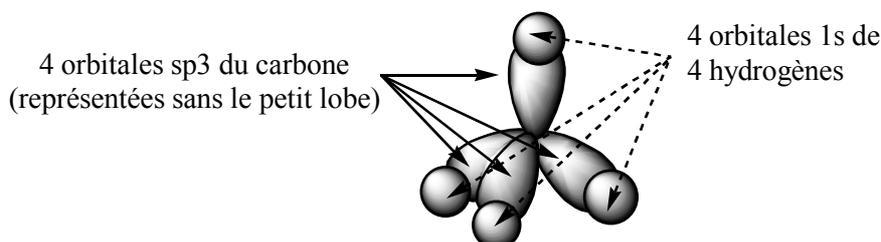
Dans l'état sp^3 , l'orbitale s et les trois orbitales p (d'où le nom de sp^3) du carbone se combinent pour redonner 4 orbitales hybrides sp^3 identiques dans lesquelles se répartissent les 4 électrons de la couche de valence du carbone (1 par orbitale). Chacune de ces 4 orbitales se « recouvre » avec l'orbitale 1s d'un hydrogène pour former 4 liaisons covalentes à deux électrons.

La forme grossière d'une orbitale hybride ressemble à celle d'une orbitale p, mais les deux lobes de part et d'autre du noyau ont un volume différent (il est courant dans une représentation de ces orbitales hybrides d'omettre celle du petit lobe) :

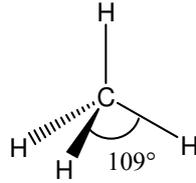


Le recouvrement des orbitales des 4H avec celles du carbone pour réaliser les quatre liaisons C-H est de type axial (axes colinéaires) : ce sont des liaisons σ .

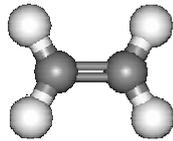
De façon générale, les liaisons simples (= quand il n'y a qu'une seule liaison entre deux atomes) sont toujours de type σ .



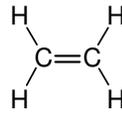
Dans CH_4 , et plus généralement pour les liaisons formées par un atome en état sp^3 , l'angle entre deux liaisons est d'environ 109° : les doublets électroniques de liaison exercent les uns sur les autres une répulsion identique, et par conséquent les 4 liaisons se placent à équidistance les unes des autres ; ceci est réalisé dans la géométrie tétraédrique :



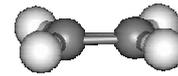
3.2. L'éthylène C_2H_4



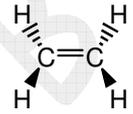
Ethylène vu « de face »



soit



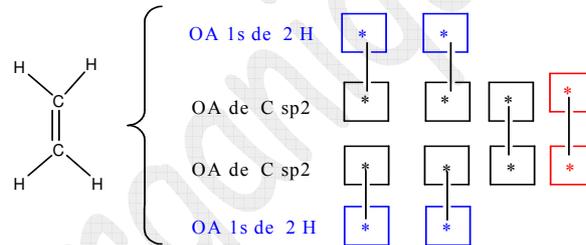
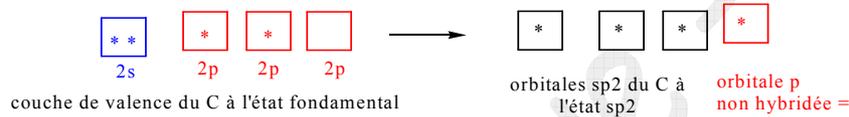
éthylène vu « de profil »



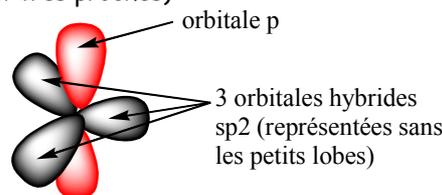
soit

L'éthylène est une molécule dite plane (= tous les noyaux atomiques sont inscrits dans un même plan).

Les deux carbones de l'éthylène sont typiques de l'état d'hybridation sp^2 :

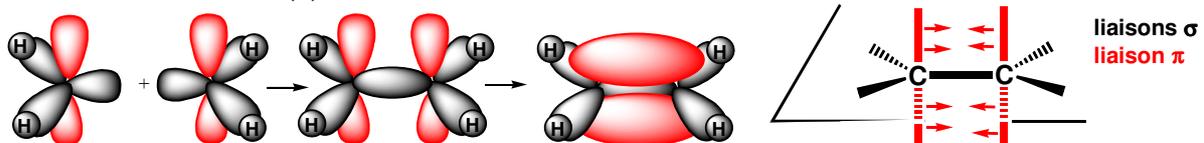


Dans l'état sp^2 , l'orbitale s et deux seulement des trois orbitales p (d'où le nom de sp^2) du carbone se combinent pour redonner 3 orbitales hybrides sp^2 identiques, une des orbitales p reste non hybridée (= « pure »). Les 4 orbitales obtenues (3 sp^2 + une p) se partagent les 4 électrons de la couche de valence du carbone (1 par orbitale, les niveaux énergétiques des orbitales sp^2 et p étant très proches) :



Les 3 orbitales sp^2 sont coplanaires à 120° les unes des autres. Ce type de géométrie est appelée géométrie trigonale. L'orbitale p est perpendiculaire au plan contenant les orbitales sp^2 .

Les liaisons C-H de l'éthylène sont formées par mise en commun des électrons et recouvrement d'une orbitale sp^2 du C avec l'orbitale s d'un H. Une des liaisons C-C est formée par recouvrement de deux orbitales sp^2 , l'autre est formée par recouvrement des deux orbitales p pures.



Les recouvrements sp^2/s (liaisons C-H) et sp^2/sp^2 (1^{ère} liaison C-C) sont de type axial et déterminent l'établissement de liaisons σ . Le recouvrement des deux orbitales p est de type différent : il est latéral (les axes de symétrie des deux orbitales p se recouvrent sont parallèles et non plus colinéaires), et détermine l'établissement d'une liaison dite π .

De façon générale, les liaisons doubles sont toujours formées d'une liaison σ et d'une liaison π .

Géométrie :

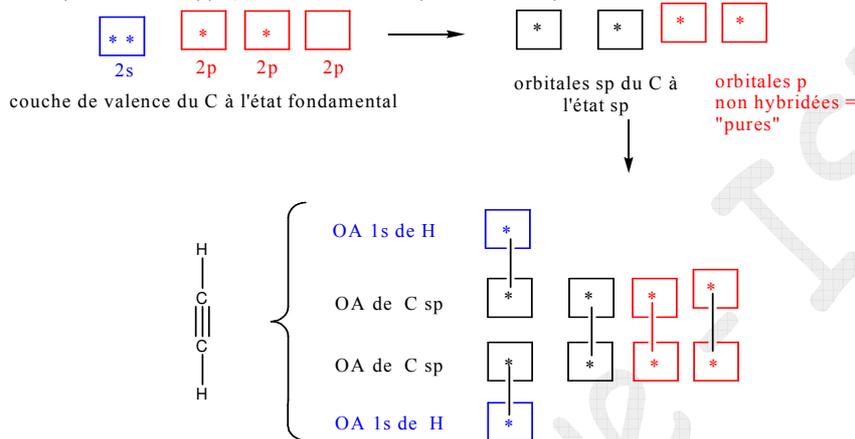
Les orbitales p de chaque carbone doivent impérativement se situer l'une en face de l'autre pour que le « recouvrement » soit efficace et donne lieu à une liaison covalente π. En conséquence, les 5 liaisons σ de l'éthylène sont coplanaires, ce qui donne à la molécule d'éthylène sa planéité.

Les électrons d'une liaison π ne sont pas situés dans l'axe des noyaux comme pour une liaison σ : une liaison π est toujours un peu moins forte qu'une liaison σ.

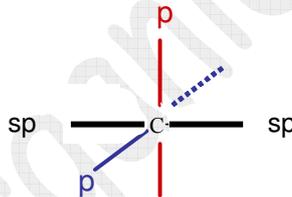
3.3. L'acétylène C₂H₂



L'acétylène est une molécule linéaire, les noyaux des atomes d'H et de C sont situés sur une même ligne. Les deux carbones de l'acétylène sont typiques de l'état d'hybridation sp :

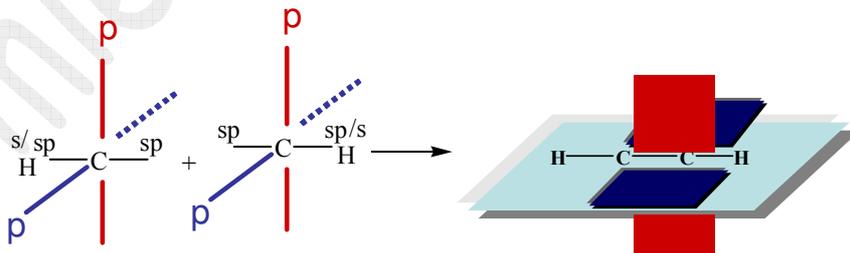


Dans l'état sp, l'orbitale s et une des trois orbitales p (d'où le nom de sp) du carbone se combinent pour donner 2 orbitales hybrides sp identiques, deux des orbitales p restant non hybridées (= « pures »). Les 4 orbitales obtenues (deux sp + deux p) se partagent les 4 électrons de la couche de valence du carbone (1 par orbitale).



Les deux orbitales sp sont à 180° l'une de l'autre. Ce type de géométrie est appelée géométrie digonale. Les deux orbitales p pures sont d'une part perpendiculaires entre elles, d'autre part perpendiculaires aux orbitales sp.

Les liaisons C-H de l'acétylène sont formées par mise en commun des électrons et recouvrement d'une orbitale sp du C avec l'orbitale s d'un H. Une des liaisons C-C est formée par recouvrement de deux orbitales sp, les deux autres sont formées par recouvrement deux à deux des orbitales p pures.

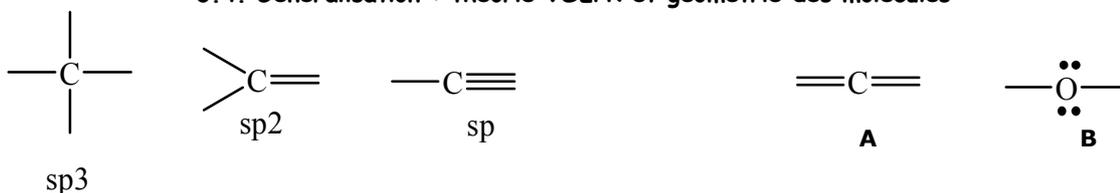


Les recouvrements sp/s (liaisons C-H) et sp/sp (1^{ère} liaison C-C) sont de type axial et déterminent l'établissement de liaisons σ. Le recouvrement de deux orbitales p est latéral, et détermine ici l'établissement de deux liaisons π.

De façon générale, les liaisons triples sont toujours formées d'une liaison σ et de deux liaisons π.

Géométrie : de par la géométrie digonale de l'état sp, l'acétylène est une molécule linéaire.

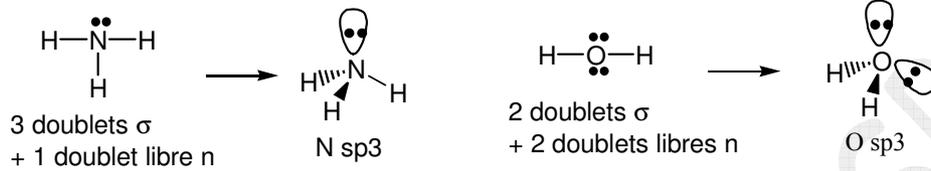
3.4. Généralisation : théorie VSEPR et géométrie des molécules



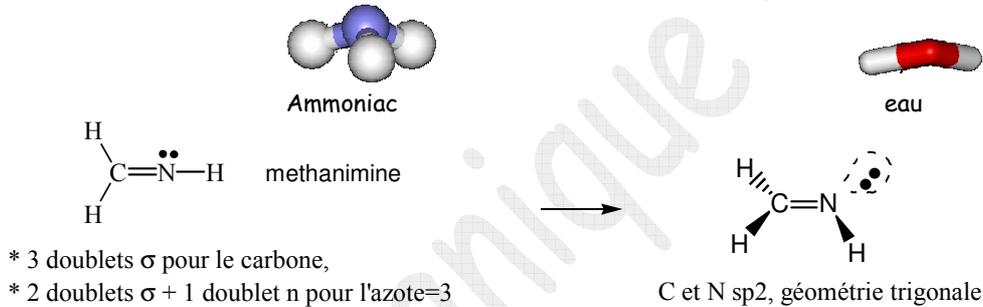
Le C possédant 4 liaisons simples sera toujours sp^3 , le carbone type éthylène, sp^2 et le carbone triplement lié sp . Mais qu'en est-il par exemple pour le carbone de la structure A, ou pour un O type structure B ci-dessus ?

La théorie VSEPR (qui sera vue plus précisément en cours de chimie physique) a été établie à partir du principe de répulsion des doublets d'électrons des liaisons σ et des doublets non liés n les uns avec les autres (elle ne prend pas en compte les électrons des liaisons π). Elle est valable pour la plupart des composés (vous verrez cependant une exception dans le chapitre consacré à un phénomène appelé mésomérie), et elle permet de retrouver simplement l'état d'hybridation d'un atome en fonction du nombre de doublets libres et de liaisons sigma autour de lui :

- * Nombre de liaisons σ + nombre de doublets libres = 4 \rightarrow état sp^3
- * Nombre de liaisons σ + nombre de doublets libres = 3 \rightarrow état sp^2
- * Nombre de liaisons σ + nombre de doublets libres = 2 \rightarrow état sp



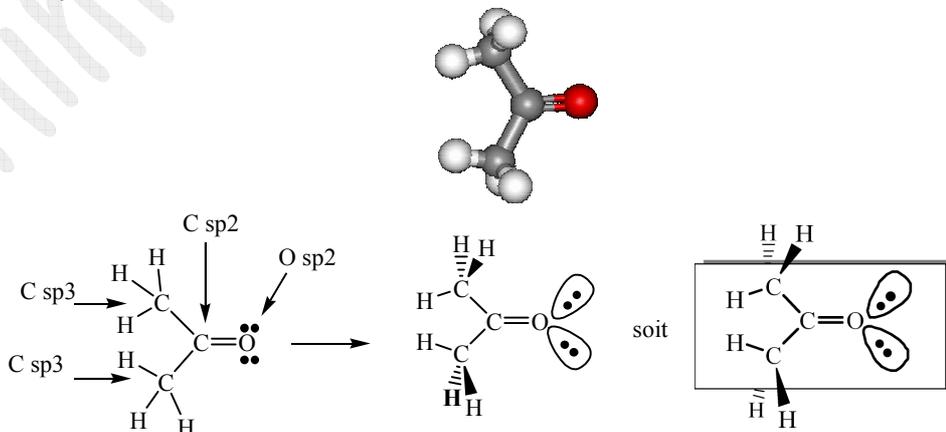
Exemple NH_3 : géométrie tétraédrique car sp^3 (car 4 doublets), ce qui veut dire que N peut être placé au centre d'un tétraèdre avec les trois liaisons avec H allant dans la direction de 3 sommets du tétraèdre (le 4ème sommet est occupé par le doublet libre), idem pour O de H_2O : sp^3 , géométrie tétraédrique, O peut être placé au centre d'un tétraèdre, les deux liaisons avec H pointant vers deux sommets du tétraèdre, les deux doublets libres pointant vers les autres sommets. En ce qui concerne le volume occupé dans l'espace par la molécule, il faut se rappeler que seuls les noyaux peuvent être pris en compte (les électrons n'ont aucune masse) :



Dans la méthanimine, C et N sont sp^2 : les trois liaisons sigma de C et les deux liaisons sigma de N peuvent être placés dans le même plan, à 120° les uns des autres, pour réaliser une géométrie type $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. La méthanimine est une molécule plane.

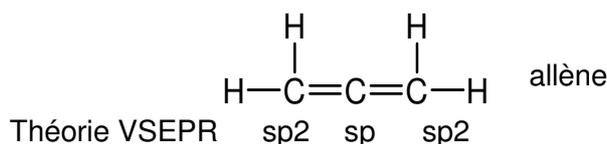
De façon générale, une molécule est plane quand tous ses noyaux peuvent être inscrits dans un même plan, ou autrement dit, quand toutes ses liaisons sigma peuvent être inscrites dans un même plan.

* **Acétone CH_3COCH_3 :**

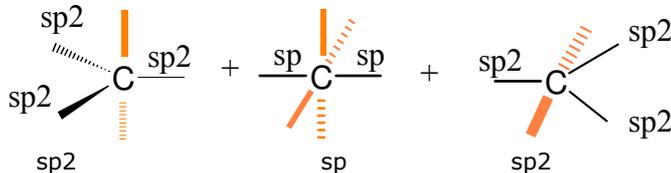


géométrie trigonale sp^2 plane pour le C de la double liaison : les 3 noyaux atomiques de C et celui de O sont dans le même plan
 Mais les 3 H sur chaque carbone ne peuvent pas l'être (géométrie tétraédrique sp^3)

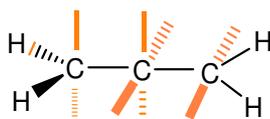
* Allène



L'application de la théorie VSEPR permet de définir l'état d'hybridation des trois carbones, et la géométrie dans l'espace de ce composé (orbitales p en rouge) :



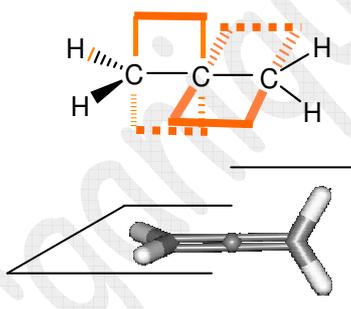
Les 1ères liaisons C-C sont formées par recouvrement axial d'orbitales sp^2 / sp :



Les deux autres liaisons sont des liaisons pi formées par recouvrement latéral 2 à 2 des orbitales p. Le fait que :

- 1) l'orbitale p du C sp^2 soit perpendiculaire au plan formé par les liaisons sigma C-H et C-C
- 2) les 2 orbitales p de l'état sp soient perpendiculaires entre elles,
- 3) les orbitales p réalisant une liaison pi doivent être placées les unes en face des autres

aboutit à la géométrie particulière de la molécule d'allène :



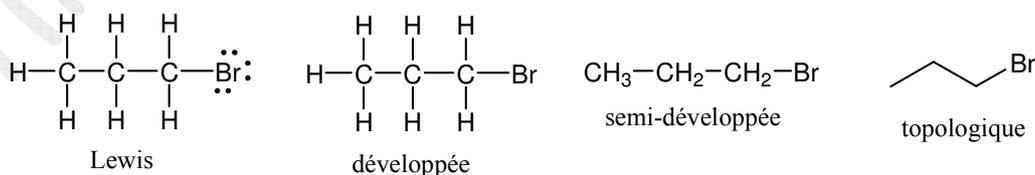
La molécule d'allène n'est pas plane, chaque « moitié » de molécule se situe dans un plan perpendiculaire (il est à noter que la rotation autour de l'atome de C central est impossible, la perpendicularité d'origine des orbitales p du C sp devant être conservée).

4. Les différentes façons de représenter les molécules

4.1. Représentations planes : Lewis, formules développées et semi-développées

Une représentation plane doit donner l'enchaînement des atomes les uns aux autres.

Définitions :



La représentation de Lewis fait apparaître les liaisons et les doublets libres éventuellement présents autour des atomes, La formule développée fait également apparaître les liaisons, mais pas les doublets, on sait si des doublets sont présents en fonction de la charge de l'atome : ici aucune charge n'est affectée au brome : son nombre « normal » d'électrons de valence étant 7, les trois doublets sont présents (1 électron pour la liaison, reste 6 à placer, soit trois doublets non liés).

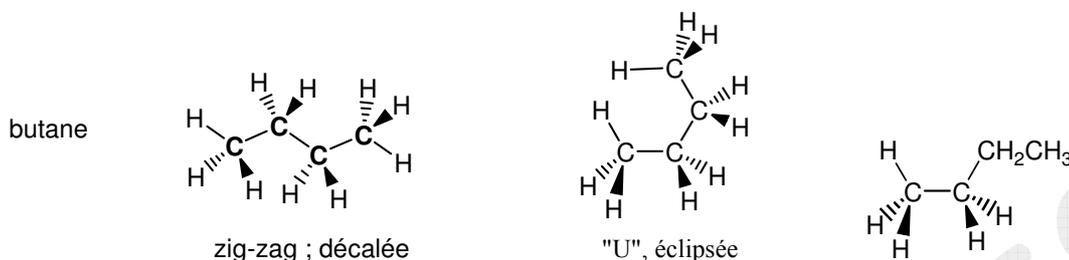
Dans une formule semi-développée, on ne représente pas les liaisons C-H, chaque H situé après un C lui étant relié.

La formule topologique est une formule dans laquelle, par convention, à chaque début de trait et à chaque coin se situe un carbone, relié au nombre d'hydrogène nécessaire compte tenu de la tétravalence du carbone et de sa charge éventuelle. Les hétéroatomes (= tous les atomes autres que C et H) sont représentés, de même que les hydrogènes leur étant liés.

Pour les composés à deux carbones : on place généralement la liaison C-C dans le plan, et ensuite on applique les règles ci-dessus, ce qui conduit à deux possibilités de représentation : zig-zag ou U. Exemple de l'éthane :



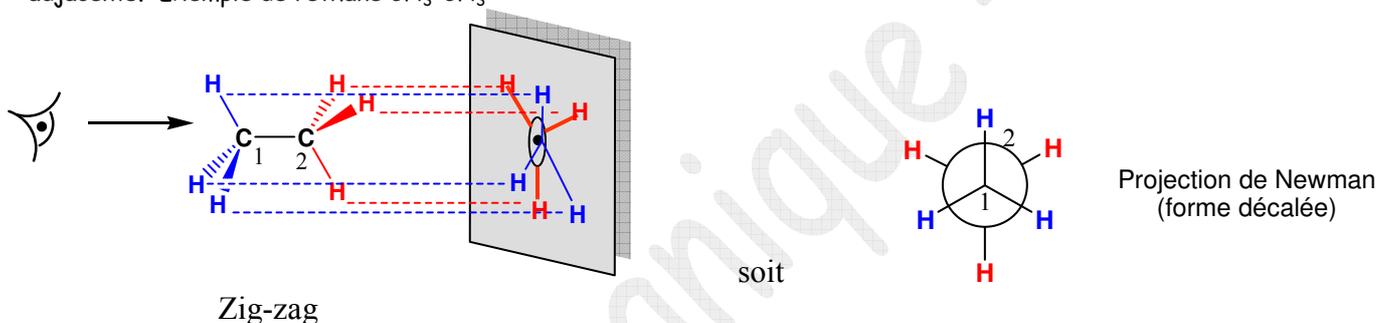
Une représentation de CRAM est pratique pour représenter dans l'espace des composés comportant beaucoup de carbones : structures tout zig-zag, tout U, mixtes etc. Exemple butane :



Sans indication contraire, on représente de préférence les molécules en « zig-zag » plutôt qu'en « U »

➤ Représentation de Newman

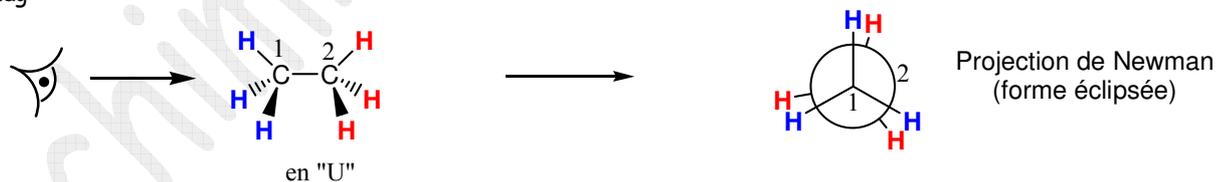
Cette représentation permet de bien visualiser la disposition relative dans l'espace des atomes liés à deux carbones sp³ adjacents. Exemple de l'éthane CH₃-CH₃



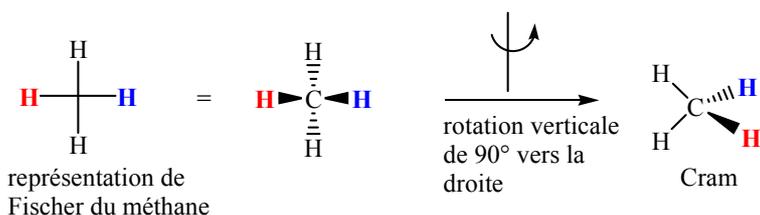
Pour représenter en Newman un composé à deux carbones, il faut le regarder dans l'axe C-C, puis projeter ce que l'on voit dans un plan. Le 1^{er} carbone vu (C1) n'est pas réellement représenté, il se situe à l'intersection de ses 3 autres liaisons. Le carbone de l'arrière (C2) est symbolisé par un rond duquel on fait partir ses 3 liaisons. A une structure en CRAM zig-zag correspond une projection de Newman dite « décalée » (les liaisons C1-H et C2-H sont à 60° les unes des autres) et inversement.

Remarque : On peut regarder dans l'axe C-C par la gauche (C1 en avant dans le schéma) ou par la droite (C2 en avant dans le schéma) pour la représenter en Newman, ce sera toujours la même structure qui sera représentée, et c'est le principal (sauf si on donne une indication sur le carbone qui doit se situer à l'avant).

Si on cherche à représenter selon Newman l'éthane représenté au préalable selon CRAM mais en « U » et non plus zig-zag :

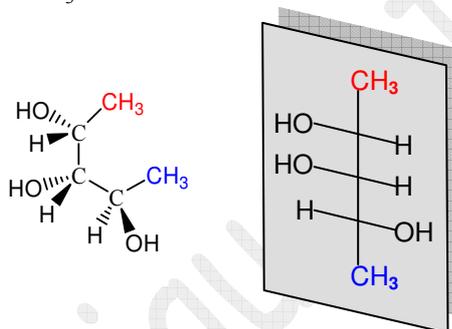
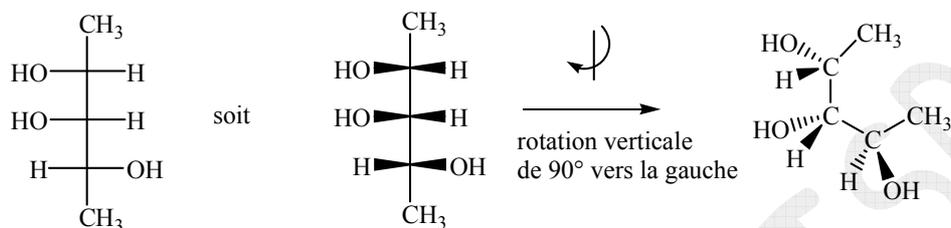
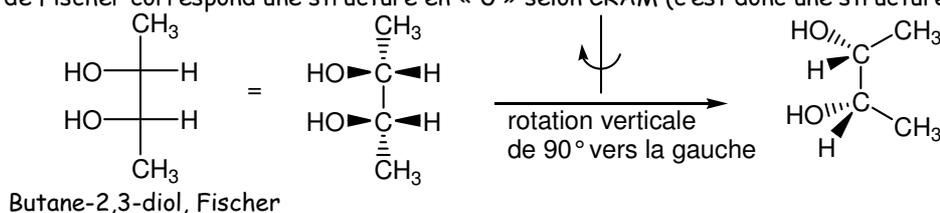


➤ Représentation de Fischer



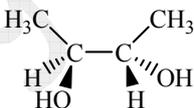
La convention de Fischer est de représenter la structure « en croix », sachant que les éléments sur la verticale sont à l'arrière et ceux sur l'horizontale sont à l'avant. Il est impératif de ne pas faire figurer « C » au centre de la croix, car cela impliquerait que l'on représente en fait la structure plane, et non pas une disposition particulière dans l'espace.

La représentation de Fischer est principalement utilisée dans le cas des sucres (cf biochimie), composés à chaîne assez longue de carbones. Dans une représentation de Fischer, on dispose sur la verticale la chaîne de carbone la plus longue, à chaque intersection se situe un carbone, tous les atomes ou groupes d'atomes sur les horizontales sont à l'avant. A une structure de Fischer correspond une structure en « U » selon CRAM (c'est donc une structure éclipsée).

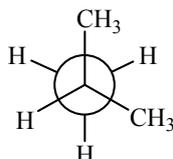


Pour passer d'une structure en U (CRAM) à sa représentation de Fischer, il faut s'imaginer la « déplier » et la projeter sur un plan.

Représenter cette structure en Newman puis en Fischer :



Représenter cette structure en Cram :



5. Conformations des molécules

5.1. Définitions

* Isomères de conformation

Si on considère l'éthane et ses deux représentations en U et zig-zag :



Il s'agit bien de la même molécule, mais il y a une différence de placement dans l'espace des atomes (non liés directement) les uns par rapport aux autres : les deux hydrogènes les plus proches non liés au même carbone ne sont pas à la même distance ($d_1 > d_2$).

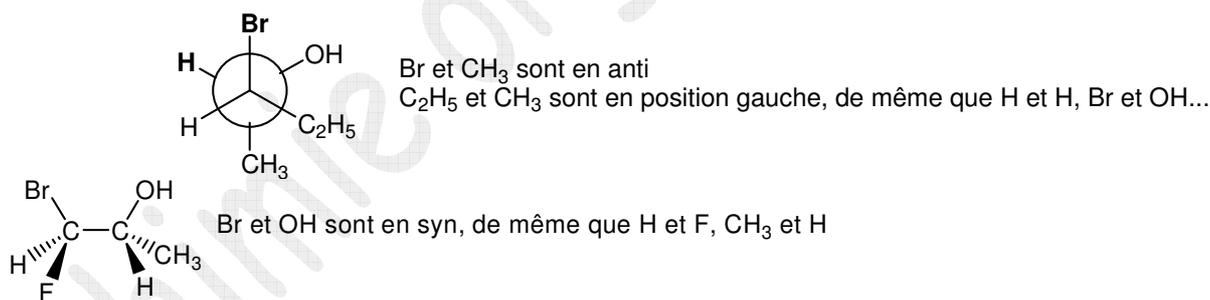
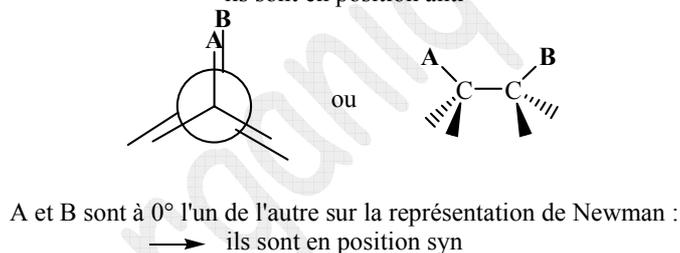
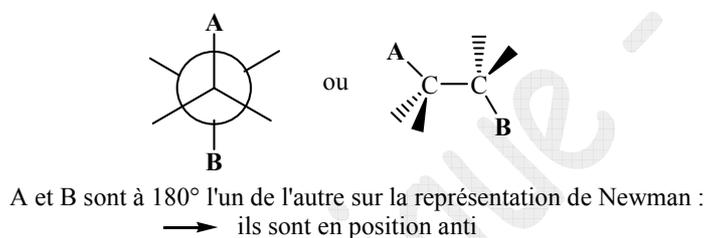
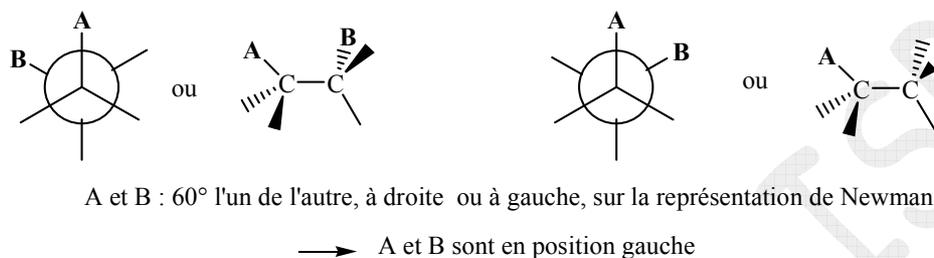
Ces deux structures sont appelés isomères de conformation. L'un de ces isomères peut être obtenu à partir de l'autre par rotation de la liaison σ , possible grâce à sa symétrie axiale (vous pouvez faire « tourner » la liaison C-C de l'éthane dans le logiciel Viewerlite).

Toutes les liaisons simples d'une molécule sont susceptibles de « tourner », et une molécule en phase gazeuse ou liquide n'est jamais figée ; ses différentes liaisons sont sans cesse en mouvement, et à chaque placement dans l'espace différent de ses atomes correspond un isomère de conformation.

Dans un souci de simplification, les principaux isomères sont appelés isomères de conformation « remarquables » et sont obtenus par torsions successives de la liaison C-C par saut de 60° .

* Anti, gauche, syn

Quelques positions relatives de substituants (= atomes ou groupes d'atomes sur un C) portés par des carbones adjacents portent un nom particulier :



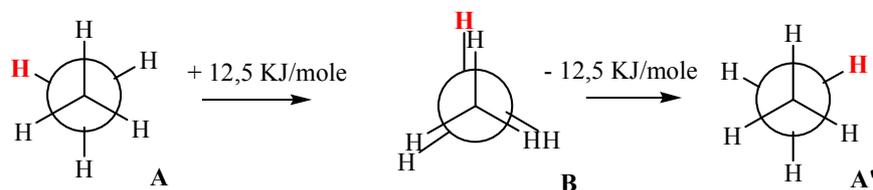
5.2. Etude conformationnelle de l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Faire l'étude conformationnelle d'un composé permet de répondre aux questions suivantes :

* Quelles sont les différentes conformations qui peuvent exister pour la molécule

* Y a-t-il des conformations préférentielles = privilégiées ?

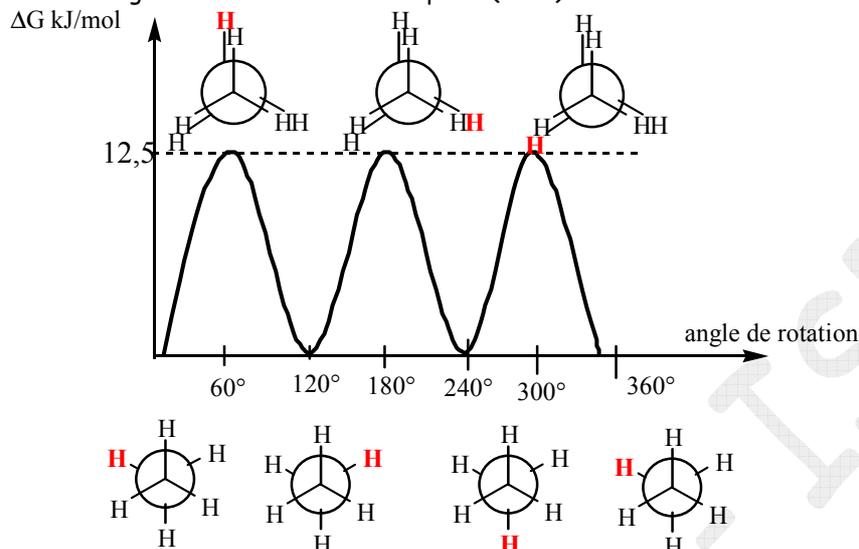
Exemple de l'éthane : Une molécule est soit sous forme décalée soit sous forme éclipsée. L'éthane possède donc deux isomères de conformation remarquables. La liaison C-C est sans cesse en rotation, et le passage d'une forme à l'autre se fait très rapidement.



Le passage d'une forme décalée à une forme éclipsée nécessite que la molécule prenne de l'énergie au milieu dans lequel elle se trouve (12 KJ/mole), énergie qu'elle restitue quand elle repasse à une forme décalée. Cette énergie est faible, le mouvement de rotation est incessant.

La forme éclipsée est moins stable que la forme décalée (du à la répulsion des doublets électroniques des liaisons).

* diagramme des variations d'énergie lors d'une rotation complète (360°) de la liaison C-C de l'éthane :

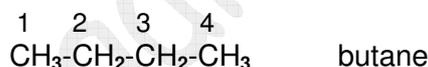


Une molécule d'éthane passe plus de temps en conformation décalée (plus stable) qu'en conformation éclipsée, par conséquent le composé éthane est principalement constitué de molécules en conformation décalée. Celle-ci est la conformation privilégiée de l'éthane.

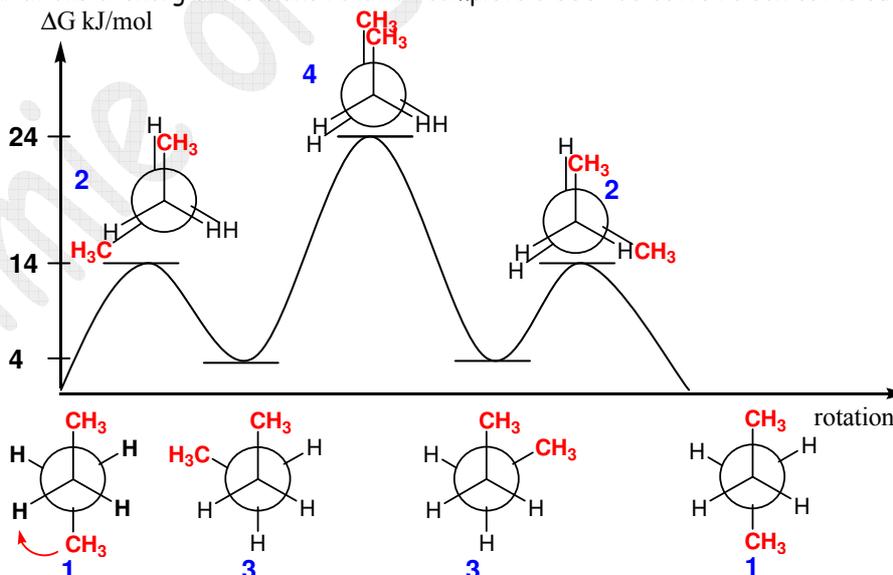
Très généralement, pour toutes les liaisons C-C, seules les conformations décalées sont significatives (les conformations éclipsées n'étant que des états de transition entre deux conformations décalées).

5.3. Etude conformationnelle du butane

Le butane comporte 3 liaisons C-C. Nous nous contenterons d'étudier les conformations remarquables pouvant être adoptées par la liaison centrale, C2-C3

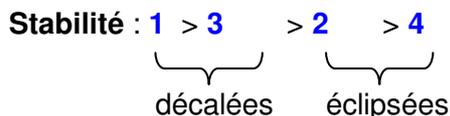


Le diagramme des variations d'énergie lors d'une rotation complète à 360° de cette liaison est le suivant :

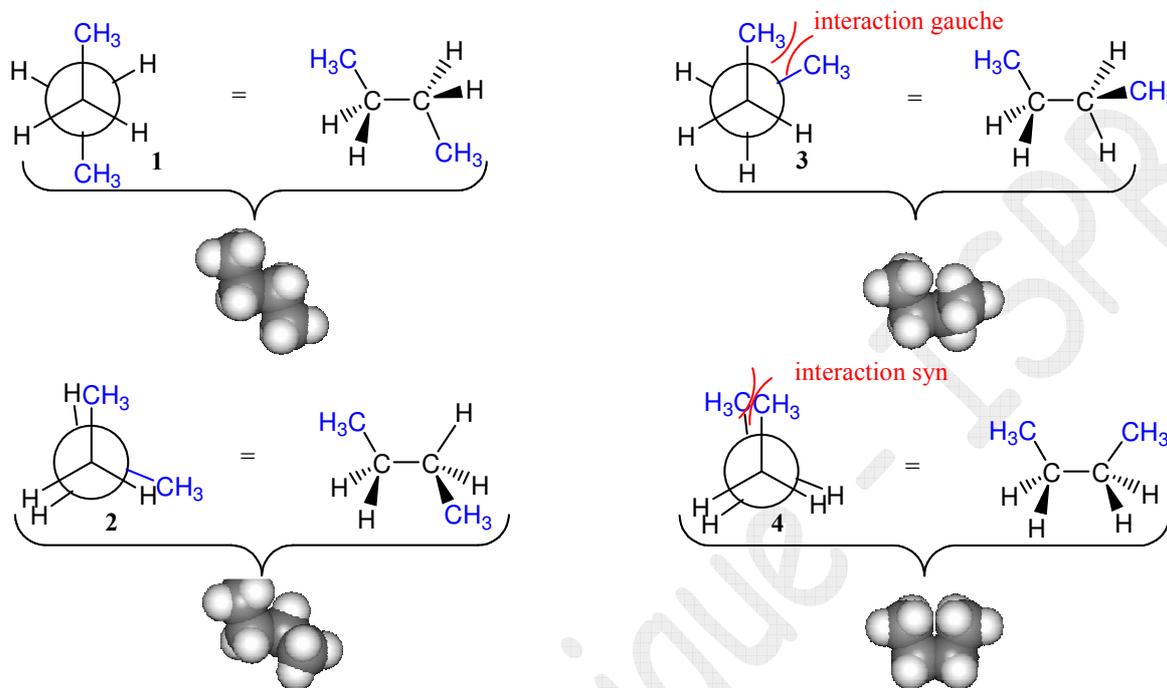


1 : décalée anti 2 : éclipsée 3 : décalée gauche 4 : éclipsée syn (appellations en référence à la position relative des deux groupements CH_3).

La conformation la plus stable (celle qui demande le moins d'énergie pour se maintenir) est la forme 1, décalée anti. La moins stable est la forme 4, éclipsée syn.

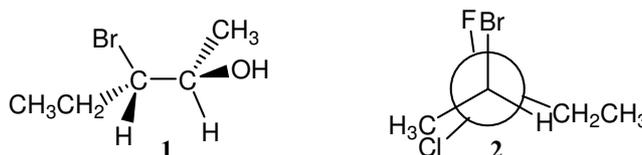


Conformément à ce qui a été vu à propos de l'éthane, les conformations décalées sont plus stables que les conformations éclipsées.



La différence de stabilité d'une part entre les deux formes décalées 1 et 3, d'autre part entre les deux formes éclipsées 2 et 4, s'expliquent par la présence d'une interaction négative d'intensité différente entre les groupements relativement volumineux CH₃. Pour la conformation 1 décalée anti, les groupements CH₃ sont éloignés dans l'espace au maximum (cf représentation modèles compacts ci-dessus). Ils sont plus proches pour la forme décalée gauche : les deux CH₃ sont en position gauche, ce qui détermine une interaction négative entre eux dite interaction gauche, ils se gênent mutuellement. 4 est la moins stable de toutes les conformations car 1) éclipsée et 2) les CH₃ sont très proches dans l'espace : ils sont en position syn, l'interaction entre eux est donc appelée interaction syn, ils se gênent fortement mutuellement. 1 est la plus stable de toutes les conformations car 1) décalée et 2) les CH₃ sont à une distance maximum l'un de l'autre. On retrouve ici le fait que seules les conformations décalées, 1 et 3, ont une existence significative : à un instant t, dans le composé butane, très peu de molécules sont en conformations éclipsées, trop peu stables, simples états de transition entre deux formes décalées. Parmi les molécules en conformations décalées au niveau de la liaison C2-C3, environ 2/3 sont en conformation décalée anti et 1/3 en conformation décalée gauche.

Y a-t-il un atome ou un groupe d'atomes en anti de l'atome de brome dans les structures 1 et 2, si oui indiquer lequel :



En ce qui concerne le propane CH₃CH₂CH₃, combien d'isomères de conformation remarquables possède-t-il pour une liaison C-C ? Dessinez en Newman et en Cram l'isomère le plus stable parmi ceux dénombrés