

# Liaisons Chimiques / VSEPR / Hybridation

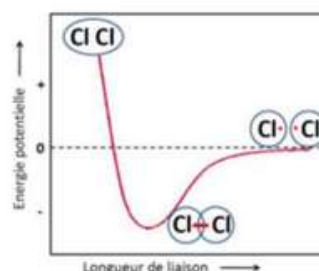
## 1) LIAISONS CHIMIQUES

Avec ces atomes-là on peut faire des molécules, et les atomes vont s'associer avec leurs électrons de valence de la couche externe pour former des liaisons.

**liaison : mise en commun d'électrons qui stabilise l'ensemble de la structure.**

Lorsqu'on met en commun des électrons, on va chercher à compléter la couche de valence, c'est-à-dire arriver à remplir totalement la couche de valence, la couche externe, pour les rendre plus stables.

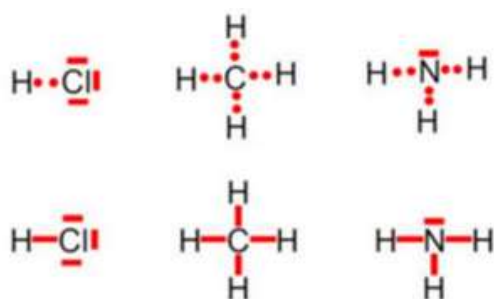
Si on regarde 2 atomes de Cl (chlore), il va y avoir un moment où les deux atomes vont se rapprocher et il va y avoir une interaction favorable. On va avoir une juste balance entre répulsions des électrons et l'attraction des électrons de l'un avec le noyau de l'autre.



Ainsi, à une certaine distance (qui amène à un minimum d'énergie) on a la distance idéale entre les 2 noyaux et la distance respective des 2 atomes, c'est ce qu'on appelle : la longueur de liaison.

C'est à cette distance là qu'on aura un mouvement d'énergie et que la structure va se stabiliser.

On a un juste compromis entre les forces d'attraction et les forces de répulsions.



Si on continue à trop rapprocher les atomes entre eux on va entrer entre des répulsions fortes entre noyaux et noyaux et déstabiliser tout l'édifice qui n'existera pas. Cette distance-là idéale dans laquelle les 2 atomes sont proches, permettra alors de construire la molécule avec une certaine longueur de liaison en Angström.

Former des molécules, c'est très simple. On a juste à réunir les électrons de chaque atome, et on forme autant de liaisons qu'on a d'électrons célibataires.

C'est la raison pour laquelle on a mis 4 atomes célibataires au carbone car il peut former jusqu'à 4 liaisons. Ces liaisons sont généralement représentées par des traits pleins, car les électrons se sont appariés, ce ne sont plus des électrons célibataires.

*Petit tips pour visualiser : imaginer qu'un électron célibataire (donc le point) c'est une main. Pour former une liaison (=s'accrocher à un autre atome) cette main doit attraper une autre main, et qu'elles se tiennent. A ce moment-là, lorsque les atomes se tiennent par la main, ils sont liés.*

Avec l'azote, si on forme l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (seulement 3 liaisons car on a un DNL). Sachant que l'azote possède un DNL, on va tout de même représenter ce DNL par une barre car il sera important dans la réactivité des molécules.

On a quelque chose que l'on essaie de respecter du moins pour les éléments des 2 premières périodes, c'est la règle de l'octet +++.

→ Tous les atomes avec un  $Z > 4$  vont essayer d'avoir 8 électrons sur leur couche périphérique pour obtenir un état stable ++, on va essayer de remplir leur couche de valence avec le maximum d'électrons qu'on peut avoir.

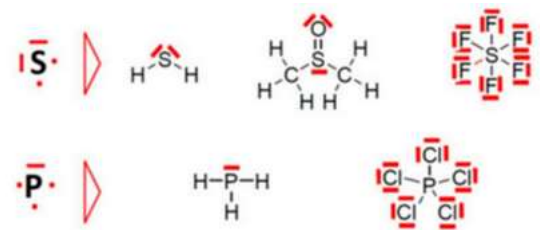
Cette règle de l'octet est à manipuler avec précaution puisqu'elle marche pour la 2<sup>e</sup> période, après elle souffre de beaucoup d'exceptions. C'est un concept pour le carbone, l'azote, le Chlore etc... après ça devient différent. Un certain nombre d'atomes ne respectent pas la règle de l'octet.

→ Comment savoir quand les atomes ne respectent-ils pas la règle de l'octet ?

Pour ne pas respecter la règle de l'octet, nous devons avoir des orbitales qui le permettent.

Au niveau 2 on pourra mettre au maximum 8 électrons, donc on sera obligé de respecter la règle de l'octet.

Par contre, au niveau 3, on a des orbitales d qui apparaissent (*comme vu précédemment, même si l'orbitale n'est pas remplie, elle est toujours présente*). Ces orbitales d permettront alors de former des liaisons en plus car nous aurons des orbitales disponibles pour disposer les électrons. Et si on a des orbitales disponibles pour former des liaisons, on peut avoir des liaisons qui se forment.



○ Exemple :

C'est le cas du phosphore P et du soufre S :

Ils se trouvent sur la 3<sup>e</sup> période, 3s et 3p. Ils ont donc la même couche externe que

- l'azote N pour le phosphore P
- l'oxygène O pour le soufre S (ils sont dans la même colonne).

Cependant, ils n'auront pas exactement le même comportement puisque la présence d'orbitale d va leur permettre d'étendre leurs électrons.

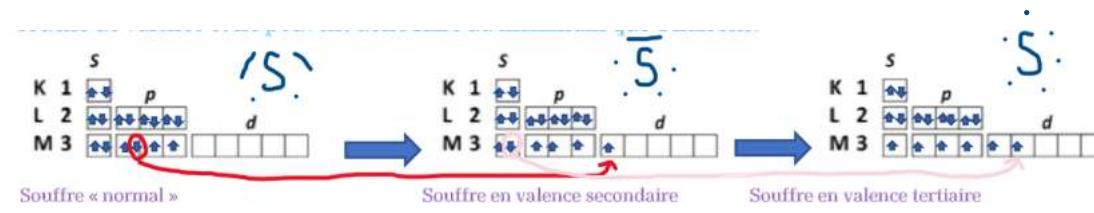
○ On peut avoir par exemple pour le soufre :

Il peut arriver à se mettre avec tous ces électrons non-appariés, donc former jusqu'à 5 liaisons (puisque'il a des orbitales d qui le lui permettent)

Alors que pour le niveau 2 on ne peut pas aller plus loin. Depuis le niveau 2 on ne peut pas déplacer les électrons dans le niveau 3 pour avoir + d'électrons célibataires, le changement de niveau est trop demandeur d'énergie.

Par contre, au niveau 3, un électron (auparavant apparié dans une case quantique) peut changer d'orbitale (toujours sur le niveau 3) et passer par exemple de la 3p à la 3d pour obtenir plus d'électrons célibataires prêts à faire des liaisons avec d'autres atomes.

Ex : comme dans le soufre



C'est ce qu'on appelle le **phénomène d'hypervalence +++**

## 2) Géométrie spatiale : méthode VSEPR

Jusqu'à présent on a vu des atomes sous des représentations plates, en 2D. Mais généralement, une molécule **ne** se trouve **pas** dans **un seul plan de l'espace**, elle adopte **principalement une forme dans l'espace en 3 dimensions**. Pour représenter cette géométrie dans l'espace, on aura besoin de rationaliser, d'expliquer ça, c'est le travail de **Ronald J. Gillespie** avec la **++++ théorie de la VSEPR ++++** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou en français : *RPECV (Répulsions des Paires Electroniques de la Couche de Valence)*.

On l'a vu tout à l'heure, les électrons vont se disposer dans l'espace afin de minimiser leurs interactions. Ce sont des charges « - » qui se repoussent. Pour minimiser leurs interactions dans l'espace il est nécessaire qu'ils se positionnent en 3D de la façon la **+ éloignée** les uns des autres pour occuper tout l'espace tridimensionnel. Cette structure va donc chercher à déterminer la structure tridimensionnelle des molécules en limitant la répulsion des électrons autour.

C'est un modèle relativement bien abouti puisqu'il permet de distinguer les électrons impliqués dans les liaisons et les DNL qui sont aussi considérés comme influençant la direction.

La VSEPR, la structure des atomes va alors se traduire par cette formule : AX<sub>m</sub>E<sub>n</sub>

**A** : atome central que l'on regarde

**X** : nombre d'atomes impliqués dans une liaison avec l'atome central (avec m la valeur)

**E** : nombre de doublet non-liants (avec n la valeur)

*(Alors ici le professeur ne fait pas la différence entre la signification du X et du m et du E et du n, contrairement à l'ancien prof (comme mentionné à la TTR et dans la précédente fiche) donc retenez celle-ci)*

En fonction de cette formule-là, vous avez des structures. Quand vous avez une structure avec :

Aucun DNL, mais 2 liaisons m=2 : **AX<sub>2</sub>**

→ Vous avez une molécule de forme linéaire

Si on a 3 liaisons  $m=3$  (AX3) ou 2 liaisons  $m=2 + 1\text{DNL}$   $n=1$  (AX2E)

→ On a une forme trigonale plan (AX3)

→ On a une forme coudée (AX2E)



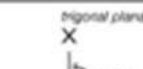



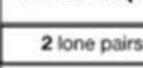
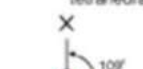


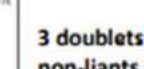





Si on a  $m+n = 4$ , on a plus de possibilités :

AX4 → forme tétraédrique

AX3E → forme pyramidale à base triangulaire

AX2E2 → coudée, ce n'est pas une forme tétraédrique malgré la position des DNL, on va vraiment regarder la forme de la molécule finale, l'agencement dans l'espace des atomes pour déterminer la forme.

On ne tient pas compte réellement des DNL dans la forme.

$m + n$	0 doublet non-liant ( $n=0$ )		1 doublet non-liant ( $n=1$ )		2 doublets non-liants ( $n=2$ )		3 doublets non-liants ( $n=3$ )		4 doublets non-liants ( $n=4$ )	
	0 lone pairs		1 lone pair		2 lone pairs		3 lone pairs		4 lone pairs	
2										
3										
4										
5										
6										

(Case colonne 2, ligne 4 : molécule à bascule)

(En plus pas forcément à savoir mais les doublets non-liants prennent beaucoup de place d'où le fait que les angles soient modifiés < ou >)

Apprenez ce tableau c'est +++++ :

A chaque fois en fonction du code, on associe une géométrie.

Je cite le prof : « et ça c'est à connaître au moins jusqu'à la ligne 4 » +++

Après perso j'aurais tout appris on ne sait jamais, à vous de voir.

Lorsque l'on a une molécule, on va déterminer son code VSEPR et ainsi en déduire sa structure.

○ Exemple : le CO<sub>2</sub>

Si on s'intéresse au carbone comme atome central : on observe qu'il est uniquement lié à 2 oxygènes

C'est donc une forme linéaire.

Et oui car nous sommes AX<sub>2</sub>, il n'y a pas de DNL donc n=0 et m=2 car on est lié uniquement à 2 oxygènes.

○ Exemple : l'H<sub>2</sub>O

En s'intéressant cette fois-ci à l'oxygène, on n'aura pas simplement AX<sub>2</sub> (car m=2 avec les 2 atomes d'hydrogènes).

En effet, **attention**, là on aura aussi 2 DNL qui ne sont pas représentés ici, mais dont il faut tenir compte dans la représentation VSEPR et ainsi n=2 => AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

La molécule est coudée.

L'oxygène et les atomes d'hydrogène sont dans le plan, par contre les DNL, l'un est vers l'avant et l'autre vers l'arrière.

○ Exemple : NH<sub>3</sub>

On s'intéresse à l'azote N, il a 3 liaisons avec l'hydrogène (m=3). Et là pareil petit piège, il ne faut surtout pas oublier le DNL de l'azote. En effet, nous n'aurons pas la même forme si nous sommes AX<sub>3</sub> (trigonal plan) ou AX<sub>3</sub>E (pyramide à base trigonale).

Ici NH<sub>3</sub> sera donc une pyramide à base trigonale.

→ Oublier des DNL peut nous amener à des problématiques de structure qui peuvent être gênantes.

*(Je vais essayer de vous expliquer la partie ci-dessus comme moi je l'ai retenu afin de comprendre et pas forcément d'apprendre par cœur, après vous faites comme vous voulez si ça vous embrouille oubliez et sautez et si ça vous aide tant mieux !!)*

*Posons AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, AX<sub>4</sub>, AX<sub>5</sub> et AX<sub>6</sub> comme catégorie et AX<sub>2</sub>E sous-catégorie de AX<sub>3</sub> (car 2+1=3), AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> et AX<sub>3</sub>E sous catégories de AX<sub>4</sub> (car 2+2 ou 3+1=4) ...*

*La seule chose à connaître par cœur est la forme des grandes catégories (AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, AX<sub>4</sub>, AX<sub>5</sub> et AX<sub>6</sub>), puis après pour déterminer la forme d'une sous-catégorie (AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>E ...). Il suffit de remplacer des liaisons par un doublet non-liant (la question est où dois-je le placer). Il faut placer le doublet non-liant le plus loin possible des autres liaisons donc avec l'angle le plus grand possible. Enfin on regarde la forme de la molécule sans les doublets non-liants pour déterminer sa structure tridimensionnelle.*

*Ex: On a AX<sub>4</sub>E donc sous-catégorie de AX<sub>5</sub> (car 4+1=5), or AX<sub>5</sub> a une structure bipyramidale à base triangulaire. On doit maintenant placer dans cette structure un doublet non-liant (car AX<sub>4</sub>E), on sait que la base de la pyramide est un triangle équilatéral donc 120° entre chaque liaison et qu'il y a entre la base et le sommet 90°, les angles les plus grands sont dans la base*

( $120 > 90^\circ$ ) donc on remplace une liaison par un doublet non-liant au niveau de la base de la bipyramide. On se retrouve bien avec la structure tridimensionnelle : molécule à bascule présente dans le tableau. Et si on se trouve avec AX3E2, on remplace encore une liaison par un doublet non-liant dans la base de la bipyramide (car  $\sim 120 > 90^\circ$ ) et on se retrouve bien avec une molécule en T.

Autre exemple si on a AX2E2, sous-catégorie de AX4 ( $2+2=4$ ), AX4 est tétraédrique or il nous faut remplacer 2 liaisons par des doublets non-liants. Ici les angles sont identiques à  $109,25^\circ$  (caractéristique de la structure tétraédrique) donc on peut remplacer n'importe quelle liaison ça nous donnera une structure tridimensionnelle coudée ! Et si on avait AX3E on remplacerait qu'une liaison par un doublet non-liant n'importe où (car angle identique) et on aurait une molécule pyramidale à base triangulaire !

Peut-être apprendre par cœur le AX4E2 → plan carré car pas évident

En espérant vous avoir aidé !

## I) Les orbitales Moléculaires

La structuration que l'on a vu jusqu'à présent que ce soit les orbitales atomiques et donc cette représentation de Lewis qui en découle, et la méthode VESPR, qui permet de déterminer la structure de l'atome dans l'espace. C'est une combinaison de deux approches qui permet de déterminer la structure des molécules et l'organisation des électrons. Cependant ça reste deux approximations inexactes, notamment pour deux paramètres, celle qui permet d'expliquer la différence entre les liaisons parce que dans ces modèles on ne fait pas la différence entre la radioactivité d'une liaison et qui permet aussi pour certaines molécules d'être plus complexes.

Dans cet approche-là, on a des orbitales atomiques mais pas vraiment de niveau d'énergie, notamment avec la méthode VESPR. On a une structure tridimensionnelle dans l'espace qui est certes correct mais qui ne permet pas de quantifier l'énergie de l'orbital dans lequel les électrons se trouvent. Tout ceci fait qu'il a été nécessaire d'adapter ce modèle et donc d'en construire un plus complexe. A partir de ces orbitales atomiques, on a eu la formation de ce que l'on appelle des orbitales moléculaires.

Les orbitales moléculaire vont représenter la liaison covalente. Puisque les orbitales atomiques ne sont que la représentation des positions des électrons dans l'espace. Les orbitales moléculaires, elles vont permettre de représenter la liaison covalente. Cette liaison qui va être la mise en commun d'électrons de chaque atome.

Les orbitales moléculaires résultent du recouvrement des orbitales atomiques. Ainsi le recouvrement des orbitales atomiques va permettre la formation des orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires de la même façon que les orbitales atomiques vont représenter un volume et une probabilité de présence. Ça va représenter la probabilité, à l'intérieur duquel 95% des électrons de la liaison doivent se trouver. Le principe de construction des orbitales moléculaires, c'est toujours la même base : c'est l'équation de Schroedinger. Nous allons extrapoler cette équation à la construction d'édifices moléculaires.



Pour une liaison A-B :

$$\Psi_{mol} = c_A \cdot \Psi_A \pm c_B \cdot \Psi_B$$

OA de l'atome
Coefficient de pondération (dépend de l'électronégativité)
Combinaison linéaire

La construction de ces orbitales moléculaires, c'est ni plus ni moins la combinaison d'orbitales atomiques. C'est ce que l'on appelle des combinaisons linéaires, avec contribution de chacun des atomes, c'est ce que l'on appelle **la théorie LCAO** pour Linair Combinaison of Atomic Orbitals, qui est un modèle mathématique et théorique dans lequel on arriva à assembler mathématiquement des volumes, des orbitales atomiques qui représentent l'orbitale moléculaire.

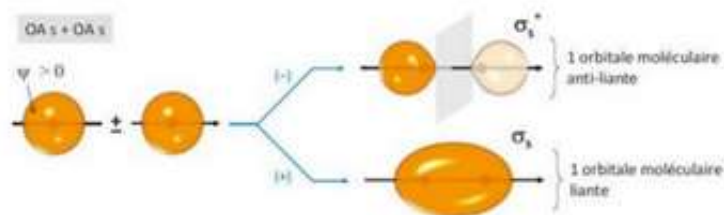
Evidement ça n'est pas une simple combinaison de deux orbitales atomiques. Il y a aussi un coefficient de pondération qui va dépendre notamment de **l'électronégativité de l'atome**. C'est un paramètre que l'on reverra plus tard. C'est cette électronégativité qui va donner la tendance qu'à l'atome à partager des électrons. Donc en fonction de l'électronégativité, l'atome va avoir tendance à plus ou moins donner son électron, en tout cas à le laisser s'éloigner du noyau.

Et forcément ça exerce une influence sur la contribution de l'orbitale atomique. Sur cette base a était construit tout un système qui permet de prédire et de construire ses orbitales moléculaires. Nous avons autant d'orbitale moléculaire que d'orbitale atomique. On va toujours chercher à combiner les orbitales atomiques **dont l'énergie est égale ou proche**. C'est toujours, pour des raisons de proximité et de compatibilité. Et de la même façon que les orbitales atomiques étaient présentes lorsqu'il n'y avait pas d'électrons, on pouvait les représenter sous la forme de case vacante. Les orbitales moléculaires existent aussi même s'il n'y a pas d'électrons. On verra ce sera important par la suite, pour certaine réactivité.

De la même façon, que l'orbitale atomique ; l'orbitale moléculaire ne peut contenir que **deux électrons au maximum**. Ces électrons doivent avoir des spleens antiparallèles. Il n'y a rien de véritablement différent des orbitales atomiques si ce n'est que l'on va représenter la liaison et le spleen de façon à ce qu'un électron appartient à un atome et l'autre électron à un autre atome.

On va regarder en détail la construction de ces orbitales moléculaires par rapport à la forme des orbitales atomiques. Vous allez avoir deux types de recouvrement possible :

**recouvrement axiale et recouvrement latéral**. Les orbitales vont pouvoir se recouvrir soit comme ceci :



Là, on a différents types de recouvrement : le plus simple c'est lorsqu'on a **deux orbitales S** qui vont se recouvrir parce

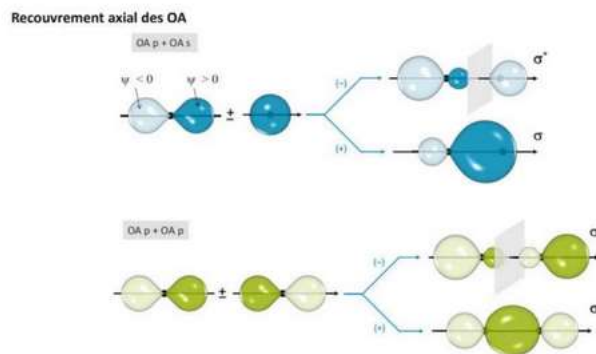
que dans ce cas-là, les électrons de chaque atome sont dans des orbitales S. La combinaison de ses deux orbitales S conduit toujours à la formation de deux orbitales moléculaires.

-Une orbitale moléculaire que l'on dit **liante** dans le cas de type sigma, cette orbitale liante va contenir des électrons, elle est **de basse énergie**. De plus basse énergie que les deux orbitales atomiques.

-Une orbitale **anti-liante**, de plus **haute énergie**, sigma étoile, qui ne contient à l'état fondamental aucun électrons.

Toujours sur le mode du recouvrement axiale (=qui s'interpose sur l'axe des X), on peut avoir le recouvrement **d'une orbitale P et une orbitale S**. Les orbitales S et P sont **relativement proche donc c'est possible**. Dans ce cas-là, c'est toujours une **liaison sigma**, mais avec cette fois ci non plus un ovale mais **une orbitale bilobé**, avec un petit lobe et un grand lobe.

Vous pouvez également avoir le recouvrement axial (schéma le + bas) avec **deux orbitales P**. A chaque fois le même principe, **vous avez formation d'une orbitale liante de type sigma** et une orbitale anti liante sigma étoile. Les électrons se retrouvent sur l'**orbitale liante**.



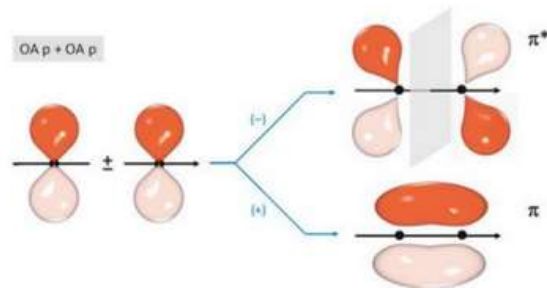
On a vu le recouvrement axial : l'**interpénétration suivant un axe**, après vous avez du latéral. Cette fois-ci elles se rencontrent sur leur côté et vous pouvez avoir la combinaison de tous les côtés. Mais cette fois, **uniquement avec des orbitales P**.

On peut avoir des combinaisons d'orbitales ( $P_x + P_x$ ) ou ( $P_y + P_y$ ). Dans le recouvrement latéral, et donc avec des orbitales P, on va créer un autre groupe de **liaison de type  $\pi$** . Vous voyez que l'orbitale atomique qui résulte du recouvrement est différent : l'**orbitale est bi-lobale** avec un lobe sur le dessus, un autre lobe sur le dessous. Au niveau de l'**orbitale liante**, la zone de localisation est un peu plus diffuse, la probabilité de présence est dans un espace beaucoup plus grand.

Cette construction-là, beaucoup plus diffuse et large va permettre d'**expliquer par la suite** pourquoi **les liaisons  $\pi$**  sont beaucoup moins résistantes. Elles sont donc susceptibles de réagir beaucoup plus facilement que les orbitales S. Les orbitales S étant de plus basse



énergie, beaucoup plus compacte, on aura donc beaucoup plus de difficulté à briser une double liaison. Le schéma ne change pas quel que soit l'axe.



## II) Histoire de la chimie organique :

Bref interlude sur l'histoire de la chimie organique : vous avez dès 1690, le pharmacien du roi, **Nicolas Lémery** qui était aussi **chimiste** : normal à l'époque. C'est aujourd'hui parfois le cas, certains pharmaciens sont aussi chimiste. Il a fait la différence entre **substance organique et minérale**. Vous l'avez toujours un petit peu, il y a ce qu'on appelle la chimie organique et la chimie inorganique. La chimie organique est caractérisée comme la chimie des composés qui sont issus des organismes vivants, la particularité de la chimie organique est qu'on retrouve un nombre réduit d'éléments : en très grande quantité le carbone et en mesure +/- importante de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du phosphore et du soufre (=CHONPS).

Sur le tableau périodique, les molécules issues du vivant, même si on retrouve d'autre éléments en quantité minime. On voit que ces six éléments représentent 98% de la masse totale des organismes vivants. Il reste relativement vrai que la chimie organique **reste la chimie des composés du carbone**, voir la chimie du carbone. C'est pour cela qu'on voit l'approche de la réactivité principalement sur l'angle du carbone, parce que c'est lui qui réagit beaucoup. C'est le fondement de cette chimie organique.

<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be																	<sup>10</sup> B	<sup>12</sup> C	<sup>14</sup> N	<sup>16</sup> O	<sup>19</sup> F	<sup>20</sup> Ne
<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg																	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar
<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo						

## Hybridation

Le carbone :

Numéro atomique : 6

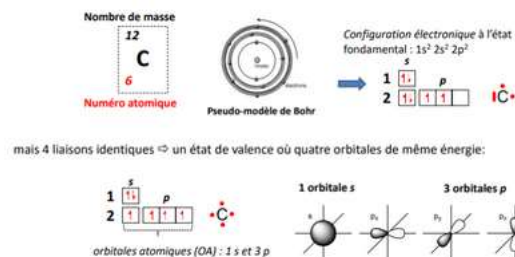
Nombre de masse : 12

Électrons qui gravitent sur sa couche externe (=de valence) : 4

Ce qui nous intéresse c'est la couche externe car c'est elle qui va réagir. La simplification qui a été faite c'est que l'atome de carbone pouvait faire 4 liaisons. Or on le déduisait, mais le

modèle de Lewis ne permettait pas d'expliquer ces 4 liaisons puisque qu'on a deux doublets non-liants et deux électrons célibataires donc seulement deux liaisons possible.

C'est pourquoi, on a expliqué le phénomène en disant que ces 4 électrons se répartissaient ensemble au niveau des 4 cases de niveau 2. Ceci est vrai en partie, parce que dans le cas présent, on se retrouve avec 1 orbitale S et 3 orbitales P occupées. On sait que le carbone, lorsqu'il a 4 liaisons simples présente des liaisons strictement identiques. Si elles sont strictement identiques, ça veut dire que les orbitales qui présentent les liaisons sont les mêmes. Or si vous avez dès le départ une orbitale S et 3 orbitales P. Vous ne pouvez pas générer 4 orbitales identiques. Ce que je disais là, c'est dans le cas du méthane.



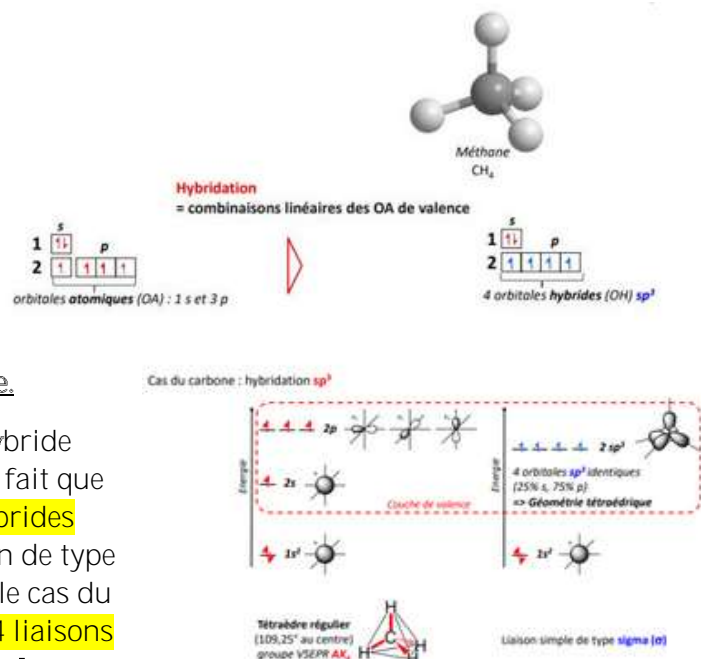
Le méthane :

Vous avez forcément, 4 liaisons strictement identiques. On explique cette observation en disant que les orbitales atomiques, dans le cas du carbone ne restent pas tel quelle. Elles s'hybridaient pour pouvoir former 4 orbitales hybrides identiques.

Pour le carbone, outre le fait que les orbitales ne sont pas les mêmes, elles n'occupent pas le même niveau d'énergie.

Vous avez la formation d'une orbitale hybride qui résulte d'un arrangement orbital qui fait que vous avez la formation de 4 orbitales hybrides qui sont dites SP<sup>3</sup>. Vous avez hybridation de type SP<sup>3</sup>, ce sont ces orbitales hybrides dans le cas du carbone qui expliquent la formation de 4 liaisons identiques (phénomène propre à l'atome de carbone, c'est différent pour les autres atomes). Ceci explique également la formation de la molécule dans l'espace sous forme de tétraèdre régulier ; on est sur une géométrie VESPR AX<sub>4</sub>. On retrouve 4 liaisons de type sigma et un angle de 109,25°.

Pour représenter en détail ce qui se passe, vous avez le carbone qui a ses 4 orbitales hybrides SP<sup>3</sup>, vous avez l'atome d'hydrogène qui a une orbitale de type S. Ce sera donc la rencontre entre une orbitale de type S de l'hydrogène et une orbitale de type SP<sup>3</sup> qui a un peu la forme d'une orbitale P. Il y a formation d'une liaison de type sigma, issue de l'interpénétration entre orbitale S et orbitale SP<sup>3</sup>.



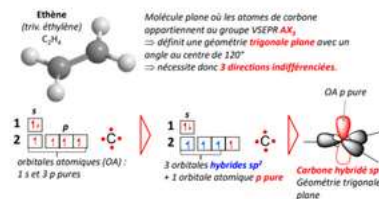
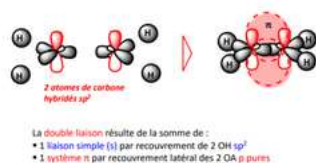
(ce qu'il faut retenir c'est que l'hybridation permet de passer d'orbitales différentes s et p à des orbitales identiques sp, sp<sup>2</sup> ou bien sp<sup>3</sup> permettant ainsi d'avoir des liaisons « identiques »)

Le carbone est un bon modèle car on va observer tous les types de liaisons que l'on peut rencontrer : simple, double et triple. Dans le cas de la liaison double, pour expliquer toujours de la même façon, la formation d'une liaison  $\pi$  et de 3 liaisons simples. Quand votre carbone forme des liaisons double, vous allez avoir des liaisons sigma et une liaison  $\pi$ . La double liaison c'est la combinaison d'une liaison sigma et d'une liaison  $\pi$ .

On part toujours du modèle de départ, vous avez 4 orbitales atomiques où les électrons sont célibataires dans les 4 orbitales. On aura 3 orbitales de même niveau et une orbitale différente. Cette fois-ci, l'hybridation est différente, elle est de type SP<sup>2</sup>. L'hybridation va générer 3 orbitales SP<sup>2</sup> de même énergie et une orbitale qui ne va pas changer que l'on appelle P pure. Quand on regarde la structure du carbone hybridé SP<sup>2</sup>, vous allez avoir dans le plan, en forme trigonale pour minimiser l'énergie, trois orbitales SP<sup>2</sup> et une orbitale P pure qui n'a pas changé.

Cette orbitale P pure lorsqu'on représente les atomes isolés et qu'on va les assembler, c'est le recouvrement de ces 2 orbitales (P pure) qui va générer la formation d'un recouvrement latéral, qui va permettre à l'orbital moléculaire de se former qui va donc accueillir les électrons de la double liaison. Pour les atomes H et entre les orbitales SP, on a un recouvrement axial avec rencontre dans l'axe des 2 molécules.

Cas du carbone : hybridation sp<sup>3</sup>



La double liaison, c'est la somme d'une orbitale simple de type sigma et un système  $\pi$  qui résulte du recouvrement latéral de 2 orbitales. Ces représentations permettent d'expliquer les phénomènes de mésomérie.

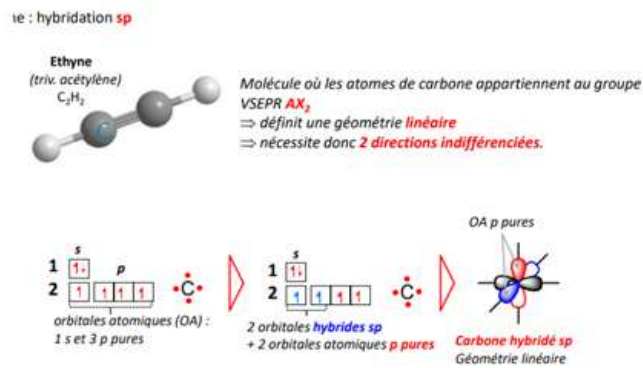
Dernier cas observé : la triple liaison. On prend à chaque fois comme modèle le carbone et l'hydrogène. Evidemment la double/triple liaison c'est le même type d'orbitale que l'on va rencontrer avec toutes les combinaisons. On aura toujours un recouvrement axial entre 2 orbitales, elles sont peut-être toutes SP<sup>3</sup> ; le recouvrement latéral se fera toujours avec deux orbitales P pure.

Ethyne :

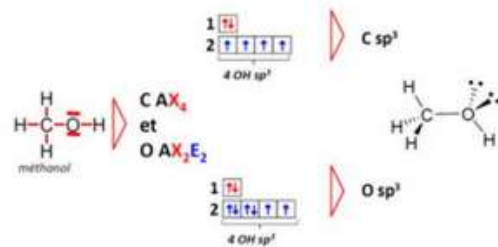
Vous avez un type **AX<sub>2</sub>**, c'est une structure linéaire, avec seulement 2 directions. On a un carbone qui va être hybridé avec 2 orbitales identiques de type **SP** et 2 autres orbitales atomiques **P pure** qui vont permettre aux électrons de se positionner pour faire les 2 systèmes que l'on a dans l'atome de carbone.

Vous avez 1 recouvrement axiale et

après 2 recouvrements latéraux pour former les 2 double liaisons. On a **donc 2 systèmes  $\pi$**  et **un système sigma**. On a donc la formation d'une **triple liaison**.



On peut avec ce modèle-là expliquer les **différences de réactivité** que l'on va observer. Ça marche aussi avec d'autre atome que le carbone ; ici le méthanol (fonction alcool). Vous avez si vous regardez le carbone **AX<sub>4</sub>** : vous avez 4 atomes autour, pas de doublets non-liants (=DNL). Si vous regardez l'oxygène, il y a 2 atomes autour **AX<sub>2</sub>** et **2 doublets non-liants** : E<sub>2</sub>, avec donc des formes dans l'espace un peu différentes. Une molécule coudée pour l'O.

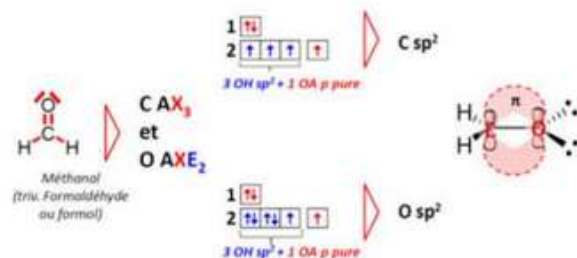


On observe le même phénomène d'hybridation pour l'O que pour le C. Puisqu'il faut expliquer que l'on a les 2 liaisons sigma identiques et les DNL. On a 4 orbitales SP<sup>3</sup> et les DNL seront dans des orbitales SP<sup>3</sup>. Les DNL peuvent être dans des types d'orbitales différentes, ici SP<sup>3</sup>.

**Les liaisons simples** sont représentées par 3 types d'orbitales : SP<sup>3</sup>, SP et SP<sup>2</sup>. Cependant les **doublets non-liants** sont toujours dans des orbitales P pure.


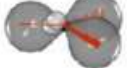

Formaldéhyde :

On a un C **AX<sub>3</sub>**, il a une double liaison, donc on se retrouve avec une hybridation SP<sup>2</sup>, on a 3 orbitales SP<sup>2</sup>, une orbitale qui reste P pure. Pour se combiner à l'O, il ne va pas adopter la même hybridation pour pouvoir avoir une compatibilité. L'O va être hybridé SP<sup>2</sup>, on a des DNL, cette fois ci dans des orbitales SP<sup>2</sup>.



**La liaison sigma au milieu** : combinaison axiale d'orbitale SP et la double liaison de système  $\pi$  est issue d'une combinaison latérale d'orbitale P pure (seule chose qui ne change jamais.). Le sigma peut être dans différents types de recouvrement axial.

Tableau recap :

Type	Orbitales hybridées	Reste	Géométrie	
<b>sp</b>	1 OA s + 1 OA p	$p_x$ et $p_z$	linéaire $\alpha = 180^\circ$	
<b>sp<sup>2</sup></b>	1 OA s + 2 OA p	$p_z$	trigonale $\alpha = 120^\circ$	
<b>sp<sup>3</sup></b>	1 OA s + 3 OA p	-	tétraédrique $\alpha = 109^\circ 28'$	

*(Petite technique pour déterminer le type d'orbitale hybride :*

*Pareil que tout à l'heure on a, les catégories (AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub> ...) et sous catégories (AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, AX<sub>2</sub>E ...). Si on a une grande catégorie : on prend le nombre associé au « X » (nombre d'atomes qui lui sont liés) et on lui soustrait 1. EX : AX<sub>3</sub> → sp<sup>2</sup> (car 3-1=2) donc atome hybridé sp<sup>2</sup>.*

*Si on a une sous-catégorie : on somme les nombres associés aux « X » et « E » (comme tout à l'heure pour la VSEPR, on associe en fait à sa grande catégorie) puis on soustrait 1.*

*Ex : AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> → (AX<sub>4</sub>) → sp<sup>3</sup> (car 4-1=3) donc atome hybridé sp<sup>3</sup>.*

*/!\ cette technique ne fonctionne que si l'atome n'est pas dans un système conjugué dit mésomère (cette notion sera abordée dans un cours prochain, le 3)*

*On a vu comment se formaient les liaisons, comment les électrons s'agencent dans l'espace. Il est donc important d'avoir des codes pour pouvoir représenter les molécules, les dessiner.*

### III) Représentation des molécules :

Il y a différentes façons de représenter les molécules :

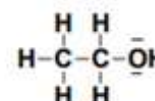
- **La formule brute** : renseigne sur le nombre d'atome : elle donne la composition élémentaire, mais ne renseigne absolument pas sur la structure de la molécule et les fonctions qu'il y a dedans.



- **La formule semi développée** : qui fait apparaître tous les groupements



- **La formule plane développée** : qui est un peu une représentation de Lewis, elle fait apparaître toutes les liaisons et on peut mettre les DNL.



- **La formule topologique** : on a parfois les doublets qui sont représentés, par habitude on travaille sur la **formule topologique** car c'est celle qui est la plus facile à faire et la plus pratique à dessiner. Pour les molécules complexes on représente uniquement le carbone matérialisé par chaque angle, seuls les H fonctionnels sont matérialisés.

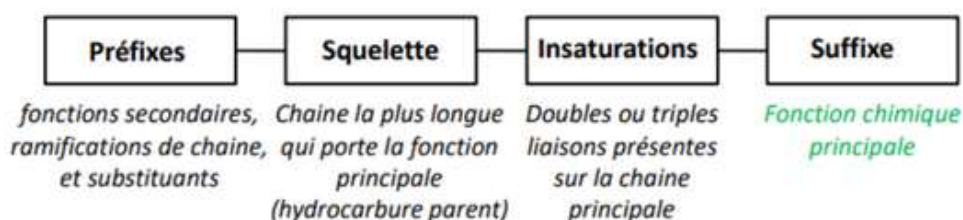




## IV) Nomenclature :

Pour que tous les chimistes se comprennent, on utilise le même langage pour décrire les molécules et partager un code commun : c'est la nomenclature chimique. C'est un nom rationnel pour les molécules. Il y a une différence entre les noms triviaux, c'est ce qu'on voyait précédemment avec le formaldéhyde qui est normalement du méthanal pour qui on emploie souvent le terme de formol. Cette nomenclature et donc ses règles sont étiquetées, régies et mises à jour par IUPAC (=International union of pure and applied chemistry) qui relève toutes les dénominations qu'on utilise pour les molécules, il permet de mieux communiquer. La nomenclature est très mathématique, c'est un ensemble de règle qui permet de nommer la molécule ou alors à partir du nom de la dessiner.

Ce qui est important lorsqu'on fait l'analyse c'est de déterminer la/les fonctions chimiques qui composent la molécule, et une fois celles-ci identifiées, il faut déduire la fonction principale. C'est cette fonction principale qui va régir l'ensemble des autres règles. Une fois que vous avez déterminé la fonction principale, il faut déterminer le squelette carboné le plus long qui comporte la fonction principale. En fonction des ramifications et des insaturations il peut y avoir quelques petits pièges, et ensuite il faut numérotter les fonctions chimiques secondaires. La fonction principale aura toujours l'indice le plus bas. Enfin il faut établir un nom en positionnant d'abord les préfixes par ordre alphabétique qui vont représenter les fonctions secondaires. Ensuite le squelette, les insaturations et la fonction principale qui est traduite par un suffixe.



## V) Fonction chimique

Classe	Formule	Préfixe	Suffixe
Acides carboxyliques	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique
Acides sulfoniques	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	Sulfo-	Acide ...sulfonique
Sels d'acides	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$	-	...oate de métal ...carboxylate de métal
Anhydrides d'acides	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	-	Anhydride ...oïque
Esters	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$	Alkoxycarbonyl-	...oate d'alkyle ...carboxylate d'alkyle
Halogénures d'acyle	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$	Halogénocarbonyl-	Halogénure de ...oyle Halogénures de ...carbonyle
Amides	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$	Carbamoyl-	...amide ...carboxamide
Nitriles	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Cyano-	...nitrile ...carbonitrile



Classe	Formule	Préfixe	Suffixe
Aldéhydes (Thio-)		Formyl- ou Oxo-	-al ...carboxaldéhyde
Cétones (Thio-)		Oxo-	-one (-thione)
Alcools	$R-OH$	Hydroxy-	-ol
Phénols		Hydroxy-	-ol
Thiols	$R-SH$	Sulfanyl-	-thiol
Amines	$R-NH_2$ $R-NH-R'$ $R-N^+(R')_2$	Amino-	-amine (chaînes 2 <sup>aires</sup> en préfixes) : N-alkyl-
Imines		Imino-	-imine
Ethers - (ép)oxydes	$R-O-R'$	Alkoxy- Époxy-	Éther (oxyde) de R et de R'
Sulfures (epi-)	$R-S-R'$	Alkylthio- (épithio-)	Sulfure de R et de R'
(Hydro)péroxydes	$R-OOR'$ $R-OOH$	(Hydro)péroxy-	(Hydro)péroxyde de R et de R'

Il y en a un certain nombre, il faut les connaître. Chaque fonction dans le tableau est représentée par son préfixe et suffixe en fonction qu'elle soit fonction principale ou secondaire. Ces fonctions sont classées par ordre de priorité, pour pouvoir déterminer laquelle est prioritaire sur l'autre. Vous avez ici des ester, des amides qui sont importants, les nitriles c'est relativement simple. Aldéhyde et cétone ne sont pas en gras mais tout de même important, également les thiols et les amines. Toutes ces fonctions vont être rencontrées de façon récurrente : **tableau à connaître**.




*Super mnémo de notre vieux de chimie Colinfarctus : Amine boit de l'alcool et il s'étonne (cétone) que l'aldéhyde a mis deux (amide) Ester dans son Acide (carboxylique), pour l'ordre de priorité.*




Pour se rappeler comment on gère la priorité des fonctions, si on a un doute : Plus une fonction est oxygénée, plus elle est prioritaire, donc plus elle est oxydée. Dans l'ordre, vous avez toujours la fonction acide qui est plus préliminaire que la fonction alcool. **C'est le nombre de liaisons simples avec l'oxygène qui vous permet de traduire un état d'oxydation et donc de donner une priorité aux fonctions.**

## VI)Hydrocarbures

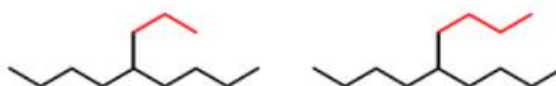
Quand on a identifié la fonction principale et que l'on va devoir ensuite noter, on va s'intéresser au squelette carboné. C'est lui qui est la matrice qui va prédisposer toutes les fonctions. Ces squelettes carbonés, dérivent tous d'hydrocarbure simple qui sont après fonctionnalisés. Les hydrocarbures, on le reverra sont des formules très simple, vous avez que des carbones et des hydrogènes. A partir de ses hydrocarbures, on va déduire le nom du squelette. Le tableau de gauche est à connaître impérativement car ils sont retrouvés régulièrement soit en squelette principal soit en ramification.

Quand la formule brute correspond à  $C_nH_{2n+2} \Rightarrow$  hydrocarbure saturé ou **alcane**

Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Méthane	$CH_3-$	Méthyl-
Ethane	$CH_3CH_2-$	Ethyl-
Propane		Propyl-
Butane		Butyl-
Pentane		Pentyl-
Hexane	$C_6$	hexyl-

Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Heptane	$C_7$	Heptyl-
Octane	$C_8$	Octyl-
Nonane	$C_9$	Nonyl-
Cyclohexane		Cyclohexyl-
Benzene		Phényl-
Naphatène		Naphtyl-

La ramification de chaîne (ou radical alkyl)

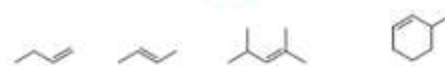


## VII) Les insaturations

Les insaturations peuvent être des doubles liaisons qui forment des alcènes ou des triples liaisons qui forment des alcynes. De façon contre intuitive : **la double liaison est toujours prioritaire sur la triple** +++, lorsqu'il s'agit de les numéroté.

Sur la molécule (Hex-1...), on a 6 atomes de Carbone donc on dérive de l'hydrocarbure **Hexane** : c'est lui qui va donner le nom du squelette carboné. On a 2 insaturations : une double liaison et une triple liaison. On peut numéroté la chaîne de façon différente. En fonction de comment on numérote, les indices de positions des insaturations changent. Mais de toute façon la double liaison est prioritaire donc on adopte la numérotation qui commence avec la double liaison (=en position 1) : **on donne l'indice le plus bas à la double liaison**. Même si la double liaison est prioritaire sur la triple ce n'est pas elle qui termine le mot : pour des raisons phonétiques. La « yne » termine toujours le nom de la molécule même si son indice est plus haut. Ce n'est pas le cas dans les autres molécules où, c'est toujours la molécule avec l'indice le plus bas.

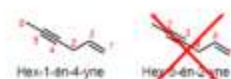
Double liaison entre 2 atomes de carbone  $\Rightarrow$  **alcène**



Triple liaison entre 2 atomes de carbone  $\Rightarrow$  **alcyne**



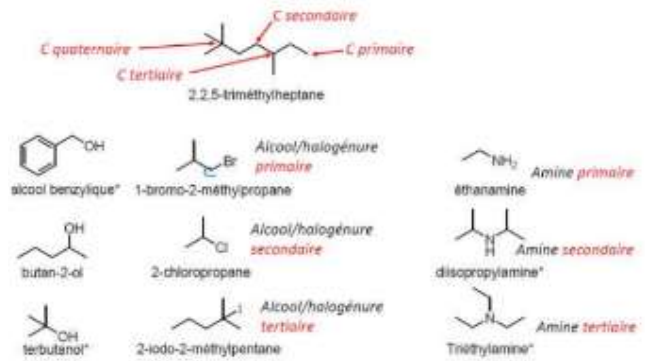
La double liaison est prioritaire sur la triple liaison !



## VIII) Vocabulaire associé

Associé à cette nomenclature, il y a tout un vocabulaire que l'on reverra par la suite. Quand on rencontre des carbones primaires, secondaires ou tertiaires...

Un carbone primaire c'est un carbone qui a juste un carbone associé en liaison et que des hydrogènes après. Un carbone secondaire c'est un carbone qui a deux carbones associés en liaison et après des H ou autre chose.



On va avoir des **alcools** primaires ou des **halogénures** primaires en fonction de la typologie du carbone qui porte la fonction. Alcool/halogénure secondaire car le carbone qui porte la fonction est secondaire.

Pour les **amines** c'est différent, pour déterminer une amine primaire, on va regarder sa substitution a des atomes de carbone : si elle est substituée par un atome de carbone c'est une amine primaire ; si elle est substituée par deux C, c'est une amine secondaire. Ce n'est donc pas la nature du C qui porte l'amine qui détermine si elle est primaire, secondaire ou tertiaire. Mais c'est bien la liaison directe entre l'amine et un certain nombre d'atome de carbone.

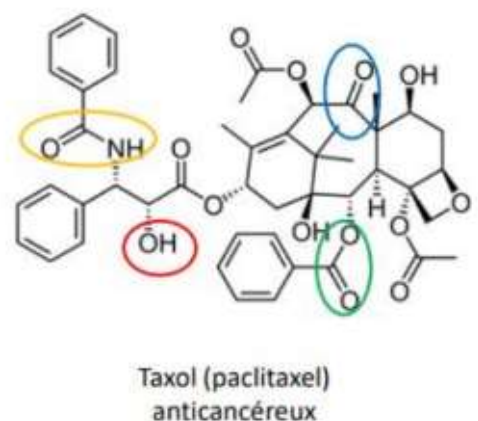
## IX) Savoir identifier et nommer les fonctions

Le prof dit cash que ça fera l'objet de qcm au concours, comme les années précédentes.

Dans une molécule complexe, ici le taxol (paclitaxel) qui est un anticancéreux, très utilisé dans le traitement du cancer du sein mais pas seulement, il a un élargissement assez important dans son utilisation.

On retrouve des fonctions entourées :

- la fonction qui comporte CO et NH= amide (jaune)
- en bas à gauche une fonction alcool (rouge)
- en haut à droite une fonction cétone (bleu)
- en bas à droite une fonction ester (vert)

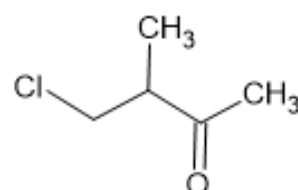


Savoir nommer

-Molécules 1 :

1-identifier les fonctions chimiques : cétone

2-identifier le squelette carboné : 4C donc Butane



3-numeroter en donnant toujours la priorité à l'indice le plus bas pour la fonction principale.  
(On a 2 numérotations à 4C. on privilégie la numérotation qui va jusqu'au Cl car elle comporte 2 substituants.)

En suffixe, les cétones se terminent en **one** : butanone en position 2 donc c'est butane-2-one ; le squelette carboné est substitué ici par un CH<sub>3</sub> et ici par un chlore on a donc un halogène et un CH<sub>3</sub>. Le CH<sub>3</sub> c'est méthyl comme substituant et le chlore c'est chloro.

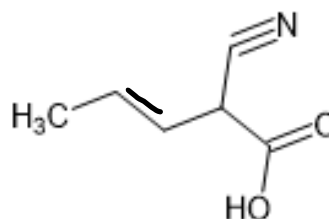
On doit disposer nos substituants par ordre alphabétique, finalement on a : **4-chloro-3-méthylbutane-2-one**.

-Molécules 2 :

1-On a 2 fonctions : acide et nitrile, acide est prioritaire.

2-identifier le squelette carboné : 5C donc un pentane

3- La numérotation démarre du carbone qui porte la fonction acide



La fonction acide on appelle ça oïque donc : acide pentanoïque ; on a une double liaison donc ce n'est pas vraiment un acide pentanoïque, le corps c'est un pentène, il y a une double liaison donc ça va être un acide penténoïque qui a une double liaison en position 3 : pent-3-énoïque ; et on a un substituant le nitrile avec un préfixe cyano. Finalement on a : **acide-2-cyanopent-3-énoïque**.

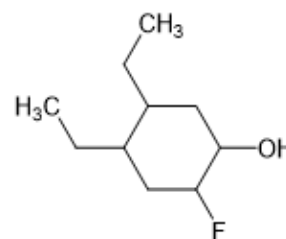
-Molécules 3 :

1-On a une fonction principale alcool

2-On a 6C qui forment une molécule cyclique donc c'est du cyclohexane

La fonction alcool+le cyclohexane : on appelle ça du cyclohexanol et on a 3 substituants : 2 éthyles et un fluor.

L'alcool à la priorité, on a 2 combinaisons possible : 3-4-6 ou 2-4-5 ; c'est la combinaison 2-4-5 qui l'emporte, et donc on se retrouve par ordre alphabétique avec 4 et 5 : on met **4-5-diethyl-2-fluoro-cyclohexanol**

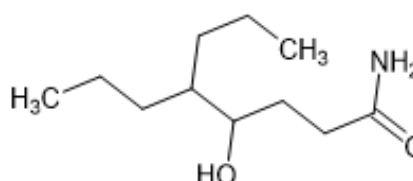


Savoir représenter :

-4-hydroxi-5-propyloctanamide

1-on identifie la fonction principale et le squelette principal, j'ai un suffixe qui est amide

2-Hydrocarbure parent : octa=8C et après j'ai 2 substituants en position 4 un alcool et un propyle (qui vient de propane, c'est un C<sub>3</sub>) en position 5



Il faut savoir nommer, représenter dans l'espace. Une fois qu'on sait les représenter dans l'espace, on va avoir ces concepts d'isomérisation et de stéréoisomérisation apparaître. Les molécules sont certes des constructions tridimensionnelles mais ce sont aussi des constructions non fixes : elles sont dynamiques, elles bougent. Une molécule n'est quasiment jamais figée. Elles sont animées en permanence d'une dynamique, d'un mouvement tout en étant en trois dimensions.

*Bon courage, force à vous, continuez de travailler et tout ira bien !!!!*