

CHIMIE GENERALE

J. GOLEBIOWSKI

--PCEM1--

www.unice.fr/lcmba/golebiowski

ouvrages de références :

Paul Arnaud : Cours de Chimie Physique

Université en ligne : www.unice.fr/ucl

J. Golebiowski,
Université de Nice

1

CHAPITRE I. Structure de l'atome

Objectifs :

- *Connaître le principe de la mécanique quantique*
- *Définir l'absorption et l'émission d'énergie*
- *Connaître les niveaux d'énergie des électrons dans l'atome*

J. Golebiowski,
Université de Nice

2

Qu'est-ce qu'un atome ?

- Atome
Centré sur son noyau, considéré comme fixe
Contient
des protons ($q = +1$ u.a. ou e)
des neutrons ($q = 0$ e)
des électrons ($q = -1$ e)



J. Golebiowski,
Université de Nice

3

Notations



X : élément considéré

Z : nombre de protons
numéro atomique

A : nombre de masse ($A = Z + N$)

N : nombre de neutrons

q : nombre de charges

J. Golebiowski,
Université de Nice

4

Notions d'élément

- Caractérisé par son nom (X) ou son numéro atomique (Z) C (carbone) est l'élément 12
- Un isotope possède un nombre de neutrons différent.
 ${}^{14}\text{C}$ à deux neutrons de plus que ${}^{12}\text{C}$
- Un ion est une entité chargée, on distingue
les cations : chargés positivement (on perdu un ou des électrons)
les anions : chargés négativement (gain d'électron(s))

J. Golebiowski,
Université de Nice

5

Electromagnétisme

- Le rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie que l'on peut caractériser comme un phénomène vibratoire.

Il est représenté par :

sa vitesse c , en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

sa fréquence ν , en Hz (ou /s ou s^{-1})

sa longueur d'onde λ , en m

- $c = \lambda \cdot \nu$ ou $\lambda = c/\nu$

J. Golebiowski,
Université de Nice

6

Interaction rayonnement / matière

- Ce type de rayonnement est observé expérimentalement depuis la matière, sous deux formes:

Emission. (production)

tube au néon, fer chauffé « à blanc », antennes TV

Absorption.

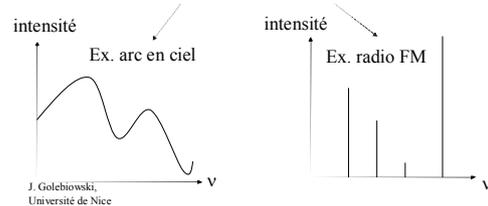
échauffement d'un corps, radiographie X

J. Golebiowski,
Université de Nice

7

Interaction rayonnement / matière

- Le tracé de la fréquence en fonction de l'intensité (force) du rayonnement peut être un **spectre** continu ou discontinu (ou de raies).



8

Interaction rayonnement / matière

- Expérimentalement, les atomes émettent un spectre discontinu (de raies), lors de leur **excitation**. ex : chauffage
- A chaque atome ou élément chimique, correspond un spectre de raies à des longueurs d'onde bien définies.

Les sels de sodium chauffés produisent une lumière jaune, le potassium émet dans le violet et le baryum dans le vert clair.

- Pourquoi ?...

J. Golebiowski,
Université de Nice

9

La notion de quanta

- La théorie des quanta : l'échange d'énergie entre la matière et un rayonnement électromagnétique ne peut avoir lieu que *via* des quantités définies.

Ces quantités sont des multiples d'une quantité d'énergie minimale, appelée « QUANTUM » ou grain d'énergie

J. Golebiowski,
Université de Nice

10

L'énergie est discontinue

- L'énergie et la matière sont donc discontinues.
- Un rayonnement peut alors être caractérisé par un flux de particules ayant des énergies quantifiées, les « **PHOTONS** ».

Energie d'un photon ou d'un quanta: $E = h\nu$

h : constante de Planck : $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

J. Golebiowski,
Université de Nice

11

$E = h\nu$

- Si un atome absorbe une énergie par un rayonnement de fréquence ν , son énergie augmente de $E_{\text{absorbée}} = h\nu$.
- Mais les atomes absorbent l'énergie selon des valeurs bien définies, **quantifiées**.

J. Golebiowski,
Université de Nice

12

Notion de dualité onde / corpuscule

- Le champ électromagnétique (**ondulatoire** selon la conception classique) manifeste dans certaines conditions une nature **corpusculaire** (photon)
- Les électrons, *a priori* de nature **corpusculaire**, peuvent produire des effets typiques d'une nature **ondulatoire** (onde).

Notion de dualité onde / corpuscule

- A toute particule corpusculaire de masse m et de vitesse v , peut être associée une onde de matière de longueur d'onde λ , telle que :

$$\lambda = h / mv$$

- λ est la **longueur d'onde de de Broglie**

Les électrons peuvent être définis comme des ondes !

L'atome quantique

- Dans l'atome, le ou les électrons sont définis par des fonctions d'ondes ψ et leur énergie (E) est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H.\psi = E.\psi$$

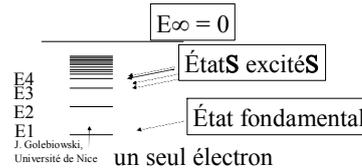
Résolution de cette équation :

4 paramètres permettent la description du système électronique dans un atome. $\psi(n,l,m,s)$.

- Les niveaux d'énergie sont quantifiés $E(n,l,m,s)$.
- Les valeurs d'énergie dans l'atome sont négatives

L'atome d'hydrogène

- Les 4 paramètres se réduisent à un seul : n . On note l'énergie « E_n »
- En l'absence d'action extérieure, l'électron se trouve sur le niveau le plus bas : l'état FONDAMENTAL, sinon on parle d'état EXCITE



Transitions dans l'atome

- Lors des transitions, l'échange d'énergie a lieu sous forme d'onde électromagnétique (photons)

- Excitation $E1 \rightarrow E_n$ nécessite exactement

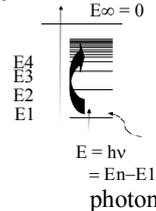
$$\Delta E = E_n - E_1$$

Le système redescend ensuite spontanément vers E_1 , en **EMETTANT** $\Delta E = E_n - E_1 = h\nu$: **spectre d'émission quantifié**

Emission de photon = Emission de couleur !

Exemples de transition

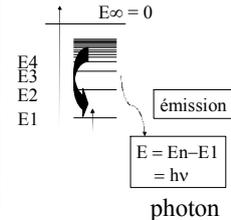
1/ ABSORPTION quantifiée



État fond.

État excité :
instable

2/ EMISSION quantifiée



État fond.

Extension aux hydrogénoïdes

- Si 1 seul e-
formule empirique permettant de retrouver les valeurs des énergies sans résoudre $H\psi=E\psi$

$$E_n = -K \cdot Z^2/n^2$$

Z : N° atomique, n : niveau d'énergie de l'e- dans l'atome
 K : constante (13,6 eV ou $2,179 \cdot 10^{-18}$ J)

J. Golebiowski, Université de Nice 19

Hydrogénoïdes

H : $Z = 1$
 He⁺ : $Z = 2$
 Li²⁺ : $Z = 3$
 ...

- Niveaux d'énergie

ETAT IONISE
électron à l'infini du noyau

Excitation 1→3 dans He⁺
 $\Delta E = E_3 - E_1$
 $= -K \cdot 2^2/9 + K \cdot 2^2$
 $= -K \cdot 2^2 (1/9 - 1)$
 $= 48,36 \text{ eV} = 7,75 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

sous forme de photon (lumière)...
 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$
 $\nu = E \text{ (Joules 1)}/h \text{ (J.s)}$
 $= 1,17 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$
 $\lambda = c/\nu = 2,56 \cdot 10^{-8} \text{ m (UV)}$

J. Golebiowski, Université de Nice 20

A retenir

- Les électrons sont des particules quantiques
Ils ont des énergies quantifiées dans les atomes
Ils peuvent être représentés par des fonctions d'onde, définies par 4 paramètres, ou nombres quantiques
Le passage d'un niveau d'énergie à un autre peut se faire par absorption (augmentation de l'énergie) ou par émission (descente en énergie) d'une onde électromagnétique (photon)

$$E = h\nu = hc/\lambda = \Delta E \text{ dans l'atome}$$

J. Golebiowski, Université de Nice 21

A retenir

- Si un seul e- : hydrogénoïde
Formule empirique donnant les n niveaux d'énergie dans l'atome

$$E_n = -K \cdot Z^2/n^2 \quad K = 13,6 \text{ eV ou } 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

J. Golebiowski, Université de Nice 22

Systèmes polyélectroniques

- L'état d'un e- dans un atome est défini par 4 nombres quantiques,
- Les valeurs de ces nombres sont liées les unes aux autres

n : principal	n > 1	énergie
l : secondaire ou azimutal	0 < l ≤ n-1	forme
m : magnétique	-l ≤ m ≤ +l	direction
s : spin	+1/2 ou -1/2	

J. Golebiowski, Université de Nice 23

Le nuage électronique

- Les e- sont définies comme des ondes
Ils ne sont pas parfaitement localisables dans l'espace autour de l'atome
- la résolution de $H\psi=E\psi$ mène à des fonctions propres de l'opérateur H : les orbitales atomiques
Elles ont des formes et des niveaux d'énergies différents
Représentées par les 4 nombres quantiques

J. Golebiowski, Université de Nice 24

n

- Définit le niveau d'énergie ou couche principale (E_n)
 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

En

Couche

J. Golebiowski, Université de Nice 25

l

Définit la forme de l'espace dans laquelle on trouve l'e-

Définit le sous-niveau ou la sous-couche d'un niveau d'énergie n ($0 < l \leq n-1$)

$l = 0, \mathbf{s}$
 $l = 1, \mathbf{p}$
 $l = 2, \mathbf{d}$
 $l = 3, \mathbf{f}$

En

J. Golebiowski, Université de Nice 26

m

- Définit la direction dans l'espace de la forme dans laquelle se trouve un e-
 si $l = 0$ alors $m = 0$: pas de direction privilégiée (sphère)
 les sous couches s sont uniques
 si $l = 1$ alors $m = -1; 0; 1$: 3 directions
 les sous-couches p sont 3 (dégénérées)
 p_x, p_y, p_z
 Si $l = 2$ alors $m = -2; -1; 0; 1; 2$: 5 directions
 les sous-couches d sont 5 (dégénérées)
 $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

J. Golebiowski, Université de Nice 27

Forme dans l'espace des orbitales atomiques

Orbitale Atomique « s »

Orbitales Atomiques « p »

Orbitales Atomiques « d »

J. Golebiowski, Université de Nice 28

récapitulatif

- Diagramme énergétique

J. Golebiowski, Université de Nice 29

Remplissage des O.A.

- Principe de Pauli (Nobel 1945)
 dans un atome, il ne peut y avoir plus d'un électron décrit par un même ensemble de valeurs données aux quatre nombres quantiques

Une case quantique : n, l, m fixés

$2p_x$: $n = 2, l = 1, m = -1$

reste le 4^{ème} nombre quantique « s »
 (spin: $+1/2$ ou $-1/2$)

J. Golebiowski, Université de Nice 30

Pauli

- Une case quantique = 2 e- maximum
 - niveau s = 2e- maxi
 - niveau p = 6e- maxi 3*2
 - niveau d = 10 e- maxi 5*2
- Pour un niveau « n » on peut mettre $2n^2$ électron maxi

J. Golebiowski,
Université de Nice

31

Représentation des cases quantiques

- Spin +1/2 : représenté par \uparrow
- Spin -1/2 : représenté par \downarrow
- Une OA vide : \square
- Une OA 1/2 remplie : \uparrow
- Une OA remplie : $\uparrow\downarrow$

J. Golebiowski,
Université de Nice

32

Configuration électronique

- Distribution des Z électrons d'un atome de N° atomique Z
- Etat naturel = énergie la plus stable
- Si $Z < 18$, pas de problème...
 - 1s; 2s 2p; 3s 3p
- on note le nombre d'électrons en exposant de l'OA
 - Lithium, $Z=3$, config. élec. $1s^2 2s^1$
 - Azote, $Z = 7$, config. élec. $1s^2 2s^2 2p^3$

J. Golebiowski,
Université de Nice

33

Placement des électrons

- Règle du « *n+1 minimal* »
 - Parmi les OA vides, le remplissage prioritaire se fait pour le type d'OA dont la somme des nombres quantiques $n+1$ est la plus petite.
 - Si $n+1$ est la même entre deux type d'OA, on choisit celles possédant le n le plus petit
 - ATTENTION : inversion après 3p !!
 - Remplissage 1s 2s 2p 3s 3p 4s **3d** 4p 5s **4d** ...

Il existe quelques exceptions : $(n+1)s^2nd^{10}$ devient $nd^{10}(n+1)s^2$
 $(n+1)s^2nd^4$ devient $(n+1)s^1nd^5$ et $(n+1)s^2nd^9$ devient $(n+1)s^1nd^{10}$

J. Golebiowski,
Université de Nice

34

Règle de Hund

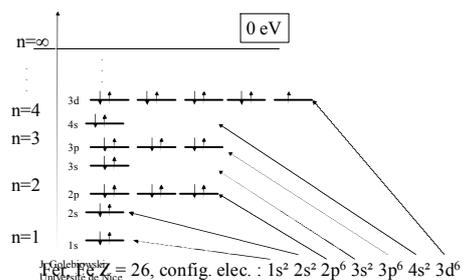
- Placement des e- dans une sous-couche incomplète
 - Dans une sous-couche, l'énergie est la même
 - les 3 OA de type 2p sont énergétiquement équivalentes entre elles
 - les 5 OA de type 3d sont aussi équivalentes entre elles
- les électrons se positionnent à raison de 1 par case avant de se lier par paires (doublets)
 - ex. $1s^2 2s^2 2p^2$ $\uparrow\downarrow \uparrow \square$
 - $1s^2 2s^2 2p^5$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

J. Golebiowski,
Université de Nice

35

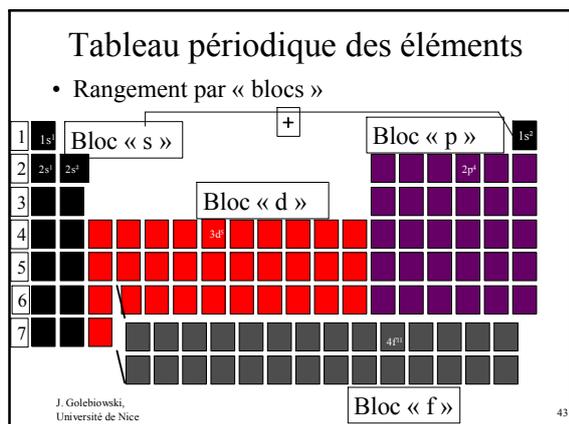
Diagramme d'énergie

- exemple



J. Golebiowski,
Université de Nice

36



Familles d'éléments

Colonne : éléments comparables : FAMILLE

- colonne 1. ns^1 : hydrogène et métaux alcalins
- colonne 2. ns^2 : métaux alcalino-terreux
- colonne 17. ns^2np^5 : halogènes
- colonne 18. ns^2np^6 : gaz rares ou gaz nobles
–(avec Hélium, $2s^2$)

J. Golebiowski,
Université de Nice

44

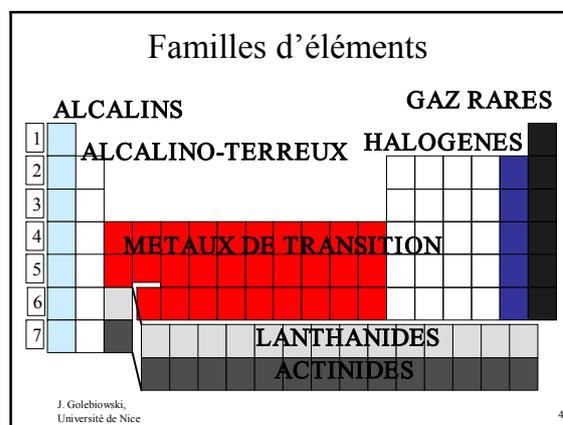
lignes

Ligne : partagent un type de remplissage

- couche $n = 4, 5, 6$ remplissage OA $(n-1)d$.
Valence $ns^2(n-1)d^x$ métaux de transition
- couche $n = 6, 7$ remplissage des OA $(n-2)f$.
Valence $ns^2(n-2)f^y$ lanthanides 4f, actinides 5f

J. Golebiowski,
Université de Nice

45



Propriétés des éléments

- Caractère métallique : perd des électrons pour devenir un cation (chargé positivement), bon conducteur elec.
- Rayon atomique : mi-distance dans une liaison homoatomique (H_2)
- Energie d'ionisation: énergie nécessaire pour envoyer un électron hors de l'atome : $n = \infty$
- Electronégativité : capacité à attirer les électrons dans une liaison hétéroatomique ($LiCl = Li^+ - Cl^-$)

J. Golebiowski,
Université de Nice

47

CHAPITRE II.

Liaison interatomique (intramoléculaire)

Objectifs :

- *Ecrire une structure moléculaire simple*
- *Connaître le mode de formation des liaisons*
- *Construire un diagramme d'énergie simple*
 - *Déterminer la structure 3D d'un édifice moléculaire*

J. Golebiowski,
Université de Nice

48

Acquis

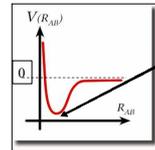
- Les électrons sont des particules quantiques
- Ils sont décrits par des fonctions d'ondes type s, type p, type df....g.....
- Ils ont des énergies différentes dans les orbitales atomiques ($s^{(2)}$, $p^{(6)}$, $d^{(10)}$, f...)
- Les électrons de valence forment les liaisons chimiques

J. Golebiowski,
Université de Nice

49

Liaison chimique, modèle de représentation

- Liaison chimique : mise en commun des orbitales atomiques
- Correspond à une distance d'équilibre



Distance d'équilibre dans la liaison AB

J. Golebiowski,
Université de Nice

50

Liaison covalente : LEWIS

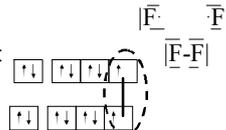
- réalisée par les électrons de valence **non-appariés**, qui forment des doublets
 $H + H$ $H:H$ ou $H-H$: liaison simple

F_2 F, Z = 9 donc 9e- : $1s^2 2s^2 2p^5$

valence = $2s^2 2p^5$ = 7 électrons

représentés par paires

formation de doublets :



J. Golebiowski,
Université de Nice

51

Règle de l'octet

- Dans la seconde période
- un atome est stabilisé si il à 8 e- périphériques de valence : un octet

Azote : N = 7 $1s^2 2s^2 2p^3$ 5e- de valence | \dot{N} .

va partager 3e- avec d'autres

systèmes, par ex. H pour donner |NH₃

|NH₃ a donc 3 liaisons covalentes et un doublet

qui ne fait pas de liaison : **DOUBLET NON-**

LIANT

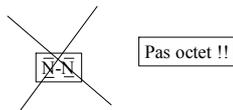
J. Golebiowski,
Université de Nice

52

exemple

- N₂ $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ | \dot{N} . valence = 3 $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ |N≡N|

- triple liaison et un doublet non liant sur chaque azote



J. Golebiowski,
Université de Nice

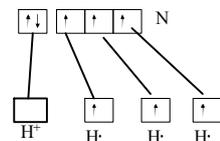
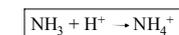
53

Liaison par coordinence

- Coordinence : une OA vide est partagée avec un doublet non-liant



Exemple de réaction acide : ajout d'un proton H⁺



J. Golebiowski,
Université de Nice

54

valence

- Valence : nombre d'e- célibataires à partager

tous les halogènes ont une valence de 1 car : ns^2np^5
 la VALENCE de F est de 1, comme H
 on les note \bar{X} .

tous les alcalins ont une valence de 1 car : ns^1
 on les note X .

J. Golebiowski, Université de Nice 55

Valence secondaire

- Rappel : les OA sont classées par énergie croissante remplissage des OA les plus basses en énergie avant le remplissage de l'OA suivante (2s avant les 2p).
- Quantitativement : **pour un même n**, $E(ns)$ très proche de $E(np) \sim E(nd)$
- échanges e- « s - p - d » possibles dans certains cas**, car l'énergie de la molécule en devient très stabilisante

J. Golebiowski, Université de Nice 56

Valence secondaire

J. Golebiowski, Université de Nice 57

Valence secondaire

- Violation de la règle de Hund, donnant accès à plus d'électrons célibataires avant de former la molécule : compensée par l'énergie de formation de la molécule
- CH_4 : méthane. Le C doit partager 1e- avec chaque H, mais il n'a que deux e- libres...

Valence principale = 2, mais valence secondaire = 4

J. Golebiowski, Université de Nice 58

Valence secondaire...

- Idem, mais avec des OA de type d à partir de $n = 3$, on peut écrire la config. électronique : $ns^2np^xnd^0$

pas d'électrons dans les OA de type « d » *a-priori*.

J. Golebiowski, Université de Nice 59

exemple

- Soufre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 (3d^0)$

J. Golebiowski, Université de Nice 60

Qu'est-ce qu'une orbitale atomique?

Comment se forme une liaison au niveau électronique ?

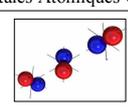
J. Golebiowski,
Université de Nice

61

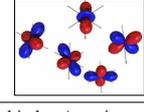
Orbitale atomique

- Définit le niveau d'énergie et la région de l'espace dans laquelle la probabilité de trouver l'e- est grande

Orbitales Atomiques « p »



Orbitales Atomiques « d »



Orbitale Atomique « s »



J. Golebiowski,
Université de Nice

62

Orbitale atomique de type « s »

- OA « 1s », la plus simple

expression mathématique : $\Psi(r, \theta, \phi)_{1s} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

Les fonction de type « s » ne dépendent que de r, pas de θ et ϕ
 \Rightarrow SPHERES avec un signe toujours positif



J. Golebiowski,
Université de Nice

63

Orbitale atomique de type « p »

– Il y en a trois différentes
 – (valeur de $l=1 \Rightarrow m = -1$ ou 0 ou 1)

$m = 0 : 2p_z$

$m = -1 : 2p_x$

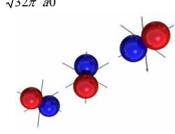
$m = 1 : 2p_y$

$$\Psi(r, \theta, \phi)_{2p_z} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{Zr}{a_0} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \cos \theta$$

$$\Psi(r, \theta, \phi)_{2p_x} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{Zr}{a_0} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \sin \phi \cdot \cos \theta$$

$$\Psi(r, \theta, \phi)_{2p_y} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{Zr}{a_0} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \sin \phi \cdot \sin \theta$$

Les fonctions « p » changent de signe sur le noyau

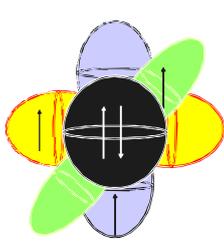


J. Golebiowski,
Université de Nice

64

Structure électronique

- Somme de toutes les OA, contenant des e-
 $1s^2 2s^2 2p^3$



J. Golebiowski,
Université de Nice

65

questions

- Comment se forme une molécule ?
- Pourquoi est-elle stable ou pas ?

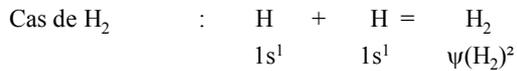
J. Golebiowski,
Université de Nice

66

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « LCAO »

- Fonction d'onde MOLECULAIRE est une combinaison linéaire des OA des atomes

$$\psi = Ca.\psi_a + Cb.\psi_b$$



2 possibilités : 2 Orb. Moléculaires

$$\psi(H_2) = 1s^1 + 1s^1$$

$$\psi(H_2)^* = 1s^1 - 1s^1$$

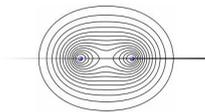
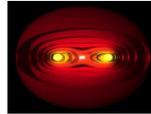
J. Golebiowski,
Université de Nice

67

Les 2 OM de H₂

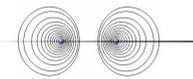
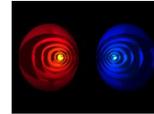
2 possibilités : 2 Orb. Moléculaires, recouvrement AXIAL

$$\psi(H_2) = 1s^1 + 1s^1$$



recouvrement des OA

$$\psi(H_2)^* = 1s^1 - 1s^1$$



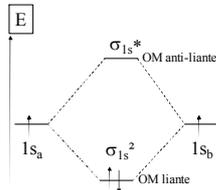
pas de recouvrement des OA

J. Golebiowski,
Université de Nice

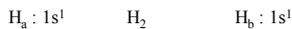
68

Energie des OM

- Combinaison d'orbitales « s » => OM « σ »



Règle de Pauli et Hund restent vraies :
 - 2e- maxi par orbitale
 - spin opposés



$$E(H_2) = 2^*E(\sigma_{1s}) < 2^*E(H) = 2^*E(1s)$$

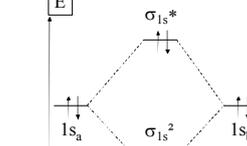
J. Golebiowski,
Université de Nice

H₂ existe car E plus faible que H + H !

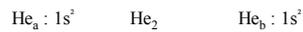
69

He₂

- Même raisonnement



Déstabilisant !!
He₂ n'existe pas!



$$E(He_2) = 2^*E(\sigma_{1s}) + 2^*E(\sigma_{1s}^*) > 2^*E(He) = 4^*E(1s)$$

J. Golebiowski,
Université de Nice

70

Edifices polyatomiques

Prédiction de la géométrie :
modèle VSEPR

J. Golebiowski,
Université de Nice

71

Edifices polyatomiques

- Nbre d'atomes > 2 : problème de structure tridimensionnelle.
- Géométrie dépend de :
répulsion entre les électrons de valence des atomes
nature de ces électrons : liants ou non liants

à partir du modèle de Lewis : déterminer la nature des électrons de valence.

J. Golebiowski,
Université de Nice

72

VSEPR

- 1/ compter les atomes périphériques
- 2/ compter les doublets non-liants
 - 2.1/ écrire la config. élec.
 - 2.2/ trouver la valence (secondaire)
 - 2.3/ déduire le nombre de doublets
- 3/ déduire la famille VSEPR
 - AX_nE_m
- 4/ déduire la géométrie
 - linéaire, triangle, pyramide

Vers un modèle plus précis....

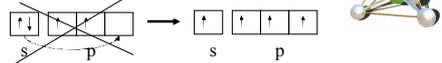
- Les doublets se repoussent plus que les atomes : les angles peuvent s'écarter de la valeur théorique
- Ex : H₂O : angle de 105 ° et non 109,5°

Hybridation des OA

- OA : fonctions mathématiques
 - mélange des OA = hybridation
 - permet de retrouver les faits expérimentaux ~ VSEPR
 - se rapproche de la solution Hψ=Eψ
- dans une molécule :
 - atomes identiques = liaisons identiques = OM identiques

hybridation

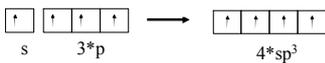
- Les OA se mélangent pour former des OA équivalentes
- objectif : rester fidèle à la symétrie de la molécule
- exemple :
 - CH₄ : les 4 liaisons C-H **doivent** être identiques
 - Trouver 4 OM identiques !



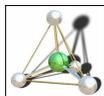
-Mélange des OA pour en former 4 identiques à partir de 3+1...

Mélange des OA : sp³

- 1+3 = 4 on les mélange toutes !

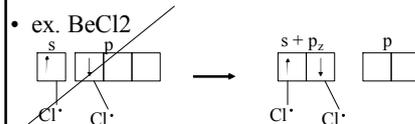


- 1 OA « s » et 3 OA « p » = 4 OA « sp³ »
- Dans CH₄, le carbone est hybridé **sp³**



Généralisation

- Mélange (hybridation) du Nb d'OA nécessaires pour former des OA équivalentes

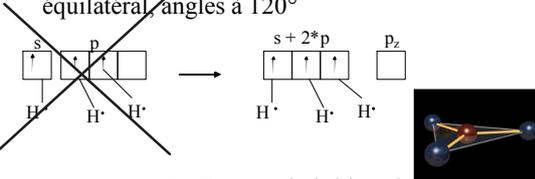


Be : hybridation de type « sp » pour avoir deux liaisons Be-Cl identiques

Il reste 2 OA « p » PURES

Hybridation sp^2

- Mélange de l'OA « s » avec 2 OA « p »
 - il reste une OA « p » PURE.
- Ex. BH_3 : VSEPR dit que AX3 : triangle équilatéral, angles à 120°

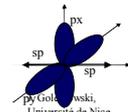
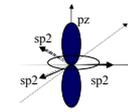
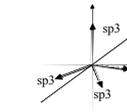


Le Bore est hybridé sp^2

J. Golebiowski, Université de Nice 91

Hybridation sp_n ($n = 0, 3$)

- sp^3 : mélange de l'OA s et des 3 OA p
 - 4 OA sp^3 équivalentes ($\sim 109^\circ$)
- sp^2 : mélange de l'OA s et des OA p_x et p_y
 - 3 OA sp^2 équivalentes (120°) et une OA **pz pure**
- sp : mélange de l'OA s et de l'OA p_z
 - 2 OA sp équivalentes (180°) et 2 OA **p_x et p_y pures**

J. Golebiowski, Université de Nice 92

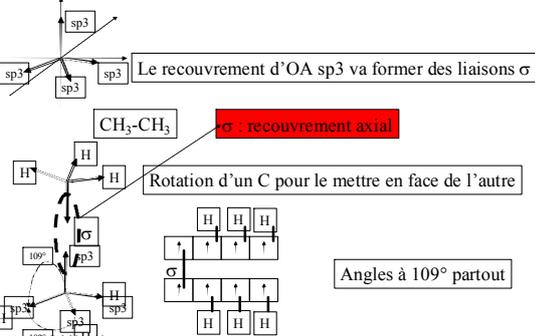
formation des liaisons depuis sp^3

Le recouvrement d'OA sp^3 va former des liaisons σ

σ : recouvrement axial

Rotation d'un C pour le mettre en face de l'autre

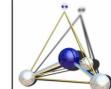
Angles à 109° partout



J. Golebiowski, Université de Nice 93

Doublets sp^3

- Les doublets peuvent aussi être dans des OA hybrides
- ex : NH_3
 - VSEPR : $\bar{N}H_3$ type (AX4) (AX3E) : 1 doublet sur l'azote
 - 4 directions équivalentes : 4 Orbitales équivalentes mélange s + 3p : hybridation sp^3 de l'azote

J. Golebiowski, Université de Nice 94

Liaisons depuis sp^2

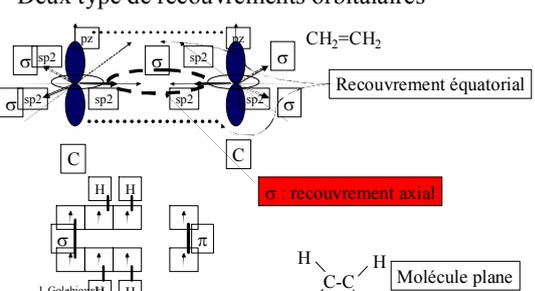
- Deux type de recouvrements orbitales

$CH_2=CH_2$

Recouvrement équatorial

σ : recouvrement axial

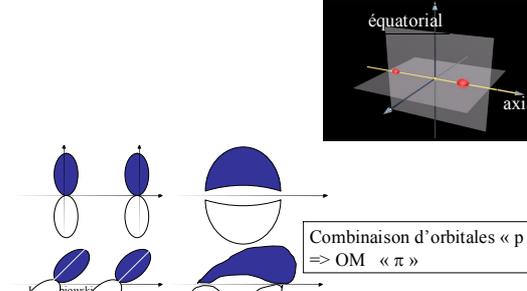
Molécule plane



J. Golebiowski, Université de Nice 95

Recouvrement équatorial

- Orbitales atomiques parallèles. OA « p »



Combinaison d'orbitales « p »
=> OM « π »

96

Liaisons depuis atomes sp

- sp : reste 2 orbitale p « pures »

J. Golebiowski,
Université de Nice

97

Liaison σ

- Recouvrement axial
- Toujours formées en premier, car utilisent des OA « s » ou hybrides (sp, sp², sp³)
- à l'origine des liaisons chimiques « simples »
- représentées par un trait simple entre deux atomes dans modèle de LEWIS

H ₂	:	H-H
HCl	:	H-Cl

J. Golebiowski,
Université de Nice

98

Liaison π

- Recouvrement équatorial
- Nécessitent des OA de type « p » pures
- Liaison multiples ou liaisons doubles
- renforcent les liaisons simples de type σ
- O₂ : O=O
- N₂ : N≡N : 1 liaison σ et deux π

J. Golebiowski,
Université de Nice

99

VSEPR - hybridation

méthode

- 1/ trouver le Nb de doublets non-liants
- 2/ déduire le type VSEPR
 - **Nb de directions équivalentes = Nb d'orbitales équivalentes**
- 3/ déduire le type d'hybridation de l'atome
 - reconnaître liaisons σ et π

J. Golebiowski,
Université de Nice

100

Exemple VSEPR / hybridation

- H₂CO atome de carbone C : 4 e⁻ à partager
- autres atomes H et $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:

C : valence secondaire

$\text{O}::\text{C}::\text{H}$
 H

$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
 $s^2 \quad p^2$

$\text{Lewis} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}=\text{C}(\text{H})_2$

J. Golebiowski,
Université de Nice

101

VSEPR / hybridation

VSEPR : C : pas de doublets, donc uniquement des X périphériques : AX₃

3 directions équivalentes : 3 orbitales équivalentes

VSEPR : $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{C} : \text{AXE}_2 : 3 \text{ dir eq.}$

sp²

J. Golebiowski,
Université de Nice

102

CHAPITRE III. Notions de stéréochimie

J. Golebiowski,
Université de Nice

103

Stéréo-isomères

- Définition : molécules comportant le même nombre et type de liaisons mais différant de par leur positions dans l'espace



J. Golebiowski,
Université de Nice

104

Représentation schématiques

- Comment représenter un groupement qui peut tourner autour d'une liaison?

Projection de Newman

technique : regarder la molécule par son axe, en superposant les deux atomes centraux.

Eclipser la liaison centrale

Noter le sens des liaisons sur chaque atome

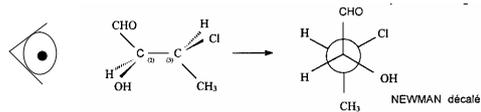
l'atome central le plus près est noté par un point, l'autre par un cercle

J. Golebiowski,
Université de Nice

105

Newman

- Le C(2) est représenté par un point,
- C(3) par un cercle concentrique à ce point
- Formes limites : décalée et éclipsée

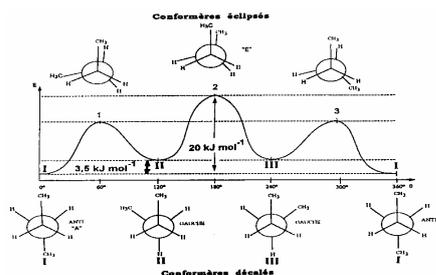


J. Golebiowski,
Université de Nice

106

Conformères

- Changent selon l'angle de torsion



107

Activité optique

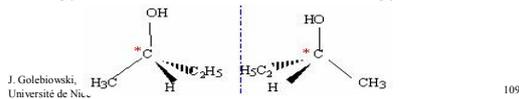
- Une molécule qui ne possède ni plan(s) ni centre(s) de symétrie peut exister sous 2 configurations différentes symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan
- Elle est chirale, ses 2 formes sont des **énantiomères**.
- L'origine la plus courante de la chiralité correspond à la présence d'un **C asymétrique** : C portant 4 substituants différents, noté C*
- Une substance chirale possède toujours une activité optique ou encore pouvoir rotatoire.

J. Golebiowski,
Université de Nice

108

Enantiométrie

- 2 énantiomères sont chimiquement identiques, ont des pouvoirs rotatoires de signes contraires.
- Dextrogyre : énantiomère qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière dans le sens 
- Lévoxyre : sens inverse 
- Notation :
- (+)-butan-2-ol
- Dextrogyre



109

Racémique

- Mélange de 2 énantiomères. Autant de molécules dextrogyres que de molécules lévoxyres
- = mélange racémique (+) et (-) ou racémique
- ex : (±)-butan-2-ol

J. Golebiowski,
Université de Nice

110

Dia-stéréoisomères

- 2 stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.
- $(\pm)\text{-A} + 2(+)\text{-B} \rightarrow (+)\text{-A}/(+)\text{-B} + (-)\text{-A}/(+)\text{-B}$

J. Golebiowski,
Université de Nice

111

TAUTOMERIE

- relation qui existe entre 2 isomères de constitution pouvant se transformer réversiblement l'un en l'autre.
- $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ cétone $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ énol
- Isomérisie de position :
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- PP. chimiques voisines, PP. physiques \neq

J. Golebiowski,
Université de Nice

112

Représentation de FISHER

Utilisée pour les C* asymétriques d'une molécule linéaire ou cyclique, notamment pour les glucides.

La chaîne hydrocarbonée la plus longue est sur un axe vertical.

Le groupe fonctionnel le plus oxydé en haut.

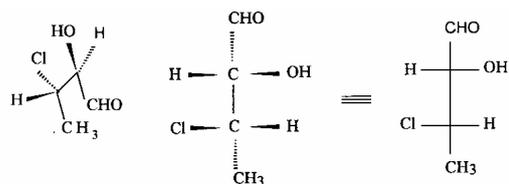
Un trait vertical → liaison dans le plan

Un trait horizontal → liaison en avant.

J. Golebiowski,
Université de Nice

113

Fischer



J. Golebiowski,
Université de Nice

114

Configuration Absolue et Notation CAHN – INGOLD – PRELOG

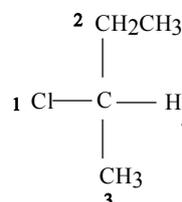
- 1- Les atomes directement liés au C* sont classés par ordre de priorité au **Z le + élevé**
- I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H > dblet libre
- 2- Pour 2 atomes identiques : les substituants sont classés selon le même principe, et ainsi de suite.

J. Golebiowski,
Université de Nice

115

exemple

- 2-chlorobutane

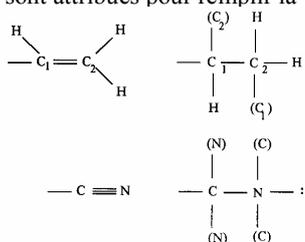


J. Golebiowski,
Université de Nice

116

Cahn Ingold Prelog

- 3- Les liaisons multiples sont considérées comme des liaisons simples
- des substituants *virtuels* identiques au vrai substituant sont attribués pour remplir la valence

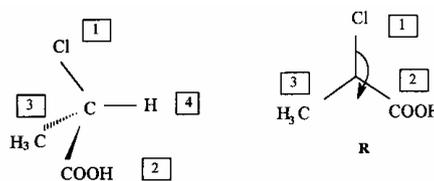


J. Golebiowski,
Université de Nice

117

Cahn Ingold Prelog

- 4- On regarde la molécule en éclipsant la liaison qui unit le C* au substituant classé 4^{ème}.



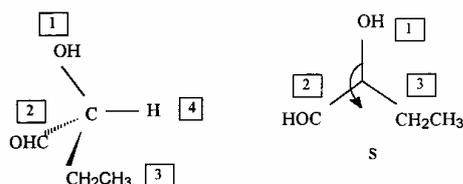
la configuration est dite R (*rectus* : droit) si
la configuration S (*sinister* : gauche)

J. Golebiowski,
Université de Nice

118

Cahn Ingold Prelog

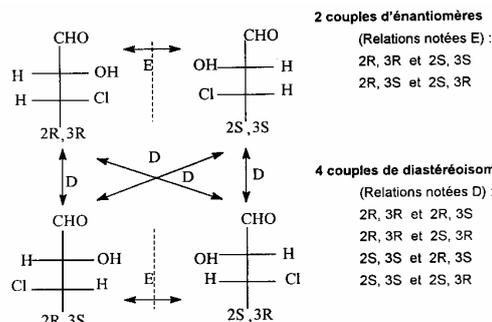
- Configuration *Sinister* (gauche)



J. Golebiowski,
Université de Nice

119

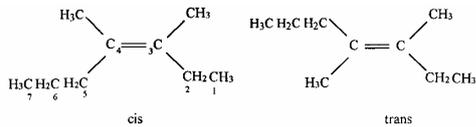
Plusieurs C*



0

Isomérisation géométrique

- Lorsqu'il y a des liaisons doubles
- **Alcènes CIS - TRANS**
- Limité aux alcènes dont les 2 C éthyléniques possèdent chacun les mêmes substituants
 - 3,4-diméthylhept-3-ènes



Université de Nice

121

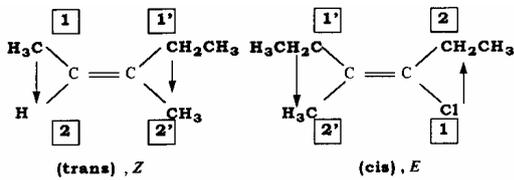
Cas des Alcènes *Z* et *E*

- Lorsqu'il y a des liaisons doubles
- La priorité entre 2 substituants est établie comme pour les C* cf. CAHN-INGOLD-PRELOG
- Si les 2 substituants prioritaires portés par les 2 C éthyléniques sont situés du même coté de la = liaison, l'isomère est Z, sinon E

J. Golebiowski,
Université de Nice

122

Isomérisation *Z,E*



2 énantiomères peuvent avoir des propriétés organoleptiques totalement ≠
S(+) Asparagine est amère, R(-) Asparagine est sucrée

Les propriétés pharmaceutiques sont également généralement très ≠
R(-)-Adénaline 50 fois plus actif que l'énantiomère S(+)

Université de Nice

123