

# Chapitre 1

## LE CARBONE :

# STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LIAISON CHIMIQUE

### I. Valence et hybridation

#### I.1. Rappel sur les orbitales

Dans un atome les électrons sont répartis dans des Orbitales Atomiques. L'orbitale est un domaine de probabilité de présence de l'électron. Une orbitale ne peut contenir au maximum que 2 électrons.

En chimie organique les orbitales les plus importantes sont s et p.

Orbitale s : le nombre quantique  $l = 0$ . Le domaine de probabilité de présence est une sphère centrée sur le noyau.

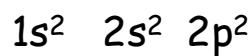
Orbitale p : le nombre quantique  $l = 1$  ; trois orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ). Le domaine de probabilité de présence est constitué de deux lobes symétriques par rapport au noyau.

Dans une molécule le recouvrement des orbitales atomiques conduit à des Orbitales Moléculaires :

- recouvrement axial (s et p) : conduit à la liaison  $\sigma$ .
- recouvrement latéral (p) : conduit à la liaison  $\pi$ .

## I.2. Hybridation du carbone

La configuration électronique du carbone (Z=6) dans son état fondamental est :



Il a quatre électrons dans sa couche externe. Il a donc quatre électrons de valence. (à ne pas confondre avec la valence d'un élément).

### Hybridation $sp^3$ :

Reprenons l'exemple du méthane  $CH_4$  ; si on considère la structure électronique de la couche externe du carbone  $2s^1 2p^3$ , les quatre électrons de valence ne sont pas dans le même état : un électron dans l'état s et 3 électrons dans l'état p.

En conséquence le carbone devrait former 3 liaisons orientées selon les axes x, y et z (angle  $90^\circ$ ) et une liaison sans orientation déterminée (électron s) : donc les 4 liaisons C-H ne sont pas identiques.

Ceci est contradictoire avec l'expérience car les 4 liaisons C-H sont identiques et indiscernables et forment entre elles des angles de  $109^\circ 28'$ .

Définitions : \* électron de valence : ce sont les électrons de la couche externe.

\* valence d'un élément : c'est le nombre de liaisons qu'il peut avoir. C'est à dire le nombre d'électrons célibataires.

Donc à l'état fondamental le carbone est bivalent (valence=2).

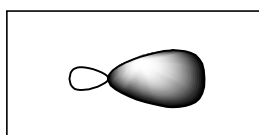
On connaît des molécules dans lesquelles le carbone est bivalent comme les carbènes  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CCl}_2$  ; mais elles sont instables (sauf le CO qui est stable).

Dans tous les produits organiques le carbone est tétravalent (valence=4).

Pour l'expliquer : le carbone se trouve dans un état excité dans lequel un électron de l'orbitale 2s passe à l'orbitale 2p :

Le carbone peut donc former 4 liaisons. Comme exemple le méthane  $\text{CH}_4$

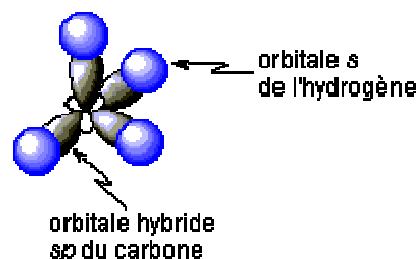
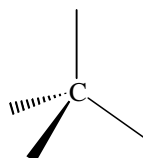
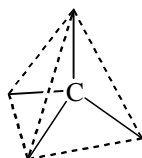
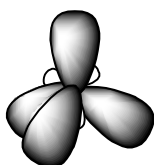
On admet que les orbitales atomiques s et p se réorganisent en quatre nouvelles orbitales identiques appelées orbitales hybrides  $sp^3$ .



Orbitale hybride entre s et p

L'hybridation est donc une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

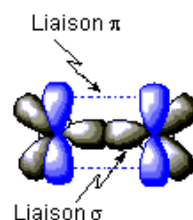
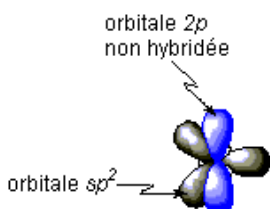
1 orbitale 2s et 3 orbitales 2p conduisent à 4 orbitales  $sp^3$ . ces orbitales identiques sont dirigées du centre vers les sommets d'un tétraèdre formant entre elles des angles de  $109^\circ 28'$ . Elles peuvent former des liaisons de type  $\sigma$ .



## Hybridation $sp^2$ :

La combinaison linéaire de l'orbitale  $2s$  et de deux orbitales  $2p$  ( $2p_x$  et  $2p_y$  par exemple) conduit à trois orbitales  $sp^2$  dirigées du centre vers le sommet d'un triangle équilatérale (suivant l'exemple, le triangle se trouve dans le plan  $xy$ ). Elles peuvent former des liaisons de type  $\sigma$ . L'orbitale  $2p$  qui reste (ici  $2p_z$ ) peut former une liaison de type  $\pi$ .

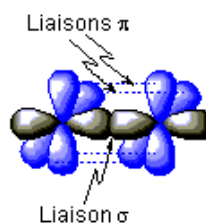
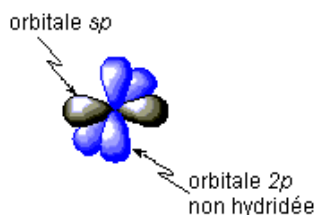
Ex.



## Hybridation $sp$ :

L'orbitale  $2s$  et une orbitale  $2p$  s'hybrident pour donner deux orbitales  $sp$  identiques formant un angle de  $180^\circ$ . Les deux orbitales  $2p$  restantes peuvent former des liaisons de type  $\pi$ .

Ex.



## I.3. Hybridation des autres éléments

### II. Liaisons en chimie organique

La liaison entre deux atomes résulterait de leur tendance à acquérir chacun la configuration électronique externe du gaz rare le plus proche. Le système des deux atomes est ainsi stabilisé. On distingue plusieurs types de liaisons :

#### II.1. Liaison covalente

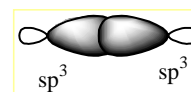
Elle correspond à la mise en commun d'un ou de plusieurs couples d'électrons entre les deux atomes.

Ex.

## II.1.a. Liaison covalente $\sigma$

Quand le recouvrement des orbitales contenant les deux électrons est axial on obtient une liaison  $\sigma$ .

Ex. entre les deux C de l'éthane  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$



- \* Le recouvrement est maximum : donc la liaison est forte.
- \* L'orbitale  $\sigma$  à une symétrie par rapport à l'axe interatomique : il y'a une libre rotation autour de la liaison :

## II.1.b. Liaison covalente $\pi$

Quand le recouvrement des orbitales contenant les deux électrons est latéral on obtient une liaison  $\pi$ . La liaison  $\pi$  est plus faible que la liaison  $\sigma$  : rupture plus facile. Donc les composés contenant la liaison  $\pi$  sont plus réactifs.

Ex.

## II.2. Liaison dative ou de coordination ou donneur-accepteur

Soit l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  dans lequel l'azote possède un doublet libre. En présence d'un proton ( $\text{H}^+$ ) le doublet libre de l'azote forme une liaison avec l'hydrogène.

Cette liaison qui résulte de l'action d'un donneur de doublet (ici N) sur un accepteur de doublet (ici  $\text{H}^+$ ) est appelée liaison dative.

Une fois formée, cette liaison est identique aux trois autres liaisons (les liaisons N-H sont semblables).

## II.3. Liaison ionique

Elle résulte de l'interaction électrostatique entre des ions de charges opposées (entre un cation et un anion).

Ex.

C'est une liaison assez faible. Une simple dissolution (dans l'eau par exemple) suffit pour séparer les deux ions.

## II.4. Liaison hydrogène

Lorsqu'un atome d'hydrogène est lié par une liaison covalente à un atome très électronégatif il porte une charge partielle positive (par exemple  $\delta^-_{\text{O}}-\text{H}\delta^+$ ). La présence de cette charge positive et la petite taille de l'hydrogène lui permet de se lier à des atomes électronégatifs (portant des doublets) tels que : O, N, halogènes ...

Ex.

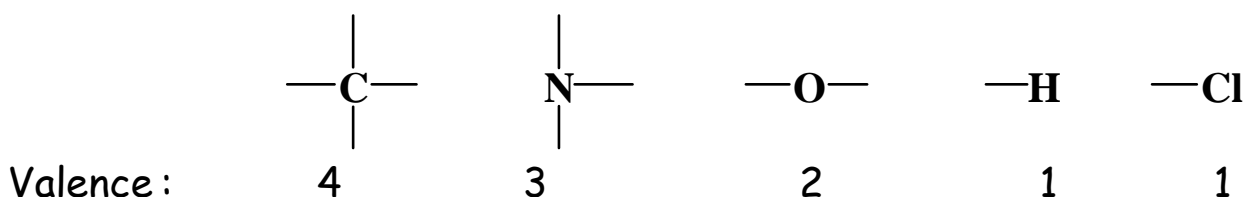
C'est ce qu'on appelle la liaison hydrogène.

La liaison hydrogène peut avoir des influences sur les propriétés physiques (point d'ébullition, de fusion, ..) et les propriétés chimiques (acidité, ..) des composés.

## III. Formules en chimie organique

La formule est une écriture symbolique (par des symboles) des molécules organiques.

Pour écrire les formules il faut respecter les valences des atomes :



Formule brute : elle donne le nombre et le type d'atome qui constituent la molécule.

Ex.

Mais elle ne donne pas la façon avec laquelle les atomes sont liés les uns aux autres.



Pour une même formule brute on peut avoir des structures différentes. Il est donc nécessaire de construire des formules développées qui montrent les positions des atomes dans la molécule.

Ex. :

Définition : des composés de même formule brute mais de formules développées différentes sont des isomères.

On distingue plusieurs formules développées :

Formule développée plane : c'est une projection plane de la molécule qui montre l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres.

Ex.

On représente tous les atomes et toutes les liaisons

Mais ne représente pas la géométrie de la molécule dans l'espace.

Formule développée spatiale : c'est une représentation tridimensionnelle de la molécule dans le plan.

Ex.

Formule semi-développée : les formules deviennent vite encombrantes, on ne représente plus que les unités liées par des tirets.

Ex.

Écriture simplifiée : on ne représente pas les carbones et les hydrogènes. Les liaisons sont représentées par des traits. Leurs extrémités et leurs intersections sont des carbones. (les autres atomes sont écrits avec leur hydrogènes).

Ex.