

Chap. V : La liaison de covalence

Définitions préalables :

Les électrons de valence, les électrons de cœur

Electrons de valence \Leftrightarrow les électrons dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ou qui appartiennent à une sous-couche en train de se remplir.

Les autres électrons sont les électrons de cœur.

Ex : ${}_7\text{N} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$ 5 électrons de valence.

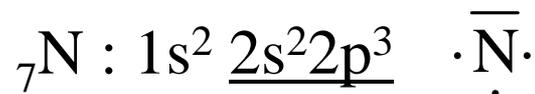
La représentation de LEWIS des éléments chimiques.

Autour du symbole de l'élément chimique *on ne représente que les électrons de valence.*

Une paire d'électrons est symbolisée par un **tiret**

un électron célibataire par un **point**

une case quantique vide... non représentée.



V.1. Le Modèle de Lewis de la liaison de covalence localisée

V.1.a. Définition

La liaison de covalence résulte de la mise en commun, par 2 atomes, d'une paire d'électrons (doublet). Elle est représentée par un tiret.

Cette mise en commun d'une paire d'électrons résulte d'un recouvrement d'O.A., *la liaison de covalence est donc une liaison dirigée.*

V.1.b. La règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, de telle sorte qu'après cette opération, chaque atome obtienne une couche externe de même configuration électronique ($ns^2 np^6$) que le gaz rare qui le suit.

Chaque atome possède alors 8 électrons de valence.

Rem : *Cette règle doit être adaptée pour l'hydrogène, qui adopte la configuration de l'hélium $1s^2$ et qui donc ne peut s'entourer que de 2 électrons de valence.*

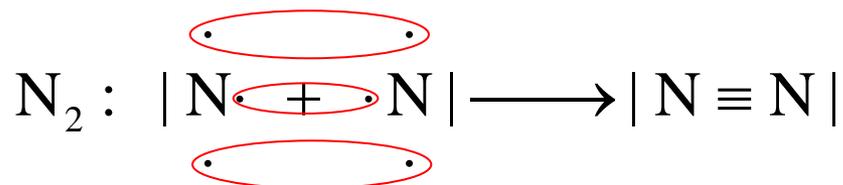
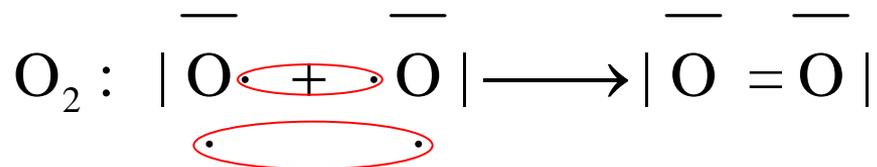
V.1.c. La liaison de covalence ordinaire

Chaque atome apporte un des électron célibataire de sa couche externe pour établir la mise en commun du doublet.



ex : H₂, Cl₂ et HBr

Rem : entre 2 atomes on peut voir se former des liaisons double ou triple (liaisons de covalence multiples).



Chap. V : La liaison de covalence

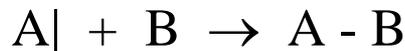
En pratique certains atomes ont un comportement plus complexe (ex : ${}_6\text{C}$)

En théorie : $2s^2 2p^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$ deux électrons célibataires peuvent être impliqués dans une liaison covalente.

Dans des milliers de molécules : « $2s^1 2p^3$ » $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ 4 électrons célibataires. Il y a « activation » de l'atome de carbone. Activation qui nécessite de l'énergie mais qui est largement compensée par la formation des liaisons.

V.1.d. La liaison de coordination

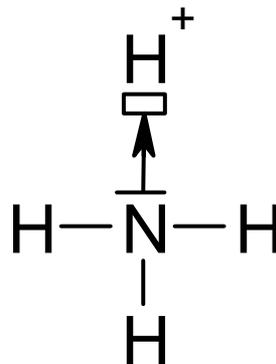
L'un des 2 atomes (**le donneur**) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre (**l'accepteur**) reçoit ce doublet dans une case quantique vide de sa couche externe.



Chap. V : La liaison de covalence



L'atome d'azote va donner son doublet au proton H^+



L'atome N est alors le **donneur** et H^+ l'**accepteur**.

Une fois établie, ce type de liaison ne diffère pas de la liaison covalente ordinaire.

V.1.e. Le phénomène d'hypervalence

Certains éléments **à partir de la 3^{ème} période** (S, P, Cl) et au delà peuvent regrouper autour d'eux plus de 8 électrons (utilisation des O.A. *d*). En dépassant 8 électrons, ils transgressent la règle de l'octet. On dit qu'ils sont en *hypervalence*.

ATTENTION ✌️ ! *En aucun cas les éléments de la seconde période ne doivent dépasser l'octet. Il n'y a pas d'hypervalence possible pour les éléments de la 2^{ème} période.*

V.1.f. Les acides et les bases de Lewis

- Les composés dont les atomes possèdent des lacunes électroniques sont appelés

ACIDES de LEWIS.

- Les composés dont les atomes possèdent des doublets libres non liants sont appelés **BASES de LEWIS.**

Une réaction acide-base de Lewis est une réaction d'échange de doublet électronique.

V.1.g. Notion de charge formelle

Un atome porte une charge dite formelle lorsqu'il est entouré d'un nombre d'électrons différent de celui qu'il possède à l'état isolé neutre.

$$n \text{ (charge formelle)} = n_i - n_l$$

n_i le nombre d'e⁻ de valence dans l'état isolé

n_l le nombre d'e⁻ de valence de l'atome à l'état lié

✌ pour le calcul de n_l , tenir compte qu'un doublet liant étant partagé il ne donne qu'un électron par atome.

Rem : *La valence d'un élément dépend de sa charge formelle.*

V.1.h. La polarisation de la liaison de covalence

i) Notion de moment dipolaire

Quand deux atomes liés sont identiques (ou que leurs électronégativités sont équivalentes) les e⁻ de liaisons se partagent équitablement entre les deux atomes.

Chap. V : La liaison de covalence

Quand les deux atomes ont des électronégativités différentes, le (ou les) doublet(s) de liaison de covalence tend à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif.

⇒ Une charge partielle $+\delta$ apparaît sur l'atome le moins électronégatif et une charge partielle $-\delta$ sur l'atome le plus électronégatif, avec $\delta < e$ (Ex : $\text{H}^{+\delta} - \text{Cl}^{-\delta}$).

Séparation partielle de charge ⇒ moment dipolaire permanent : $\vec{p} = q \vec{d}$

avec $q = \delta$ et d la distance entre les 2 charges partielles (= distance entre les 2 noyaux atomiques).

Le vecteur est conventionnellement orienté (pour les Physiciens) de la charge $-\delta$ vers la charge $+\delta$.

Chap. V : La liaison de covalence

Unité du moment dipolaire (S.I.) : q est en Coulomb, d est en m et p en C.m.

Autre unité: le DEBYE : $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Rem : quand cette séparation de charge est totale ($d = e$) , on obtient alors 2 ions

(Ex. : $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) \Rightarrow liaison ionique.

ii) Pourcentage ionique d'une liaison de covalence

Quand la liaison est partiellement ionisée elle présente un % ionique partielle.

$$\% \text{ionique} = \frac{\text{moment dipolaire réel permanent}}{\text{moment dipolaire totalement ionisé}}$$

iii) Additivité vectorielle des moments dipolaires

Plusieurs liaisons de covalence donnant des liaisons polarisées, le **moment dipolaire résultant** de la molécule s'obtient par **addition vectorielle** des différents moments dipolaires.

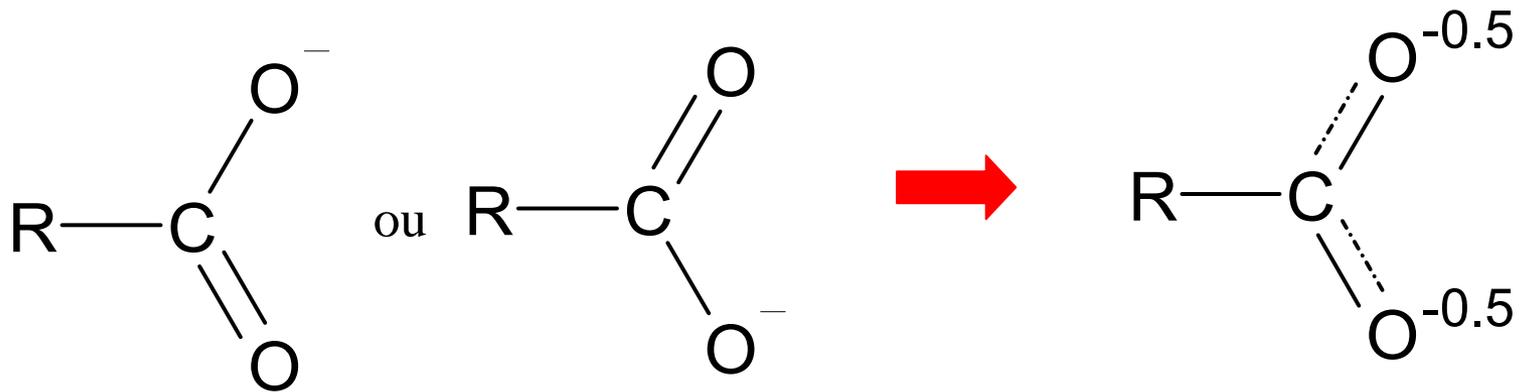
V.2. Le phénomène de la mésomérie – la liaison de covalence délocalisée

Pour un certain nombre d'espèces, il est possible d'écrire plusieurs structures de Lewis (aussi plausibles les unes que les autres).

Ces structures ont un nombre total d'électrons de valence identiques mais qui peuvent être répartis de manière différente sur les différents atomes.

Chap. V : La liaison de covalence

Ex : ion carboxylate $\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$



Permutation des deux oxygènes

La structure est intermédiaire
(Hybride de résonance)

LES REGLES DE LA MESOMERIE :

- 1) On ne déplace que des doublets électroniques (exceptionnellement un électron célibataire).
- 2) Le nombre total d'électrons de valence reste le même dans toutes les formes mésomères.
- 3) Toutes les formes mésomères sont géométriquement identiques.
- 4) Les formes mésomères qui respectent la règle de l'octet ont un poids statistique nettement plus important.
- 5) Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères, plus le phénomène de résonance est important, plus sa stabilité est grande. La délocalisation des électrons de valence sur l'ensemble du composé **renforce la stabilité** \Rightarrow favorise la formation du composé (énergie de résonance).

VI.1. Les orbitales moléculaires (O.M.) : description qualitative

VI.1.a. Notion d'O.M.

La liaison de covalence est formée par 2 électrons de spins opposés.

Il y a *recouvrement* des O.A. apportés par chacun des 2 atomes.

Ces O.A. fusionnent pour donner des O.M. englobant les 2 noyaux.

Chaque électron apporte son O.A. ou sa « ψ_{n,l,m_l} ».

⇒ La liaison de covalence est une *liaison dirigée*, elle s'établit dans la direction qui permet *le recouvrement maximal*

L'O.M. ψ est une **Combinaison Linéaire** mathématique des fonctions d'onde φ des **O.A. (C.L.O.A.)**. Le carré représente, en chaque point de l'espace, la densité de probabilité de présence des électrons qui l'occupent.

Ex : molécule diatomique A-B $\Rightarrow \psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$

Comme toutes les orbitales, les O.M. peuvent être occupées *par 2 électrons au maximum*, de nombres de spin opposés.

A chaque O.M. il correspond un niveau d'énergie donné.

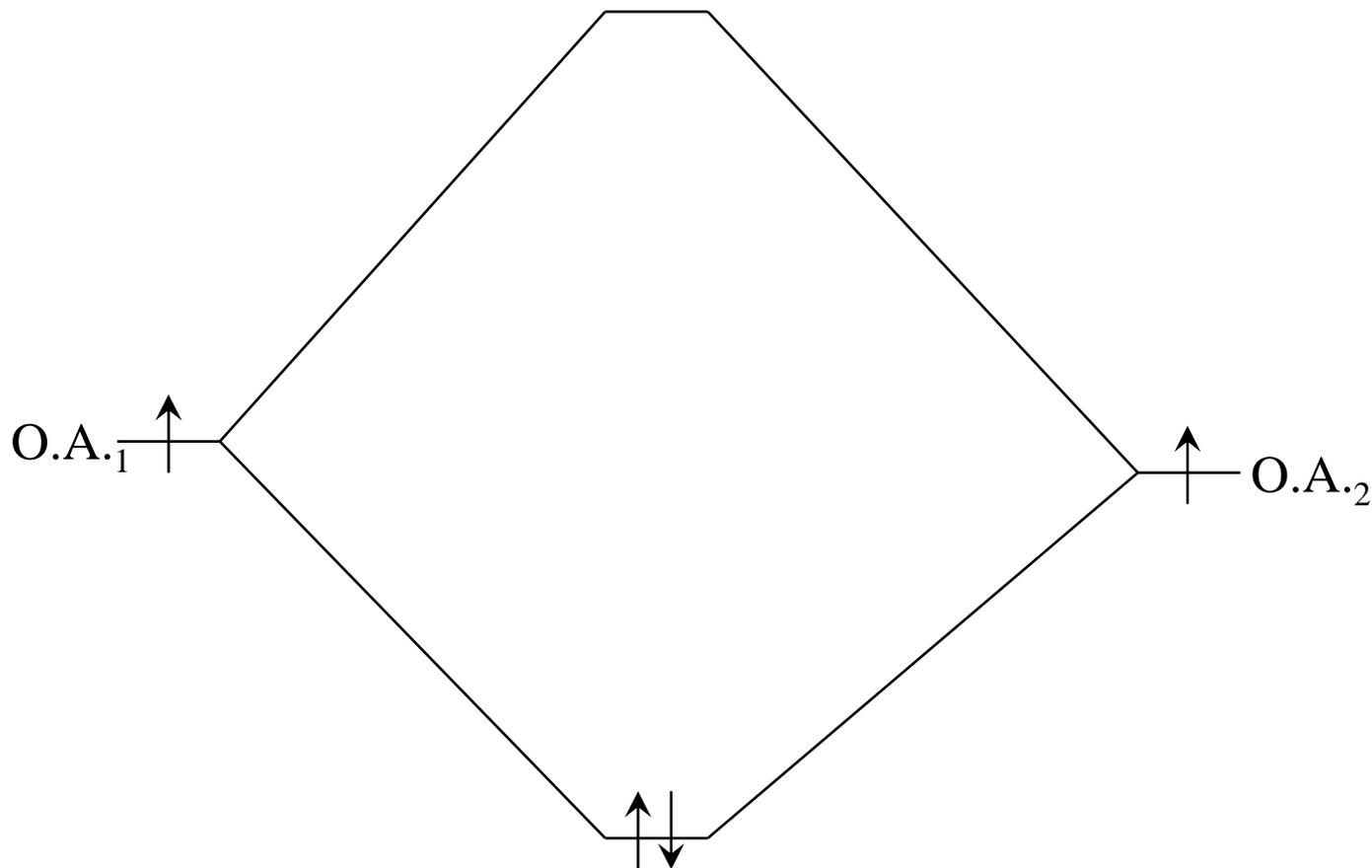
VI.1.b. Règles de formation des O.M.

- 1) Pour se recouvrir, les O.A. doivent avoir des énergies **voisines**.
- 2) La combinaison de **n O.A.** donne **n O.M.**
recouvrement de **2 O.A.** \Rightarrow **1 O.M. liante** + **1 O.M. antiliante**
- 3) Chaque O.M. ne contient pas plus de 2 électrons (principe de Pauli).
- 4) Les O.M. sont remplies dans l'ordre d'énergie croissante.

Rem : dans le cas de la liaison dite de coordination, le recouvrement se fait entre une O.A. vide et une O.A. qui possède la paire d'électrons.

Chap. VI : La géométrie Moléculaire

O.M. antiliante ($\varphi = c_1 \varphi_1 - c_2 \varphi_2$)



O.M. liante ($\varphi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$)

VI.1.c. Les différents types de recouvrement

i) Les O.M. de type σ

Obtenues lors d'interactions d'O.A. s , p et d à condition que le recouvrement se fasse selon une symétrie **axiale**.

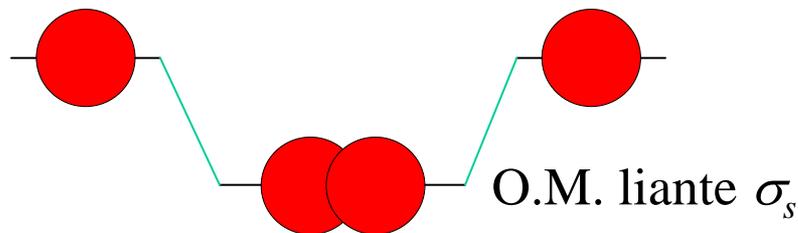


Recouvrement est à symétrie axiale \Rightarrow on parle de **liaison σ** .

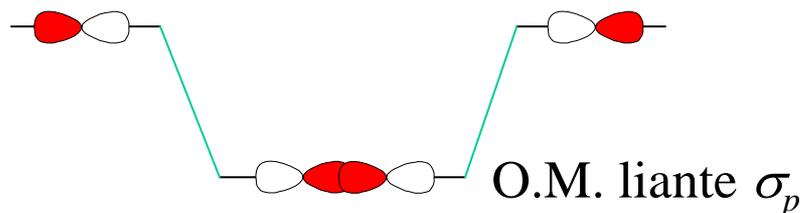
Recouvrement de 2 O.A. $s \Rightarrow$ on obtient toujours une **O.M. σ** .

Recouvrement **axial** de 2 O.A. $p \Rightarrow$ on obtient une **O.M. σ** .

2 O.A. s :



2 O.A. p :

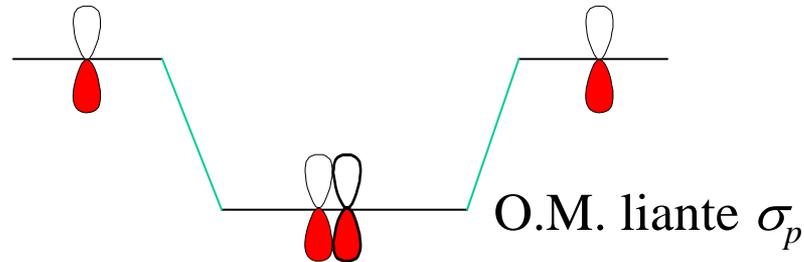


ii) Les O.M. de type π

Obtenues lors d'interactions d'O.A. *p* et *d* à condition que le recouvrement se fasse **latéralement** (fréquentes dans la chimie du carbone).

Quand le recouvrement est latéral, on parle de **liaison π** .

2 O.A. *p* :



VI.2. Molécules polyatomiques : théorie de l'hybridation

La théorie des O.M. permet-elle de prévoir la géométrie des molécules ?

VI.2.a. position du problème

A priori les recouvrements d'O.A. s et p devraient conduire à des angles de liaison de 90° ou 180° .

Or les angles de liaisons sont souvent différents de ces 2 valeurs.

Ex : CH_4

3 liaisons C – H (O.A. $2p$)

\Rightarrow trièdre direct Oxyz + 1 liaison C – H (O.A. $2s$)

Les angles réels sont à 109.5° et toutes les liaisons sont identiques.



Pour mettre en accord la théorie et l'expérience il faut envisager l'existence de nouvelles orbitales \Rightarrow ***Orbitales Atomiques Hybrides*** ***O.A.H.*** (C.L.O.A.).

VI.2.b. La théorie de l'hybridation

CH₄:

4 liaisons de covalence identiques

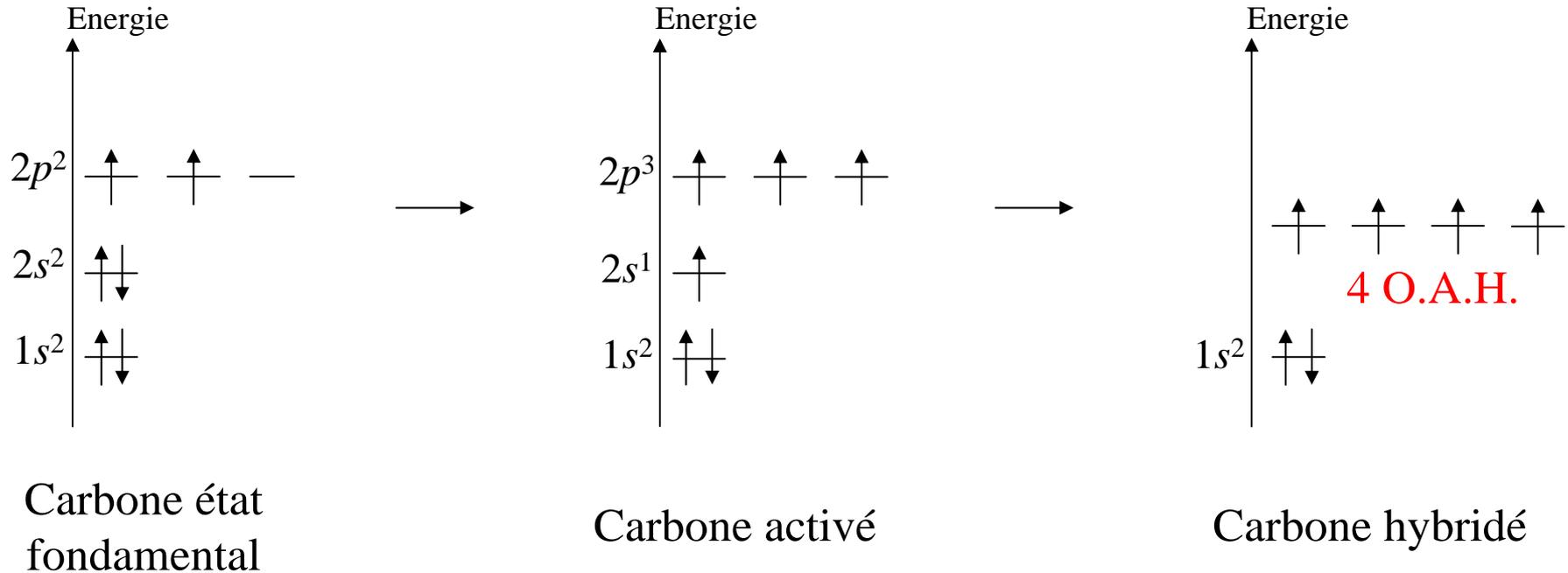
\Rightarrow formation de **4 nouvelles O.A. identiques** à partir des 4 O.A. *s* et *p* de valence du C (4 O.A.H.).

De manière générale quand on hybride ***n* O.A.**, on obtient ***n* O.A.H.** de même niveau d'énergie, par combinaisons linéaires des fonctions d'onde des O.A. de départ.

*Nous n'envisagerons ici que des hybridations avec des O.A. *s* et *p*.*

VI.2.c. Exemple de formation des O.A.H.

Envisageons d'hybrider les O.A. de la couche de valence du C ($Z=6$) de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$.



VI.2.d. Les 3 modes d'hybridation avec les O.A. s et p

i) L'hybridation sp^3 dite tétragonale

A partir de l'**orbitale s** et des **3 orbitales p** on construit **4 orbitales hybrides sp^3** . Elles sont équivalentes et possèdent la même énergie.



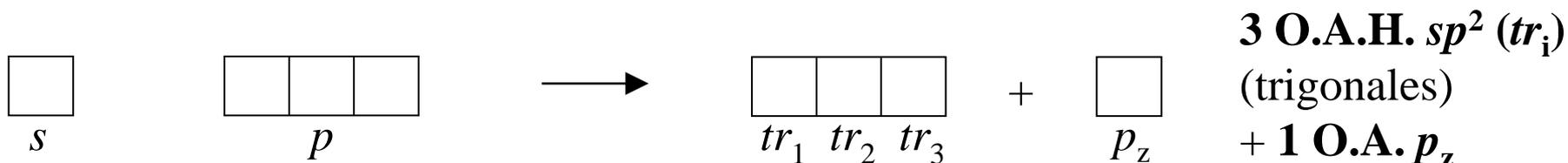
Forme des O.A.H. : 

Symétrie de révolution autour de Δ
Forte densité électronique sur l'axe
 \Leftrightarrow axe des liaisons



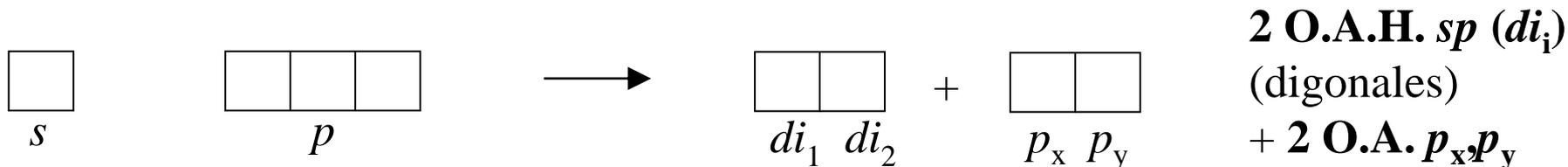
Les 4 O.A.H. te_i forment un tétraèdre (angles à 109.5°)

ii) L'hybridation sp^2 dite trigonale



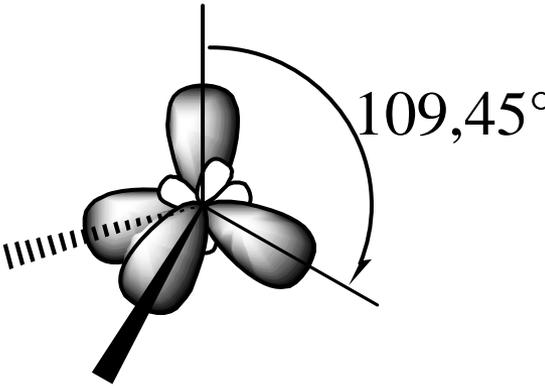
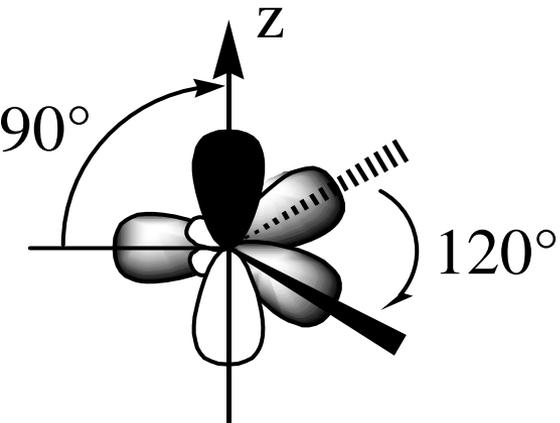
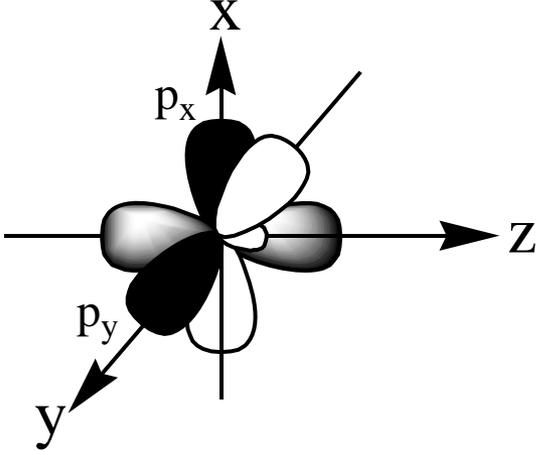
- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 3 O.A.H. sp^2 forment un plan (angles à 120°)
- O.A. p_z (inchangée) perpendiculaire au plan des O.A.H.

iii) L'hybridation sp dite digonale



- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 2 O.A.H. sp sont à 180° l'une de l'autre
- O.A. p_x, p_y (inchangées) perpendiculaire à la direction des O.A.H.

Chap. VI : La géométrie Moléculaire

sp^3	sp^2	sp
 <p>A diagram illustrating sp^3 hybridization. It shows four lobes of hybrid orbitals arranged in a tetrahedral geometry. One lobe is shaded black, and the other three are shaded grey. A bond angle of $109,45^\circ$ is indicated between two of the lobes. A vertical line and a diagonal line represent the axes of the orbitals.</p>	 <p>A diagram illustrating sp^2 hybridization. It shows three lobes of hybrid orbitals in a trigonal planar arrangement with a bond angle of 120°. One lobe is shaded black, and the other two are shaded grey. A vertical z-axis is shown, and a 90° angle is indicated between the z-axis and one of the hybrid orbitals. A dashed line represents the unhybridized p_z orbital.</p>	 <p>A diagram illustrating sp hybridization. It shows two lobes of hybrid orbitals in a linear arrangement along the z-axis. Two unhybridized p orbitals, p_x and p_y, are shown perpendicular to each other and the z-axis. The x and y axes are also indicated.</p>
4 OAH sp^3	3 OAH sp^2 + 1 OA p_z	2 OAH sp + 2 OA p_x, p_y

VI.2.e. Hybridation et géométrie moléculaire

i) Tableau des configurations électroniques de C de N et de O dans leurs différents états d'hybridation

On construit ce tableau en tenant compte des résultats suivants :

- 1) Un **électron célibataire dans une O.A.H.** est toujours un électron σ c'est-à-dire qui formera une **liaison σ** .
- 2) Une PL dans une O.A.H. peut donner une liaison de coordination.
- 3) Un **électron célibataire dans une O.A. pure np** est toujours un électron π c'est-à-dire qui formera une **liaison π** .
- 4) **pas d'électron π sans électron σ** nécessaire à la liaison de base (soit : **pas de liaison π sans liaison σ**).

Chap. VI : La géométrie Moléculaire

ii) Règles générales pour établir la géométrie des molécules à partir de la théorie de l'hybridation

Pour déterminer la géométrie d'une molécule il faut :

- 1) Établir le schéma de Lewis de chaque atome engagé dans la molécule.
- 2) Faire le décompte pour chaque atome du nombre :
 - d'électrons σ (liaison simple)
 - d'électrons π (liaison double et triple)
 - de PL
- 3) Faire l'inventaire à l'aide du tableau des configurations des différents types d'hybridation envisageables.
- 4) Quand le tableau propose plusieurs types d'hybridation, il faut choisir celui qui correspond à la plus grande stabilité (**répulsion minimale**) en sachant que les PL sont plus répulsifs que les DL.

Chap. VI : La géométrie Moléculaire

Schéma de Lewis	Hybridation	Configuration	Nombre d'e ⁻ σ	Nombre d'e ⁻ π	Nombre de PL
${}^6\text{C}$ $2s^1 2p^3$	sp^3	$te_1^1 te_2^1 te_3^1 te_4^1$	4	0	0
	sp^2	$tr_1^1 tr_2^1 tr_3^1 p_z^1$	3	1	0
	sp	$di_1^1 di_2^1 p_x^1 p_y^1$	2	2	0
${}^7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	sp^3	$te_1^2 te_2^1 te_3^1 te_4^1$	3	0	1
	sp^2	$tr_1^2 tr_2^1 tr_3^1 p_z^1$	2	1	1
	sp	$di_1^2 di_2^1 p_x^1 p_y^1$	1	2	1
${}^8\text{O}$ $2s^2 2p^4$	sp^3	$te_1^2 te_2^2 te_3^1 te_4^1$	2	0	2
	sp^2	$tr_1^2 tr_2^2 tr_3^1 p_z^1$	1	1	2

VII.1. Généralités

VII.1.a. Le langage en chimie

Formule d'un composé :

- 1) La formule moléculaire, ou **formule brute**, ($C_x H_y N_z O_u$) (aucune information sur la disposition des atomes les uns par rapport aux autres)
- 2) La **formule développée plane** fait figurer les liaisons entre les atomes en respectant leurs valences (représentation de Lewis). Elle ne donne aucune information sur la géométrie de la molécule.
- 3) Les **formules semi-développées**, $H_3C - CH_3$, ou encore plus condensée, CH_3CH_3 , sont souvent utilisées car écrites rapidement...

VII.1.b. Notion d'isomérisation

A une même formule brute correspond souvent plusieurs composés



diverses possibilités de lier les atomes entre eux en respectant leur valences



Composés avec des propriétés physico-chimiques semblables ou très différentes



ISOMERES (même formule brute mais géométries différentes)

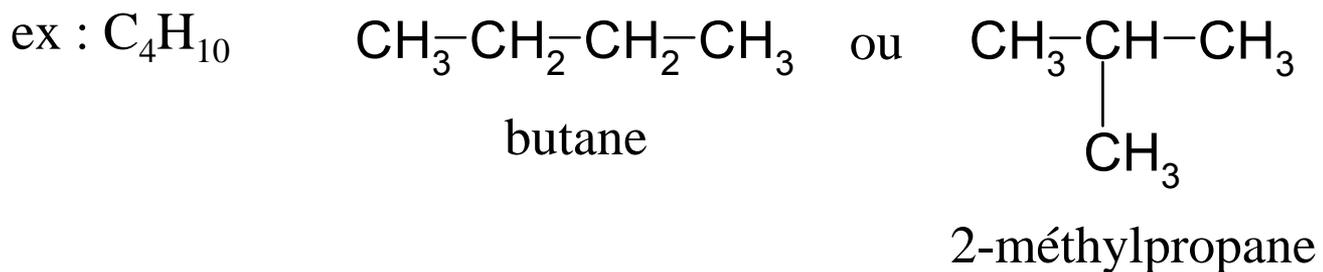
Chap. VII : Isomérisation et stéréoisomérisation

Plusieurs types d'isomérisation :

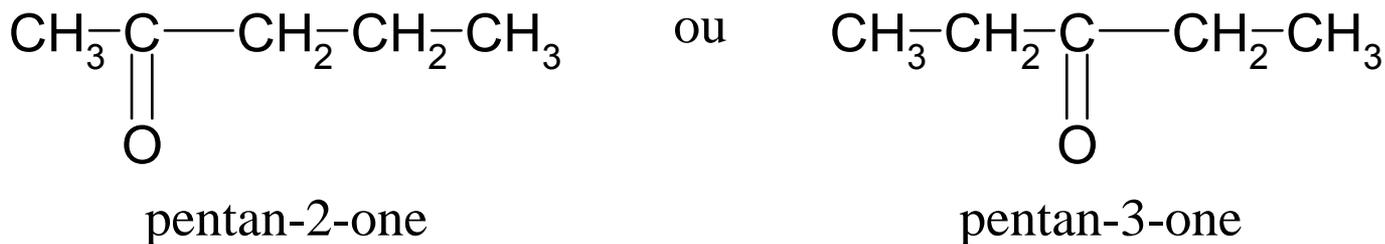
1) Isomérisation de constitution :

Les isomères ont même formule brute, mais des formules développées planes différentes :

- Isomères de chaîne



- Isomères de position (position d'une fonction (ou d'un substituant) différente sur la chaîne principale)



Rem : deux cétones \Rightarrow propriétés voisines

- Isomères de fonction

ex : $C_2H_6O \Rightarrow CH_3-O-CH_3$ (méthoxy-méthane) ou CH_3-CH_2-OH (éthanol)

Rem : les composés diffèrent par leur fonction (alcool, éther oxyde). Ils présentent des propriétés physiques et chimiques très différentes.

2) Stéréoisomérisation:

Même formule développée plane

\Rightarrow

plusieurs structures spatiales différentes



STEREOMERES

Nous distinguerons :

a) La stéréoisomérisation conformationnelle :

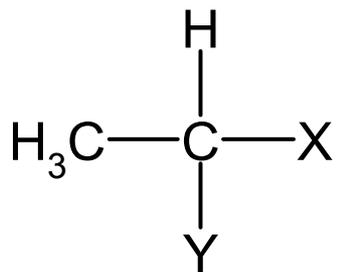
elle est liée à la possibilité de rotation autour de la liaison σ (pas abordée dans ce cours).

b) La stéréoisomérisation configurationnelle :

- La **stéréoisomérisation optique** (présence d'un carbone asymétrique, noté C*).
- La **stéréoisomérisation géométrique** (présence d'une double liaison)

VII.2. La stéréoisomérisie optique

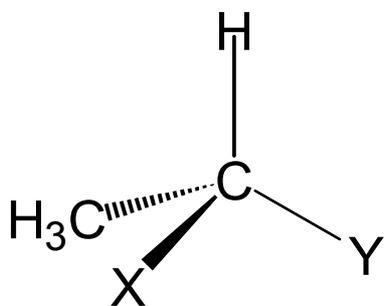
VII.2.a. Représentation plane du carbone tétraédrique



(X et Y : groupements quelconques)

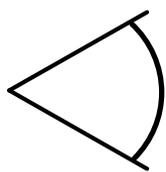
Pour représenter la géométrie du carbone central on peut utiliser :

i) La représentation de Cram (Ingold)

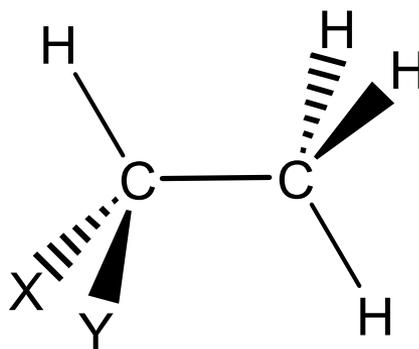


Seul l'angle HCY est ici dans le plan (109°28' visible)

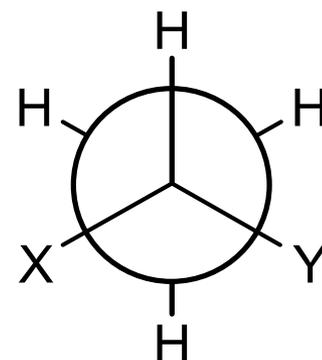
ii) La projection de Newman



Obs.



Cram

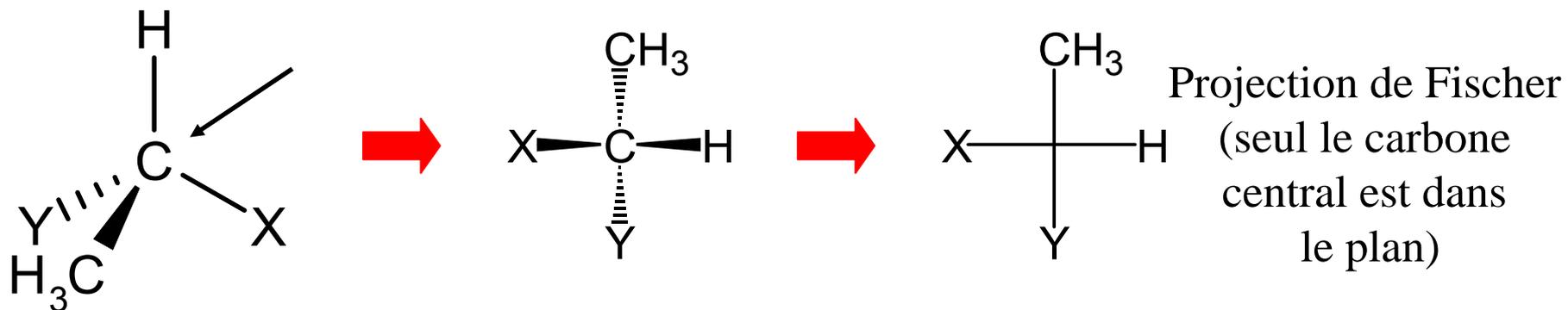


Newman

Seul le C antérieur est visible

Chap. VII : Isomérisation et stéréoisomérisation

ii) La projection conventionnelle de Fischer



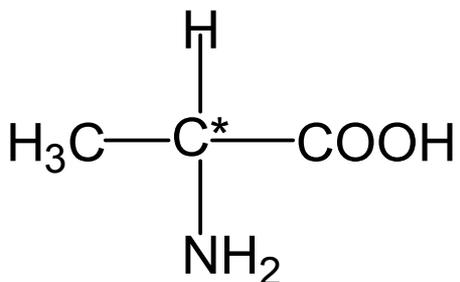
Convention : Dans une projection de Fischer, les liaisons **verticales sont en arrière** du plan, les liaisons **horizontales sont en avant** du plan.

IV.2.b. Le carbone asymétrique : chiralité

Définition : Un carbone asymétrique est un carbone **lié tétraédriquement à 4 atomes ou 4 groupes d'atomes différents**.

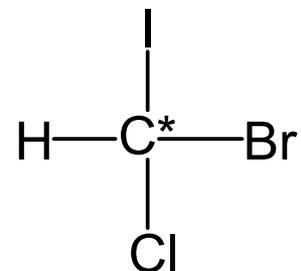
Chap. VII : Isomérisation et stéréoisomérisation

Exemples :



Alanine

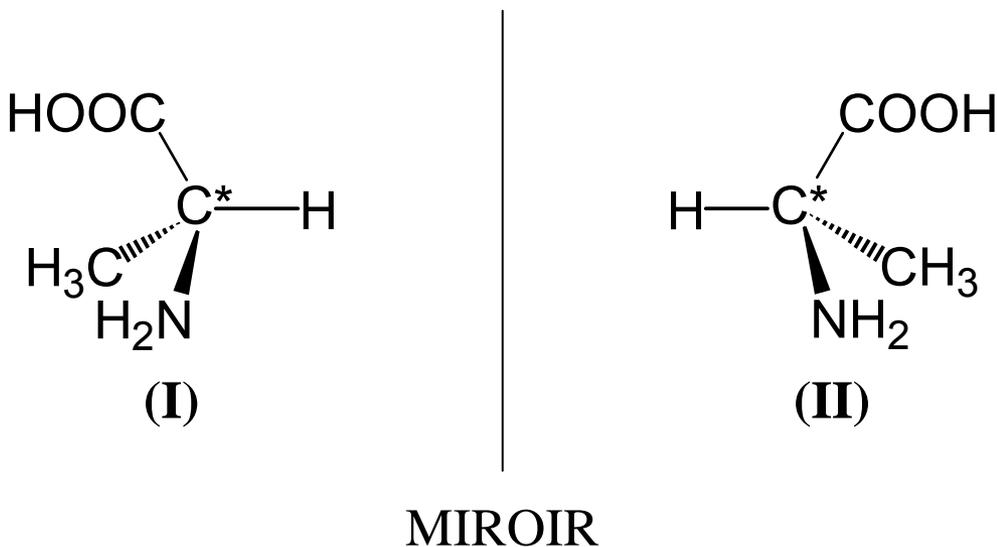
ou



Bromo, chloro, iodo-méthane

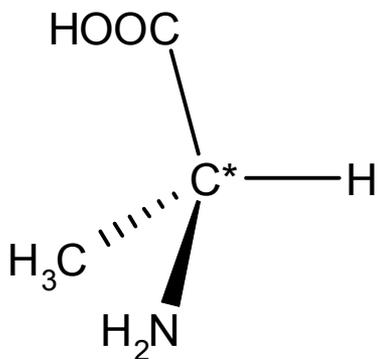
Deux structures spatiales I et II, image l'un de l'autre par rapport au miroir plan.

Elles ne sont pas superposables. I et II sont isolables

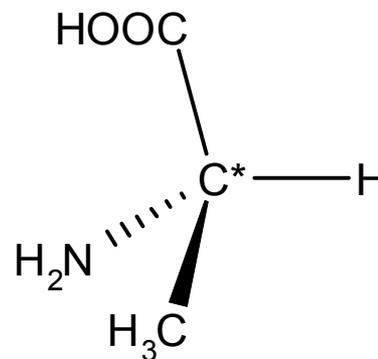


Pour les superposer, il faut échanger 2 des substituants quelconques

⇔ Rupture de liaison



(I)



(II)

On dit que les deux stéréoisomères n'ont pas la même configuration.

I et II sont appelés **énantiomères** (inverses optiques, antipodes optiques).

- La propriété qu'a un objet de différer de son image dans un miroir plan est appelée **chiralité** (du grec kheir = main).
- Un carbone asymétrique est un centre de chiralité (carbone chiral).
- Le passage d'un énantiomère à l'autre est appelé **inversion de configuration**.

VII.2.c. Configuration absolue d'un centre chiral

deux énantiomères



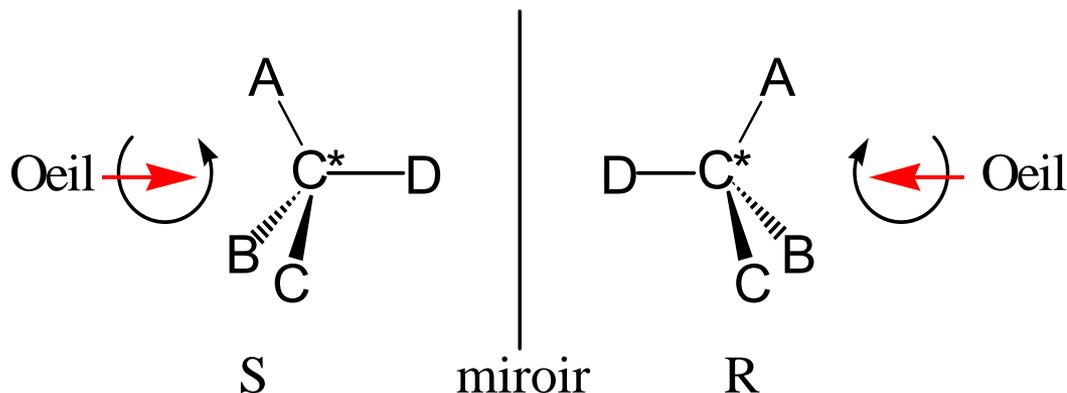
arrangement spatial différent des substituants autour du C*

On détermine la configuration absolue d'un C* à partir des règles de Cahn, Ingold et Prelog (1966)

i) Le centre chiral est rectus (R) ou sinister (S)

- Les 4 substituants d'un C* sont classés dans un ordre prioritaire, $A > B > C > D$ à l'aide des règles séquentielles.
- Convention d'observation : l'œil regarde le C* dans l'axe C*-D (à l'opposé de D)

Chap. VII : Isomérisie et stéréoisomérisie



Si l'observateur voit la séquence :

A B C dans le sens des aiguilles d'une montre \Rightarrow C* configuration R

A B C dans le sens inverse des aiguilles d'une montre \Rightarrow C* configuration S

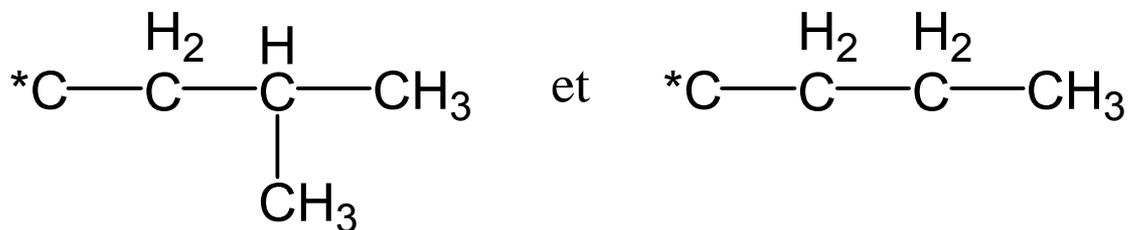
ii) Les règles séquentielles

Règle n°1 : Un atome substituant de numéro atomique élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.



Règle n°2 : Si deux atomes directement liés au C* (dits de 1^{er} rang) ont même priorité, on passe aux atomes qui leur sont liés (atomes de 2nd rang) et ainsi de suite le long des chaînes **jusqu'à ce que l'on atteigne une différence.**

Ex :

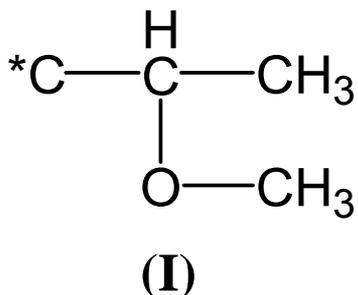


1^{er} carbone C(C,H,H) et C(C,H,H) \Rightarrow même priorité

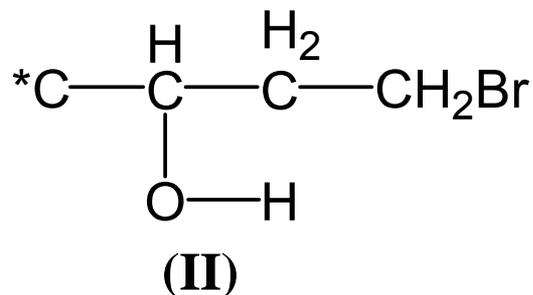
2^{ème} carbone C(C,C,H) et C(C,H,H)
 \Rightarrow la série 661(C,C,H) est prioritaire par rapport à 611 (C,H,H)

Règle n°3 : Si le long d'une chaîne on atteint une « bifurcation » on choisit la « route prioritaire ».

Ex :



et



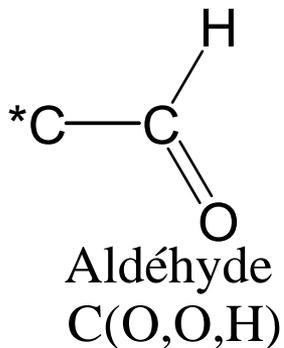
- Au 1^{er} rang : C(O,C,H) à C(C,O,H) \Rightarrow même priorité
- Au 2^{ème} rang : O prioritaire sur C et H \Rightarrow On choisit la bifurcation « O »
- On compare alors O(C) à O(H) \Rightarrow (I) est prioritaire sur (II)

Rem : la conclusion inverse aurait été tirée en comparant les 2 autres branches dans notre exemple.

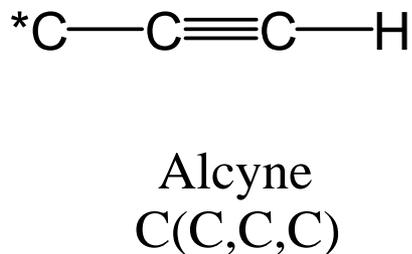
Chap. VII : Isomérisie et stéréoisomérisie

Règle n°4 : Une liaison multiple compte comme plusieurs liaisons simples.

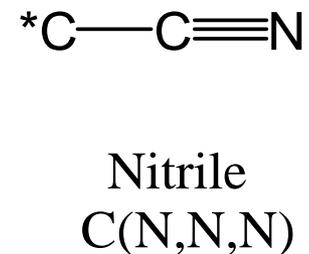
Ex :



et

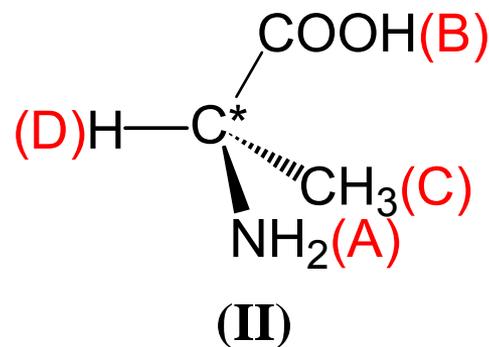
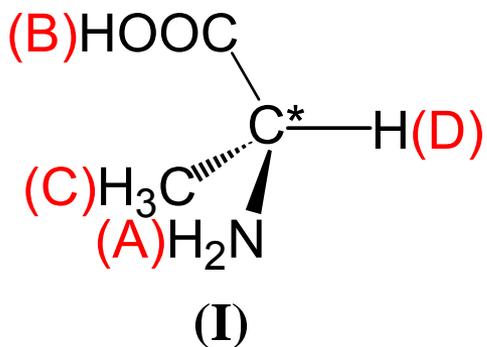


et



Aldéhyde > Nitrile > Alcyne

Conséquence : Pour l'alanine, on vérifiera que l'énantiomère (I) est S, l'énantiomère (II) est R.



VII.2.d. L'activité optique

Les deux énantiomères (I) et (II) de l'alanine ont les mêmes propriétés chimiques et mêmes propriétés physiques (fusion, moment, etc...).

Cependant leur pouvoir rotatoire (c-à-d leur action sur la lumière polarisée plane) est différent.

Rappel :

Lumière : champ électrique \mathbf{E} perpendiculaire au champ magnétique \mathbf{B} se propageant en ligne droite à la vitesse c (aspect ondulatoire de la lumière).

Lumière polarisée plane : champ \mathbf{E} vibre dans une seule direction.

Chap. VII : Isomérisation et stéréoisomérisation

Quand une lumière polarisée traverse une substance dite **optiquement active**, le vecteur lumineux subit une rotation α autour de l'axe de propagation.



On distingue les substances : - dextrogyre telle que $\alpha > 0$, noté (+) ou (d)
- lévogyre telle que $\alpha < 0$, noté (-) ou (l)

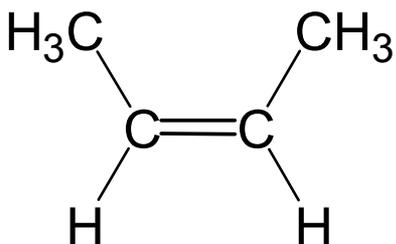
Deux énantiomères ont des **pouvoirs rotatoires opposés**

En conséquence un **mélange équimolaire de 2 énantiomères** ne dévie pas le plan de polarisation de la lumière, $\alpha = 0$ (conforme à la loi d'additivité).

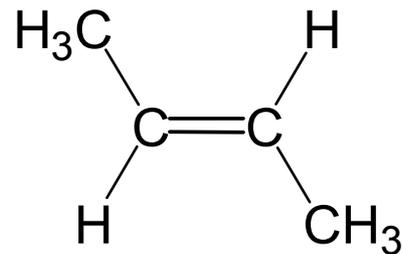
On dit que l'on a un **mélange racémique**.

VII.2. La stéréoisomérisation géométrique

1) Il existe pour le but-2-ène ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$), 2 isomères



Cis-but-2-ène
(I)



Trans-but-2-ène
(II)

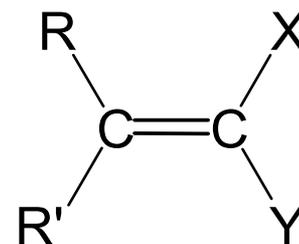
2) (I) et (II) ne diffèrent que par la disposition spatiale des atomes.
 \Rightarrow Ceux sont des **stéréoisomères**.

3) L'interconversion (I) – (II) nécessite la rupture de la liaison π . (I) et (II) sont donc des **stéréoisomères de configuration**. Ils sont isolables.

4) (I) et (II) ne sont pas symétriques dans un miroir, donc pas énantiomères. Des stéréoisomères non énantiomères sont appelés **diastéréoisomères**. (I) et (II) sont des **diastéréoisomères géométriques**.

NOMENCLATURE Z – E (cis - trans) :

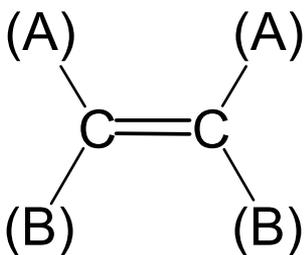
Soit la molécule dessinée dans le plan de la feuille :



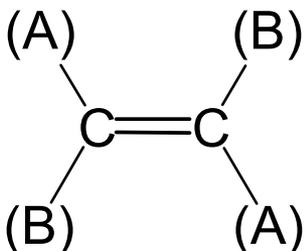
avec $R \neq R'$ et $X \neq Y$

Pour Chaque carbone de la double liaison, on classe les 2 substituants par ordre de priorité décroissante ($A > B$) selon les règles séquentielles.

Si la molécule est du type :



L'isomère est appelé Z (ou cis),
de l'allemand Zusammen (ensemble).



L'isomère est appelé E (ou trans),
de l'allemand Entgegen (opposé).

VIII.1. Les métaux – Le modèle des sphères dures et du gaz d'électron

VIII.1.a. Les propriétés des métaux

Caractéristiques mécaniques et physiques : ductilité, malléabilité
⇒ les métaux peuvent être « travaillés »

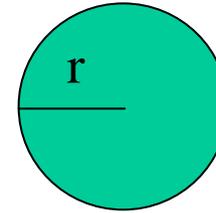
Propriétés électriques : bons conducteurs de l'électricité.
Application : Cu, Ag et Au utilisés comme conducteurs du courant

Propriétés optiques : bons réflecteurs de la lumière (la lumière ne pénètre pas le matériau)
Application : Argenture des miroirs, bijoux

Propriétés thermiques : bons conducteurs de la chaleur
Application : Casseroles en Cu, Na refroidisseur de centrales nucléaires, K dans les queues des soupapes de moteur F1

VIII.1.b. Le modèle des sphères dures

Les atomes métalliques sont assimilables à des sphères dures de rayon r .



- Les sphères se rangent de manière ordonnée selon des **couches**.
- Les couches se superposent les unes sur les autres.
- Les forces de cohésion s'exercent uniformément dans toutes les directions (**structures de forte compacité**).
- Un ou plusieurs électrons de valence peu liés au noyau des atomes métalliques (électrons aussi appelés électrons « libres »). Ces électrons libres sont les **électrons de conduction thermique et électrique** du métal.

VIII.3. Les empilements métalliques

VIII.3.a. Généralités

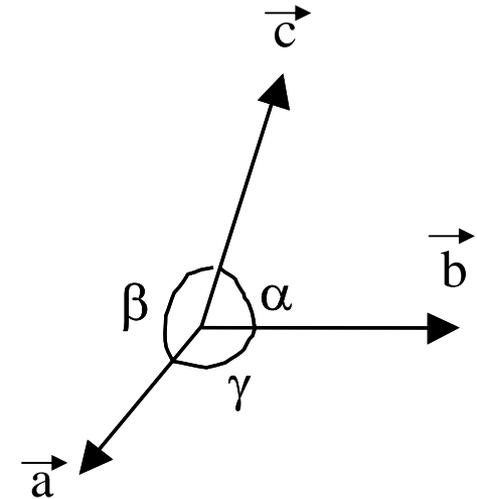
La structure d'un cristal métallique (ou non métallique) est périodique.

⇒ **répétition dans l'espace** d'une cellule de base appelée **maille élémentaire** ou motif élémentaire.

Cette maille élémentaire est nécessairement incluse dans un parallélépipède caractérisé par 6 paramètres :

3 paramètres angulaires : α , β et γ

3 paramètres linéiques : a , b et c .



La maille est constituée par un ensemble d'atomes, placés en des points, dits **nœuds** du réseau. Une translation de la maille parallèlement aux 3 directions a , b et c donne tout le cristal.

IX.1. La liaison ionique

$\Delta\chi$ entre 2 atomes associés augmente \Rightarrow charges partielles ($-\delta$ et $+\delta$) de plus en plus grandes.

Si $\Delta\chi > 2$ on a séparation de charge $\Leftrightarrow \delta = |e|$

Ex : NaCl $\Delta\chi = 2,1 \Rightarrow$ il y a quasi transfert d'un électron de l'atome de Na vers l'atome de Cl (vérifié expérimentalement).

Apparition d'ions **Na⁺** et d'ions **Cl⁻** \Rightarrow **r⁺** et **r⁻** pour les 2 ions.

Forces électrostatiques \Rightarrow **liaison ionique**.

(pas une liaison covalente)

L'écriture NaCl (**stoechiométrie** du cristal ionique) traduit

l'électroneutralité du composé ionique

(la notion de molécule n'a plus de sens).

La liaison ionique est comme la liaison de covalence une **liaison forte**. Elle se manifeste par des températures de fusion élevées.

IX.2. Structure des cristaux ioniques

IX.2.a. Généralités

Def : Un cristal ionique est un assemblage **électriquement neutre** de **cations** (ions positifs) et d'**anions** (ions négatifs), constituant chacun un réseau **régulier**, c'est-à-dire **cristallin**.

La formule bilan du composé ionique est toujours électriquement neutre.

XI.3. Étude énergétique – énergie réticulaire

IX.3.a. Expression de l'énergie de cohésion du cristal ionique

L'énergie de cohésion : énergie d'attraction U_{att} + énergie de répulsion U_{rep} .

U_{att} : forces d'attraction entre les charges de signes contraires et forces de répulsion entre les charges de même signe.


$$U_{att} = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

r la distance entre les 2 charges q_1 et q_2 de signes opposés, A la constante dite de **Madelung** qui tient compte de la géométrie du cristal ionique.

$U_{att} < 0$: énergie d'attraction

Chap. IX: La liaison ionique – les cristaux ioniques

U_{rep} est une énergie de répulsion **déstabilisante** qui provient de la non interpénétration des nuages d'électrons.

Elle augmente très vite quand r diminue.

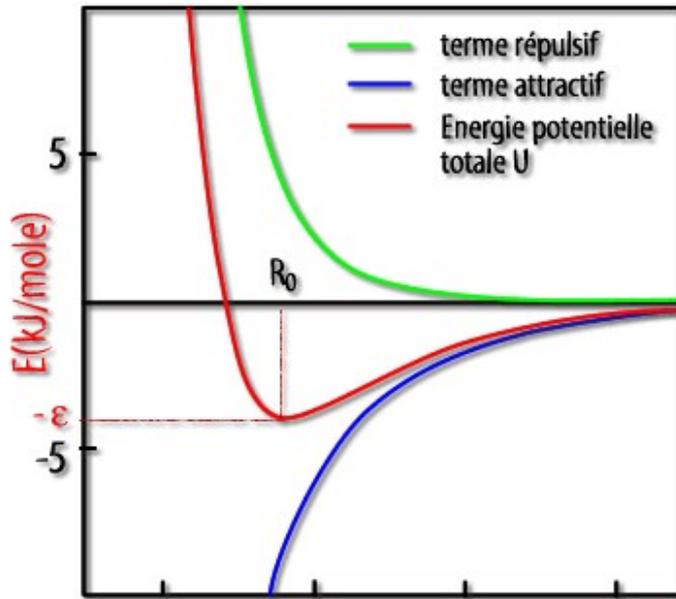


$$U_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

B : constante positive

n : valeur supérieure à 1

$U_{rep} > 0$: énergie répulsive



$$E_{tot \text{ qd } r = r_0} = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

Rem : Pour exprimer cette énergie en mol⁻¹ de composé ionique il suffit de multiplier cette énergie par le nombre d'Avogadro N .

IX.3.b. Energie réticulaire

Def : l'énergie réticulaire E_r c'est **l'énergie qu'il faut apporter au cristal ionique pour le casser et le transformer en 2 ions gazeux infiniment éloignés.** Energie réticulaire $E_r = - E_{tot \text{ QD } R + r_0}$.

XI.1. Introduction

X.1.a définition des Forces de van der Waals

La liaison de van der Waals

État condensé de la matière

Liaisons covalentes

Cohésion de la molécule

Liaison covalente

=

Liaison forte

Qq centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Interactions intermoléculaires

Cohésion entre molécules

Liaison de van der waals

=

Liaison faible

Unités ou qq dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sont à l'origine de la plupart des propriétés physiques des composés

X.1.b Nature des Forces de van der Waals

Il existe 3 types de forces attractives de van der Waals :

Forces d'orientation (dipole-dipole) ou terme de Keesom (énergie de 0,02 à 3 kJ·mol⁻¹) ;
Forces d'induction (dipole-dipole induit) ou terme de Debye (énergie de 0,02 à 0,5 kJ·mol⁻¹) ;
Forces de dispersion (dipole induit-dipole induit) ou terme de London (de 0,5 à 30 kJ·mol⁻¹).

Propriétés communes à ces 3 forces : origine électrostatique + courte portée.

Le terme de London est le plus important des 3 types de force de van der Waals, sauf pour l'eau.

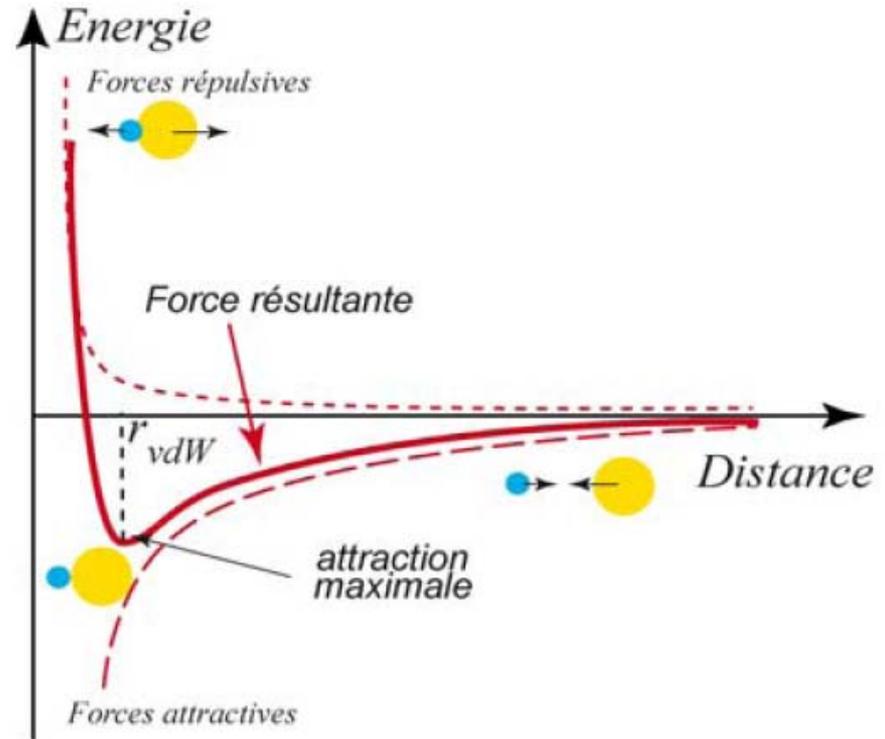
Rq : Il existe des forces répulsives très intenses mais de très faible portée, dues aux répulsions entre les nuages électroniques.

Chap. X: Les liaisons de Van der Waals

La résultante des forces répulsives et des forces de van der Waals conduit à une courbe d'énergie potentielle qui présente un minimum.

La distance qui correspond à ce puits d'énergie potentielle est **la distance de van der Waals** dans les solides moléculaires.

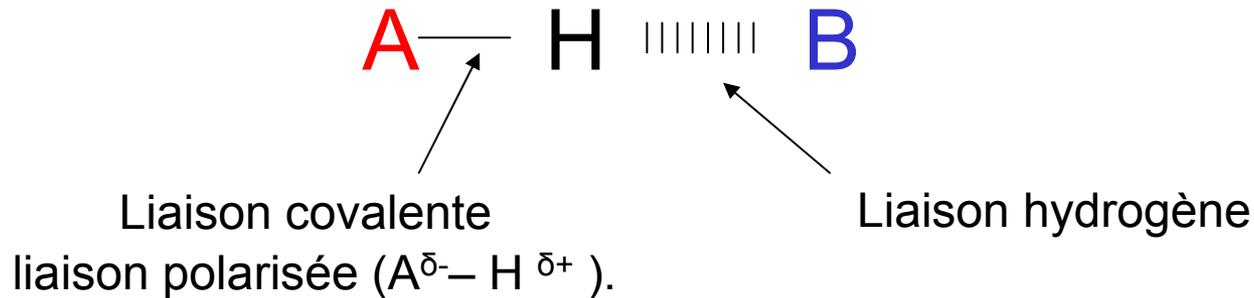
Elle correspond à la somme des rayons de van der Waals des 2 atomes en interaction.



X.2. La liaison hydrogène

X.2.a. Définition

La liaison hydrogène résulte d'une interaction électrostatique dans les systèmes qui présentent la forme ci contre.



A et B bcp plus EN que H (exemple N, O, F).

B possède au moins un doublet libre sur sa couche de valence.

Les atomes A et B portent une charge partielle négative (δ^-), alors que l'hydrogène porte une charge partielle positive (δ^+).

La nature de la liaison H, est complexe (5 termes, dont certains de type van der Waals).

X.2.b. Propriétés

L'interaction globale directionnelle et maximale quand les 3 atomes sont alignés.

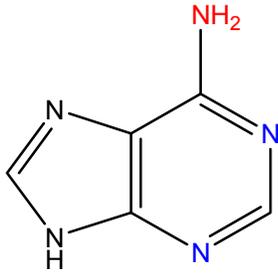
Elle correspond à des énergies de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la distance du double de la liaison covalente B-H.

C'est une liaison plus forte que les autres liaisons de van der Waals. C'est la raison pour laquelle elle mérite un nom particulier.

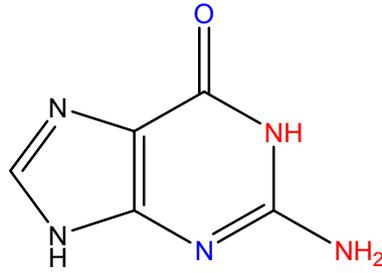
La liaison H peut s'établir entre des atomes au sein d'une molécule (intramoléculaire) ou entre des molécules différentes (intermoléculaire) ;

elle joue un rôle important en biologie : son caractère directionnel et son intensité conduisent à des systèmes qui prennent des conformations privilégiées ; par exemple la structure en hélice de l'ADN ou le repliement des protéines.

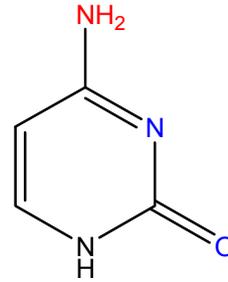
X.2.c. Exemples



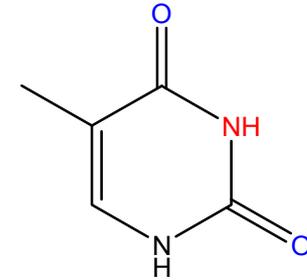
Adenine



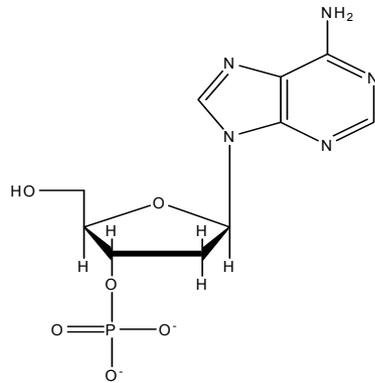
guanine



cytosine



thymine



Forme de l'adénine dans un brin d'ADN

CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE: Chimie par delà de la molécule

Utilisation des interactions VdW pour générer des assemblages

DYNAMER GENERATION –DYNAMIC MATERIALS

Building blocks :



Ditopic complementary components for linear polymerization



Tritopic component for branching/cross-linking

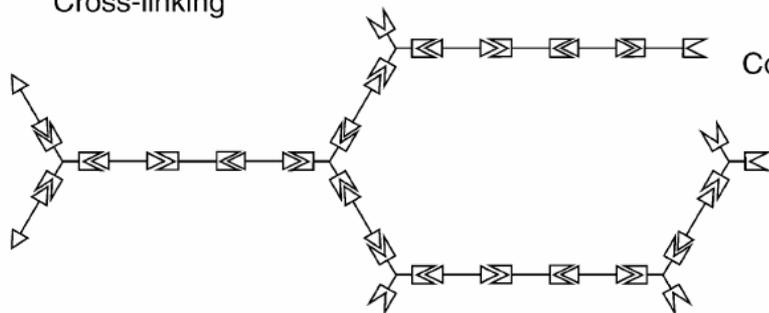


Monotopic components for end-capping

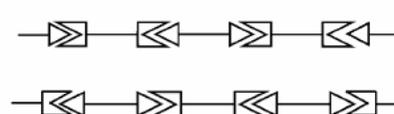
Linear polymerization



Cross-linking



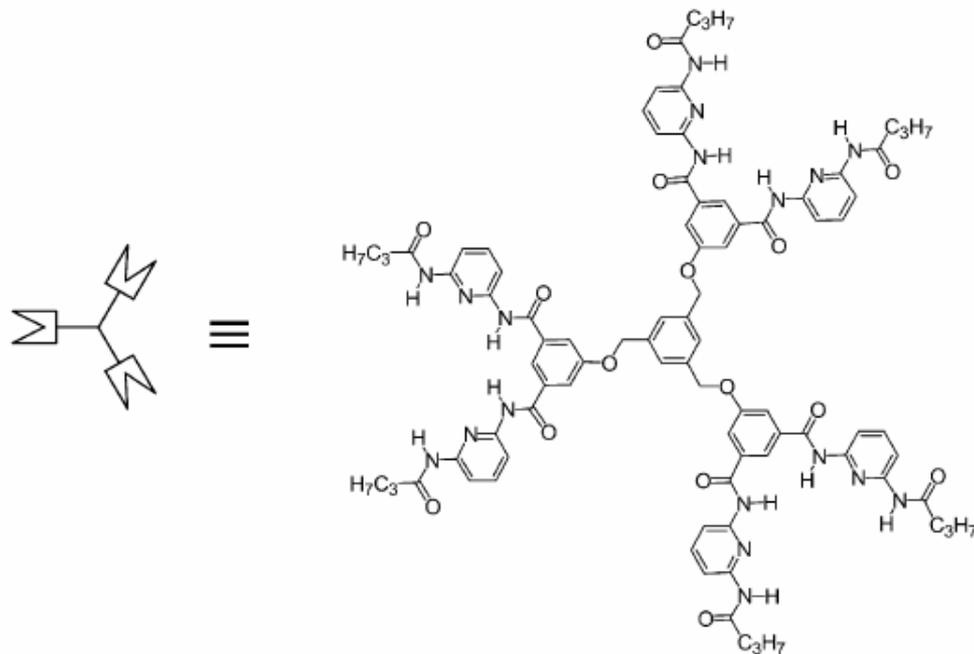
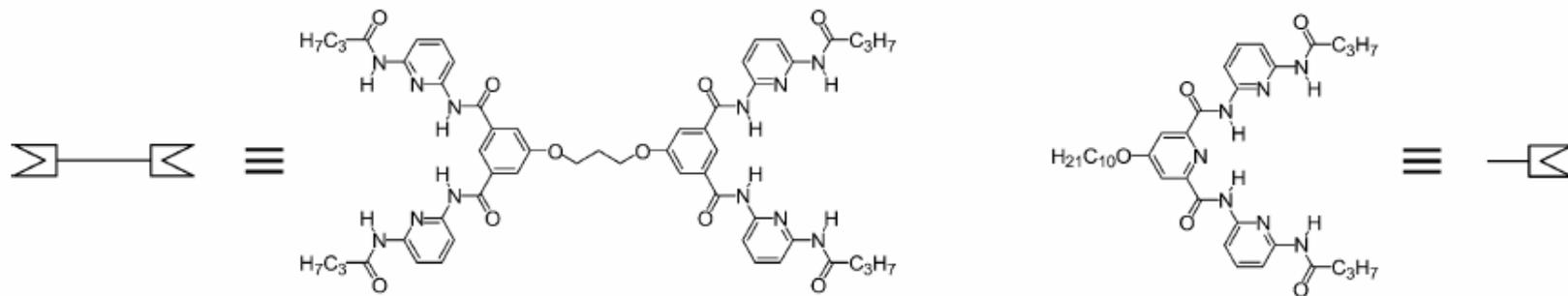
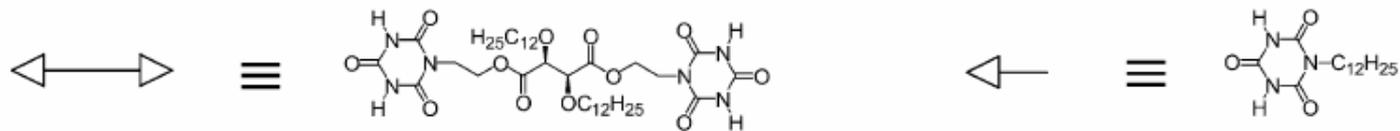
Control of molecular weight distribution



Pr. J. M. Lehn

Prix Nobel de Chimie en
1987 avec C. J. Pedersen
et D. J. Cram

Chap. X: Les liaisons de Van der Waals



Chap. X: Les liaisons de Van der Waals

