

Chapitre 1 - Atomes, Molécules, Structures

I. Atomes et molécules

Aujourd'hui, la chimie organique est une branche de la chimie concernant la description et l'étude de la réactivité de molécules contenant un ou plusieurs atomes de carbone autre que oxydes, cyanures et carbures. Elle inclut la biochimie qui ne concerne que les molécules synthétisées par les organismes vivants ainsi que leur réactivité. Elle s'oppose ainsi à la chimie minérale (ou inorganique) qui se concentre sur l'étude des constituants du monde minéral : terre, eau et atmosphère en excluant les organismes vivants. Même si historiquement, les molécules organiques étaient supposées être le fruit de forces supérieures vitales, la synthèse de l'urée par **Friedrich WÖHLER** en 1828 puis la synthèse du méthane, du benzène, de l'acétylène et du méthanol par le chimiste français **Marcellin BERTHELOT** entre 1850 et 1865 démontra la capacité de l'homme à créer des molécules présentes ou même absentes dans le monde vivant mais possédant un atome de carbone, ce qui les inclut dans le domaine de la chimie organique.

Tout au long de ce cours, nous distinguerons les réactions propres au monde du vivant et les réactions mises au point de façon artificielle par l'Homme.

Même si l'ensemble des molécules organiques ont pour point commun l'atome de carbone, elles sont également constituées d'autres éléments de la classification périodique publiée en 1869 par le chimiste russe **Dmitri MENDELEÏEV**, encore appelé tableau de Mendeleïev. La figure ci-dessous correspond à une partie de cette classification où les 11 éléments représentant 99,9 % de la masse du corps humain sont indiqués entourés en pointillé et où les 13 éléments essentiels aux animaux supérieurs sont entourés par des petits points. Cette classification est à connaître pour assimiler correctement la suite du cours.

→																			
↑ Nombre électrons de valence Valence principale	H																		
	Li													B	C	N	O	F	
	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	
	K	Ca			V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				Sn	Br		
					Mo				Pd							Sb	I		
	1	2												3	4	5	6	7	
	1	2												3	4	3	2	1	

Augmentation électronégativité
Diminution rayon atomique

1. Structure électronique de l'atome

Un atome est constitué de nucléons se trouvant dans le noyau et d'électrons gravitant autour de celui-ci. En chimie organique, l'essentiel de la réactivité des atomes et des molécules sera liée à ces électrons. Alors que la mécanique classique permet d'envisager des trajectoires pour les électrons, la dualité onde-corpuscule, développée par le mathématicien et physicien français **Louis DE BROGLIE** (prix Nobel de physique en 1929) et ayant son origine dans les travaux d'**Albert EINSTEIN** sur le photon, suppose qu'à chaque électron peut être associée une onde. Cette *association onde-matière* est rendue nécessaire lorsque la vitesse de la particule se rapproche de celle de la lumière ce qui est le cas pour l'électron lorsqu'il est placé en rotation autour d'un noyau considéré fixe.

a. Fonction d'onde et nombres quantiques

Ainsi, la notion de trajectoire d'électrons issue de la mécanique classique perd tout son sens et on associera à un électron une fonction d'onde $\psi(x,y,z,t)$ dont seule le module au carré a un sens physique et représente une probabilité volumique dP de trouver l'électron dans un volume élémentaire dV . L'expression mathématique de ces fonctions d'onde est donnée en résolvant l'équation différentielle développée par le physicien autrichien **Erwin SCHRÖDINGER** (prix Nobel de physique en 1933). A chaque fonction d'onde va être associée une énergie E , elle aussi apportée par la résolution de cette même équation.

Pour un électron gravitant autour d'un proton, comme c'est le cas pour l'hydrogène, il y aura une infinité de fonctions d'onde possible pouvant caractériser cet électron mais qui seront quantifiées en fonction des trois nombres quantiques n , l et m_l .

Nombres quantiques

A chaque électron sera associée une fonction d'onde ψ caractérisée par trois nombres quantiques entiers :

- n : nombre quantique principal ayant une valeur égale à 1, 2, 3... caractérisant le niveau d'énergie de l'électron et donc sa *couche* ;
- l : nombre quantique secondaire dont la valeur dépend de n ; pour n fixé il peut prendre les valeurs 0, 1, ... (n-1) caractérisant ainsi la *sous-couche* ;
- m_l : nombre quantique magnétique qui dépend de la valeur de l ; pour l fixé il peut prendre les valeurs $2l+1$: -1, 0, +1,

Ainsi à chaque triptyque (n, l, m_l) correspond une et une seule fonction d'onde, case quantique ou orbitale atomique suivant le modèle choisi.

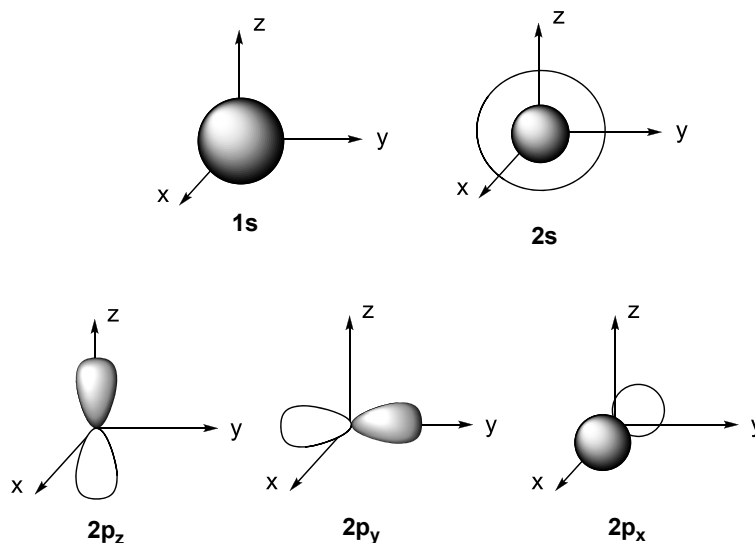
b. Orbitales atomiques

Suivant la valeur de l , et donc suivant la sous-couche, il existera trois formes d'orbitales atomiques directement reliées à leurs éléments de symétrie :

- $l = 0$ correspond à des orbitales **s** de symétrie sphérique ;
- $l = 1$ correspond à des orbitales **p** de symétrie axiale ;
- $l = 2$ correspond à des orbitales **d**.

Sur la couche $n = 1$, il n'y aura donc qu'une orbitale de type **s** que l'on appellera par la suite orbitale **1s**.

Sur la couche $n = 2$, il y aura une orbitale **2s** et 3 orbitales **2p** pour les valeurs de m_l : -1, 0 et +1. Chaque orbitale **p** est composée de deux lobes de signe mathématique opposé, mais qui ne correspondent en rien aux charges des particules ! Ces orbitales **p** possèdent toutes trois la même énergie. On qualifiera alors la sous-couche **p** de dégénérée.



En étendant cette approche, il y aura ainsi 1 orbitale **3s**, 3 orbitales **3p** et 5 orbitales **3d** sur la couche $n = 3$. Toutefois, nous ne détaillerons par la géométrie des orbitales **d** ici car l'essentiel des molécules organiques contiennent des atomes situés sur les deux premières lignes de la classification correspondant au remplissage des couches $n = 1$ et 2 et donc ne possédant pas d'orbitales **d**.

c. Configuration électronique et cases quantiques

Pour un atome polyélectronique, les solutions de l'équation de Schrödinger ne seront qu'approximatives mais conduisent à la construction d'orbitales atomiques identiques en forme à celles obtenues pour l'atome d'hydrogène.

Une première règle pour le remplissage électronique de ces orbitales consiste à respecter le principe d'exclusion de **PAULI** énoncé en 1925, qui stipule *que deux électrons ne peuvent pas se trouver au même endroit (c'est-à-dire dans la même orbitale) avec le même état quantique*. Ainsi, un électron va être caractérisé par 3 nombres quantiques de son orbitale atomique et un quatrième nombre quantique propre dénommé nombre de spin s et pouvant prendre deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. *Comme conséquence, chaque orbitale atomique sera peuplée au maximum par deux électrons de spin opposé.*

De façon générale, les orbitales sont rangées énergétiquement par n croissant, ainsi l'orbitale **1s** correspondant à $n = 1$ sera toujours la plus basse en énergie. Pour un même n , les orbitales sont également rangées énergétiquement par l croissant. Par la suite le remplissage des électrons se fera par ordre croissant d'énergie de manière à ce que l'atome soit dans son état fondamental en respectant le fait que chaque orbitale doit être peuplée au maximum de deux électrons. Ainsi, le chimiste soviétique **Vsevolod KLECHKOWSKI** énonce la règle : *les orbitales sont remplies de sorte que $n + l$ soit croissant et que en cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier.*

Par la suite, une règle supplémentaire énoncée par le physicien allemand **Friedrich HUND** vient compléter les règles de remplissage des électrons dans un état fondamental. Cette règle stipule que *pour une sous-couche dégénérée les électrons vont remplir un maximum d'orbitales avant de s'apparier*.

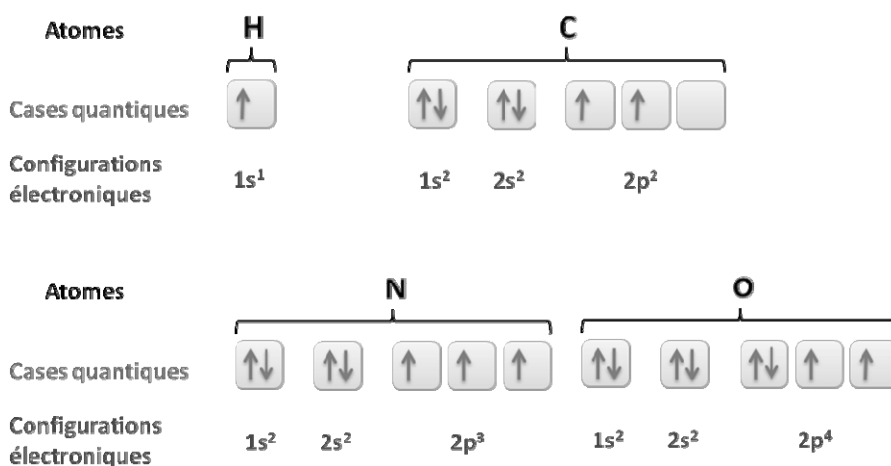
Pour obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (état de plus basse énergie), on remplira donc les orbitales en respectant ces trois règles, le nombre d'électron peuplant chaque sous-couche étant indiqué en exposant. Pour avoir une vision sur chaque orbitale atomique on utilisera les cases quantiques.

Configurations électroniques

Pour les quatre atomes les plus importants de la chimie organique on a les configurations électroniques suivantes en fonction du numéro atomique et donc du nombre d'électrons dans le cas d'un atome neutre :

- H : $Z = 1$; $1s^1$
- C : $Z = 6$; $1s^2 2s^2 2p^2$
- N : $Z = 7$; $1s^2 2s^2 2p^3$
- O : $Z = 8$; $1s^2 2s^2 2p^4$

Pour le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques, on aura alors les situations de la figure ci-dessous en respectant en particulier la règle de Hund.



d. La couche de valence et ses électrons

La composition électronique d'un atome est responsable de sa réactivité particulière mais en réalité c'est *la couche externe de n le plus élevé* et qui est peuplée qui sera impliquée dans l'ensemble des réactions en chimie organique. C'est donc la composition de cette couche encore appelée *couche de valence* qui est fondamentale pour appréhender au mieux la réactivité des atomes en chimie organique.

Couche de valence et électrons de valence

La *couche de valence* (ou couche externe) d'un atome est sa dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal n le plus élevé.

Ce sont les électrons de la couche de valence, appelés *électrons de valence*, qui interviennent dans les liaisons chimiques.

De part la construction même de la classification périodique (voir Schéma p.5) :

- les atomes placés dans une même colonne auront le même nombre d'électrons de valence et donc des propriétés chimiques proches (colonne 1 : 1 électron de valence ; colonne 2 : 2 électrons de valence...);
- Les éléments placés dans une même ligne auront eux la même couche de valence (ligne 1 : $n=1$; ligne 2 : $n=2$...).

e. Notation de Lewis

Puisque les propriétés chimiques d'un élément sont liées au nombre et à la nature des électrons de valence, le chimiste américain **LEWIS** a proposé en 1916 un formalisme qui permet de visualiser le peuplement des orbitales de valence autour de l'élément.

Formalisme de Lewis pour les atomes

Autour d'un élément, on indiquera le peuplement de ses orbitales de valence :

- Si aucun électron (ou case vide ou vacante) : par \square
- Si un électron (ou électron célibataire) : par \bullet
- Si deux électrons (ou doublet) : par $—$

Ainsi les quatre atomes les plus utilisés en chimie organique sont dessinés sur la figure ci-dessous suivant le formalisme de Lewis à l'état fondamental :

		Couche de valence	Formule de Lewis
${}_1\text{H}$		$1s^1$	$\text{H}\bullet$
${}_6\text{C}$	$1s^2$	$2s^2 2p^2$	$\text{I}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot$
${}_7\text{N}$	$1s^2$	$2s^2 2p^3$	$\text{I}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\cdot$
${}_8\text{O}$	$1s^2$	$2s^2 2p^4$	$\text{I}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot$

f. Propriétés des atomes

Suivant leur place dans la classification périodique, les atomes auront donc des propriétés qui évolueront dans une même ligne et/ou une même colonne (voir Schéma p.5).

- Le *rayon atomique* diminue de la gauche vers la droite sur une même ligne mais aussi de bas en haut sur une même colonne ;
- L'*électronégativité* qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons d'une liaison covalente augmente de la gauche vers la droite sur une même ligne et de bas en haut sur une même colonne.

Ainsi le carbone est plus volumineux que l'azote qui est lui-même plus volumineux que l'oxygène. L'élément le plus petit qui nous concerne sera le fluor (exception faite de l'hydrogène).

De la même façon, l'oxygène sera plus électronégatif que l'azote et bien plus que le carbone. Le fluor sera l'élément le plus électronégatif, l'hydrogène se plaçant à peu près au même niveau que le carbone. Ces différences sont à la base du phénomène de polarisation des liaisons qui sera étudié dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

2. La liaison chimique

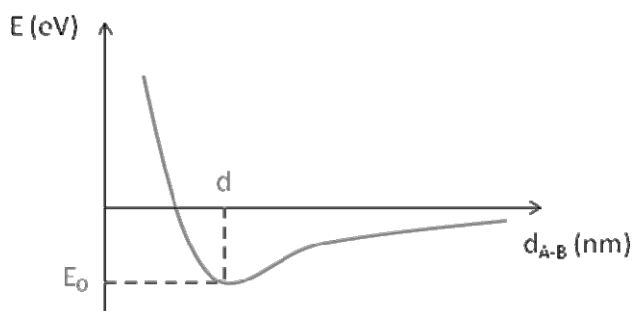
Il est apparu rapidement que les atomes seuls se trouvent très rarement à l'état naturel car ils s'avèrent très instables, mis à part les atomes de la dernière colonne de la classification appelés gaz rares ou inertes et n'apparaissant pas dans la classification périodique simplifiée du Schéma page 5. La stabilité est attribuée au fait que leur couche de valence est pleine avec 2 (pour $n = 1$) et 8 électrons ($n = 2$). Pour les autres atomes n'ayant pas une couche de valence complètement remplie, ils tendent à s'associer à d'autres atomes en partageant des électrons et créant ainsi des liaisons chimiques. Cette observation a été généralisée par Lewis sous la forme de règle de l'octet.

Règle de l'octet

La *règle de l'octet* énonce que les atomes avec un numéro atomique $Z > 4$ tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même structure électronique qu'un gaz rare

L'hydrogène fait exception à cette règle. Possédant comme couche externe $n = 1$, deux électrons lui suffisent pour compléter cette couche.

Deux atomes A et B vont donc se rapprocher pour partager deux électrons. Ils vont se positionner à une distance d qui correspond à un minimum d'énergie permis par l'équilibre entre attraction inter-atomique et répulsion électrostatique.



Le gain d'énergie E_0 est de l'ordre de 400 kJ.mol^{-1} pour une liaison C-C et la distance d de l'ordre de $0,15 \text{ nm}$.

a. Structure de Lewis des molécules

Suivant l'électronégativité des éléments mettant en commun leurs électrons de valence, il y aura différents types de liaisons pouvant s'établir entre les atomes :

- une liaison ionique entre atomes d'électronégativité très différente (ex : NaCl) ;
- une liaison covalente entre éléments d'électronégativité proche (ex : CH).

En particulier, les éléments de la première colonne n'établiront que des liaisons purement ioniques avec les autres éléments. Les autres liaisons seront rarement purement covalentes et posséderont toujours un pourcentage ionique plus ou moins élevé.

En ce qui concerne les liaisons non totalement ioniques, **LEWIS** a proposé le même formalisme que pour les atomes soit que deux électrons partagés se représenteront par un trait —.

Si ce doublet est sur un atome on parlera de *doublet non liant*. Si le doublet est partagé entre deux atomes on le nommera *doublet liant*.

La liaison covalente

Une *liaison covalente* est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches de valence afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. La liaison covalente implique le partage équitable d'une seule paire d'électrons, appelé doublet liant. Chaque atome fournissant un électron, la paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes. Le partage de deux ou trois paires d'électrons s'appelle respectivement « liaison double » et « liaison triple ».



Pour la molécule HF, le fluor est entouré de trois doublets non liant et un doublet liant ce qui correspond à 8 électrons, alors que pour l'hydrogène deux suffisent à compléter sa couche de valence.

Ainsi, les atomes vont partager autant d'électrons que nécessaire pour fournir un édifice stable qui respectera pour les éléments de la ligne 2 la *règle de l'octet* énoncée précédemment.

Pour chaque atome on définit ensuite la notion de *valence*, c'est-à-dire du nombre de liaison covalente que cet atome aura tendance à créer avec d'autres atomes pour former des édifices stables. Puisqu'on a besoin d'électrons célibataires pour créer ces liaisons covalentes on aura les valences suivantes pour les éléments les plus utilisés en chimie organique.

Valence principale des éléments

H, F, Cl, Br, I : 1

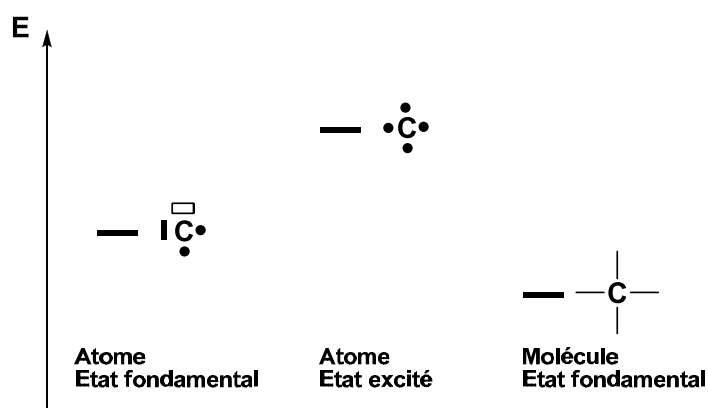
C, Si : 4

N, P, B, Al, : 3

O, S : 2

Il est important de noter plusieurs cas importants :

- pour le carbone la valence principale est de 4 contrairement au nombre d'électrons célibataires présents sur l'atome de carbone qui sont au nombre de 2 dans l'état fondamental. Ceci est dû à la stabilisation gagnée par la création de liaisons supplémentaires. Il faut donc comprendre qu'intermédiairement le carbone passe par un état excité où quatre cases quantiques sont peuplées par un électron célibataire ;



- pour les éléments de la troisième ligne comme P et S, on peut avoir de l'hypervalence grâce au peuplement d'orbitales d (valences secondaires de 5 pour P et de 4 et 6 pour S, ex : H_3PO_4 et H_2SO_4). Dans ce cas, la règle de l'octet n'est pas vérifiée ;
- pour les éléments de la troisième colonne comme B et Al, la règle de l'octet peut également ne pas être respectée (6 électrons suffisent). Ainsi, certains composés formés à partir de ces éléments possédant une case vacante, ce qui en fait des acides de Lewis (ex : AlCl_3 et BH_3).

Lorsqu'on va par la suite dessiner une *structure de Lewis pour une molécule*, on devra respecter au maximum la valence principale de ces éléments et indiquer l'occupation de toutes les orbitales de valence pour chaque atome en incluant donc doublets liants, non-liants, électrons célibataires et éventuellement cases vacantes.