

# TOUT EN FICHES

Sous la direction de  
**Jacques Maddaluno**  
Directeur de recherche  
au CNRS (université de Rouen)

LE COURS DE

# CHIMIE ORGANIQUE

LICENCE, PASS, L.AS, CAPES

3<sup>e</sup>  
ÉDITION

**Véronique Bellosta**

Professeure à l'École supérieure de physique  
et de chimie industrielles de la ville de Paris (ESPCI Paris)

**Isabelle Chataigner**

Professeure à l'université de Rouen

**François Couty**

Ancien professeur à l'université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

**Ludivine Garcia**

Docteure en chimie bio-inorganique, enseignante agrégée

**Anne Harrison-Marchand**

Maître de conférences à l'IUT de Rouen

**Marie-Claire Lasne**

Professeure retraitée de l'université de Caen-Normandie

**Chrystel Lopin-Bon**

Professeure à l'université d'Orléans

**Jacques Rouden**

Professeur à l'ENSI Caen

**DUNOD**

Direction artistique : Élisabeth Hébert  
Conception graphique : Pierre-André Gualino  
Mise en page : Yves Tremblay

Illustration de couverture : © ov3rdoze – AdobeStock.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements



d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2013, 2016, 2020  
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
www.dunod.com  
ISBN 978-2-10-078933-7

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Nous rendons un hommage attristé à notre collègue François Couty, professeur à l'université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines, et coauteur de cet ouvrage, qui nous a quitté le 22 mai 2019. Au-delà de ses qualités de chercheur et de sa culture scientifique impressionnante, François était un professeur épris de pédagogie et son apport aux éditions successives de cet ouvrage a été inestimable. Les multiples séances de rédaction qui ont conduit à cet ouvrage étaient l'occasion de partager son expérience très variée, François ayant enseigné la chimie organique dans diverses filières, de la licence au master, en faculté de médecine pour la première année commune aux études de santé (PACES) à l'université de Versailles ou à l'Institut supérieur international du parfum, de la cosmétique et de l'aromatique alimentaire de Versailles (ISIPCA). Cette expérience confère d'ailleurs aux parties qu'il a rédigées une clarté et un style très personnel, que nous avons scrupuleusement respecté dans cette nouvelle édition. Si nous avons perdu un collègue compétent et lumineux, nous pleurons avant tout un homme généreux et bienveillant dont l'humour et le caractère chaleureux rendait la coopération si plaisante.

La chimie française déplore un de ses talents, et sa compagnie nous manque déjà.



# Table des matières

Avant-propos XI

## 1 – La structure des molécules

<b>Chapitre 1 De l'atome aux molécules</b>	1
Fiche 1 L'atome	2
Fiche 2 La liaison chimique	4
Fiche 3 La liaison hydrogène	6
Fiche 4 Les liaisons de Van der Waals	8
Fiche 5 L'hybridation	10
Fiche 6 L'écriture des molécules	12
Fiche 7 La géométrie des molécules	14
Fiche 8 Représentations de Cram, Newman et Fischer	16
Fiche 9 Les effets inductifs	18
Fiche 10 La liaison chimique délocalisée	20
Fiche 11 Les effets mésomères +M et -M	22
Fiche 12 Les effets électroniques : conséquences	24
Focus <i>Les molécules de l'espace interstellaire</i>	26
QCM	27
Exercices	29
<b>Chapitre 2 Dessiner et nommer les molécules</b>	31
Fiche 13 Les différents types d'isomérie	32
Fiche 14 L'analyse conformationnelle de composés acycliques	34
Fiche 15 L'analyse conformationnelle de composés cycliques	36
Fiche 16 Les stéréodescripteurs Z/E et cis/trans	38
Fiche 17 Les stéréodescripteurs R/S, syn/anti, D/L	40
Fiche 18 Chiralité et activité optique	42
Fiche 19 L'énantiomérisation	44
Fiche 20 La diastéréoisomérisation	46
Fiche 21 Les techniques de quantification et de séparation des isomères	48
Fiche 22 Les principales classes de composés	50
Fiche 23 Les principes de la nomenclature	52
Fiche 24 La nomenclature des composés fonctionnels	54
Focus <i>La découverte de la chiralité : de Pasteur à Le Bel et Vant'Hoff</i>	56
QCM	57
Exercices	59
<b>Chapitre 3 Pratiquer, identifier</b>	61
Fiche 25 Les principaux montages	62
Fiche 26 Le déroulement d'une réaction	64
Fiche 27 Les différents procédés d'activation	66
Fiche 28 La chromatographie	68
Fiche 29 L'identification des molécules organiques	70
Fiche 30 La spectroscopie d'absorption	72
Fiche 31 La spectroscopie infrarouge (IR)	74
Fiche 32 La théorie de la RMN	76

Fiche 33	La RMN $^1\text{H}$ : déplacement chimique	78
Fiche 34	La RMN $^1\text{H}$ : intégration et couplage	80
Fiche 35	La spectrométrie de masse	82
Focus	<i>De la RMN à l'IRM : vers de nouvelles dimensions...</i>	84
QCM		85
Exercices		87

## 2 – La réaction chimique

### Chapitre 4 Les acteurs de la réaction 89

Fiche 36	Les acides et les bases	90
Fiche 37	La force des acides et des bases	92
Fiche 38	Les nucléophiles et les électrophiles	94
Fiche 39	Les oxydants et réducteurs	96
Fiche 40	Les principaux oxydants	98
Fiche 41	Les réducteurs : dihydrogène et métaux	100
Fiche 42	Les hydrures réducteurs	102
Fiche 43	Les solvants	104
Fiche 44	Le rôle des solvants	106
Focus	<i>Modélisation et chimie <i>in silico</i></i>	108
QCM		109
Exercices		111

### Chapitre 5 Comprendre la réaction 113

Fiche 45	Les règles d'écriture des mécanismes	114
Fiche 46	Les différents états électroniques du carbone	116
Fiche 47	L'étape élémentaire	118
Fiche 48	Les réactions composées/complexes	120
Fiche 49	Notions de cinétique	122
Fiche 50	L'état de transition - Le postulat de Hammond	124
Fiche 51	La catalyse	126
Fiche 52	Notions de thermodynamique : les équilibres	128
Fiche 53	Contrôle cinétique/thermodynamique ?	130
Fiche 54	Les différents types de sélectivité	132
Fiche 55	Les modèles prédictifs de la réactivité	134
Fiche 56	Comment prédire la sélectivité ?	136
Focus	<i>Histoires de flèches...</i>	138
QCM		139
Exercices		141

### Chapitre 6 Classer les réactions par mécanisme 143

Fiche 57	Les grands types de réaction	144
Fiche 58	Les additions électrophiles : le carbocation	146
Fiche 59	Les additions électrophiles <i>via</i> l'ion ponté	148
Fiche 60	Les additions nucléophiles $\text{A}_{\text{N}}$	150
Fiche 61	Les additions nucléophiles sur les systèmes conjugués	152
Fiche 62	Les additions apolaires	154
Fiche 63	La cycloaddition de Diels–Alder	156
Fiche 64	L'élimination E1	158
Fiche 65	L'élimination E2	160
Fiche 66	Les autres types d'élimination	162

Fiche 67	La substitution nucléophile unimoléculaire : S <sub>N</sub> 1	164
Fiche 68	La substitution nucléophile bimoléculaire : S <sub>N</sub> 2	166
Fiche 69	Comparer les réactions de S <sub>N</sub> 1 et S <sub>N</sub> 2	168
Fiche 70	Les substitutions nucléophiles sur double liaison C=C et C=O	170
Fiche 71	Autres substitutions nucléophiles	172
Fiche 72	La substitution électrophile aromatique : S <sub>E</sub> Ar	174
Fiche 73	La substitution électrophile aliphatique : S <sub>E</sub>	176
Fiche 74	Les réactions radicalaires	178
Fiche 75	Les réarrangements de carbocations	180
Fiche 76	Les autres réarrangements d'espèces électrophiles	182
Fiche 77	Les réarrangements sigmatropiques	184
Fiche 78	Les réactions d'oxydation	186
Fiche 79	Les réactions de réduction	188
Focus	<i>La catalyse par transfert de phase : une chimie verte</i>	190
QCM		191
Exercices		193

### 3 – Les fonctions et leur réactivité

<b>Chapitre 7</b>	<b>Les hydrocarbures</b>	195
Fiche 80	Les alcanes	196
Fiche 81	Les alcènes	198
Fiche 82	Les alcènes : hydrohalogénations	200
Fiche 83	Les alcènes : dihalogénations	202
Fiche 84	Les alcènes : hydratations	204
Fiche 85	Les alcènes : oxydations douces	206
Fiche 86	Les alcènes : oxydations dures	208
Fiche 87	Les alcènes : hydrogénation	210
Fiche 88	Les diènes	212
Fiche 89	Les diènes–1,3 dans la réaction de Diels–Alder	214
Fiche 90	Les alcynes	216
Fiche 91	Les alcynes : hydrohalogénations et halogénations	218
Fiche 92	Les alcynes : hydratations et oxydations	220
Fiche 93	Les alcynes : réductions	222
Focus	<i>L'isobutène, un hydrocarbure vert !</i>	224
QCM		225
Exercices		227
<b>Chapitre 8</b>	<b>Les aromatiques</b>	229
Fiche 94	Le benzène et son aromaticité	230
Fiche 95	La substitution électrophile aromatique (S <sub>E</sub> Ar) du benzène	232
Fiche 96	Les effets des substituants sur la S <sub>E</sub> Ar	234
Fiche 97	Les S <sub>E</sub> Ar sur un benzène polysubstitué	236
Fiche 98	Les S <sub>E</sub> Ar des aromatiques riches en électrons	238
Fiche 99	Autres réactions des aromatiques	240
Fiche 100	Les hétéroaromatiques	242
Fiche 101	La réactivité des hétéroaromatiques	244
Focus	<i>Aromaticité et couleur</i>	246
QCM		247
Exercices		249

<b>Chapitre 9 Les fonctions monovalentes</b>	251
Fiche 102 Les halogénoalcanes	252
Fiche 103 Les halogénoalcanes : substitution nucléophile ( $S_N$ ) et élimination (E)	254
Fiche 104 Les halogénoalcanes : compétition $S_N/E$	256
Fiche 105 Les alcools	258
Fiche 106 Les alcools : coupure des liaisons O–H ou C–O	260
Fiche 107 Les alcools : réactivité nucléophile	262
Fiche 108 Les alcools : halogénéation et oxydation	264
Fiche 109 Les polyols	266
Fiche 110 Les phénols	268
Fiche 111 Les éthers	270
Fiche 112 Les époxydes et les thiols	272
Fiche 113 Les amines : nomenclature et propriétés	274
Fiche 114 Les amines : synthèse par formation de la liaison C–N	276
Fiche 115 Les amines : synthèse par réduction de fonctions azotées	278
Fiche 116 Les amines : réactivité	280
Fiche 117 Les anilines	282
Fiche 118 Les organométalliques : synthèse et propriétés	284
Fiche 119 Les organométalliques : basiques et/ou nucléophiles ?	286
Fiche 120 La nucléophilie des organométalliques	288
Fiche 121 Les ylures et les carbènes	290
Focus <i>La cinétique qui s'emballe : les matériaux énergétiques</i>	292
QCM	293
Exercices	295
<b>Chapitre 10 Les fonctions divalentes</b>	297
Fiche 122 Les aldéhydes et les cétones	298
Fiche 123 Les aldéhydes et les cétones : additions d'alcools et de thiols	300
Fiche 124 Les aldéhydes et les cétones : addition d'amines primaires	302
Fiche 125 Les aldéhydes et les cétones : additions d'amines secondaires	304
Fiche 126 Les aldéhydes et les cétones : additions de nucléophiles carbonés	306
Fiche 127 Les additions nucléophiles de l'ion cyanure aux aldéhydes et aux cétones	308
Fiche 128 Les aldéhydes et les cétones : la réaction de Wittig	310
Fiche 129 Les aldéhydes et les cétones : réductions	312
Fiche 130 Les aldéhydes et cétones : oxydations	314
Fiche 131 Les aldéhydes et les cétones : acidité en position $\alpha$ du carbonyle	316
Fiche 132 Les aldéhydes et les cétones : régiosélectivité de l'énolisation	318
Fiche 133 Les aldéhydes et les cétones : halogénéation en position $\alpha$ du carbonyle	320
Fiche 134 Les aldéhydes et les cétones : alkylation des énolates	322
Fiche 135 Les aldéhydes et les cétones : aldolisation	324
Fiche 136 Les aldéhydes et les cétones : aldolisation croisée et réaction de Mannich	326
Fiche 137 L'addition conjuguée sur les aldéhydes et les cétones $\alpha,\beta$ -éthyléniques	328
Fiche 138 L'addition de Michael et l'annélation de Robinson	330
Focus <i>Les parfums</i>	332
QCM	333
Exercices	335
<b>Chapitre 11 Les fonctions trivalentes</b>	339
Fiche 139 Les principales fonctions trivalentes	340
Fiche 140 Les acides carboxyliques	342
Fiche 141 Les réactions des nucléophiles avec les acides carboxyliques	344
Fiche 142 Les halogénures d'acyle	346

Fiche 143	Les anhydrides d'acides	348
Fiche 144	Les esters : synthèses	350
Fiche 145	Les esters : réactivité	352
Fiche 146	Acidité en position $\alpha$ du carboxyle	354
Fiche 147	Les esters : les réactions de condensation	356
Fiche 148	Les amides : synthèse et hydrolyse	358
Fiche 149	Les amides : réactivité	360
Fiche 150	Les nitriles	362
Fiche 151	Les composés dicarboxylés	364
Fiche 152	Synthèses des composés dicarboxylés	366
Fiche 153	Les réactions des composés 1,3-dicarboxylés	368
Focus	<i>Les moustiques : de grands criminels</i>	370
QCM		371
Exercices		373
<b>Chapitre 12</b>	<b>Les fonctions tétravalentes</b>	<b>377</b>
Fiche 154	Les principales fonctions tétravalentes	378
Fiche 155	Le dioxyde et le disulfure de carbone	380
Fiche 156	Le phosgène	382
Fiche 157	Les carbamates et les urées	384
Focus	<i>Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), une molécule nuisible ou une ressource à exploiter</i>	386
QCM		387

## 4 – Les applications de la chimie organique

<b>Chapitre 13</b>	<b>La chimie fine</b>	<b>389</b>
Fiche 158	La synthèse : vocabulaire et stratégie	390
Fiche 159	Les principes de la rétrosynthèse	392
Fiche 160	Les groupes protecteurs : généralités et protection des alcools	394
Fiche 161	Les groupes protecteurs : amines et dérivés carbonylés	396
Fiche 162	Les synthèses stéréosélectives	398
Fiche 163	Obtention de composés énantiomériques	400
Fiche 164	Les couplages organométalliques et la métathèse des oléfines	402
Fiche 165	La catalyse et la biocatalyse en synthèse organique	404
Fiche 166	La synthèse multi-étapes : exemple du Tamiflu®	406
Fiche 167	Quelques applications en agrochimie	408
Fiche 168	Quelques applications en cosmétique	410
Focus	<i>Le plein d'énergie électrique</i>	412
QCM		413
Exercices		415
<b>Chapitre 14</b>	<b>Les biomolécules</b>	<b>417</b>
Fiche 169	Les acides $\alpha$ -aminés	418
Fiche 170	Les propriétés acido-basiques des acides $\alpha$ -aminés	420
Fiche 171	La synthèse des peptides	422
Fiche 172	La structure des peptides	424
Fiche 173	Les protéines	426
Fiche 174	Les glucides	428
Fiche 175	Les monosaccharides	430
Fiche 176	Les réactions des monosaccharides	432



Fiche 177	Les polysaccharides et glucides aminés	434
Fiche 178	Les acides nucléiques	436
Fiche 179	L'ADN et l'ARN	438
Fiche 180	Les acides gras	440
Fiche 181	Les lipides « saponifiables »	442
Fiche 182	Les terpènes et stéroïdes	444
Fiche 183	Les alcaloïdes	446
Fiche 184	La chimie organique des processus biologiques	448
Focus	<i>Des sucres partout : de la cellule aux matériaux</i>	450
QCM		451
Exercices		453
<b>Chapitre 15</b>	<b>La chimie industrielle</b>	<b>455</b>
Fiche 185	La chimie organique industrielle	456
Fiche 186	Quelques transformations de l'éthylène	458
Fiche 187	Quelques transformations du propène	460
Fiche 188	Quelques transformations du monoxyde de carbone	462
Fiche 189	Le benzène et quelques dérivés	464
Fiche 190	L'ammoniac et dérivés industriels	466
Fiche 191	Les polymères organiques	468
Fiche 192	Les réactions de polymérisation	470
Fiche 193	La chimie verte	472
Fiche 194	Chimie et ressources renouvelables	474
Focus	<i>Les textiles intelligents</i>	476
QCM		477
<b>Chapitre 16</b>	<b>Annexes</b>	<b>479</b>
Fiche 195	Les noms de composés usuels et de quelques hétérocycles	480
Fiche 196	La verrerie et l'équipement	482
Fiche 197	Les bonnes pratiques de sécurité	484
Fiche 198	Mémo : les alcènes	486
Fiche 199	Mémo : les aromatiques	487
Fiche 200	Mémo : les dérivés halogénés	488
Fiche 201	Mémo : les alcools	489
Fiche 202	Mémo : les amines	490
Fiche 203	Mémo : les dérivés carbonylés	492
Fiche 204	Mémo : les acides carboxyliques	493
Fiche 205	Mémo : les dérivés d'acides carboxyliques	494
Fiche 206	pKa de quelques couples en solution aqueuse à 298 K	495
Fiche 207	Potentiels standards de quelques couples redox en solution aqueuse à 298 K	496
Fiche 208	Déplacements chimiques $\delta$ en RMN $^1\text{H}$ de protons caractéristiques dans les solvants deutérés usuels [ $\text{CDCl}_3$ , $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ ...]	497
Fiche 209	Constantes de couplage $J_{\text{H,H}}$ caractéristiques en RMN $^1\text{H}$ : 0 – 18 Hz	498
Fiche 210	Domaines d'absorption IR caractéristiques de quelques groupes fonctionnels*	499
Fiche 211	Tables des énergies et longueurs de liaisons	500
Fiche 212	Propriétés des solvants	501
	<b>Corrigés des exercices</b>	<b>503</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>555</b>
	<b>Sigles et acronymes</b>	<b>556</b>
	<b>Index</b>	<b>558</b>



Retrouvez sur [dunod.com](http://dunod.com) tous les + en ligne

### Pour les enseignants

- Téléchargez une sélection de mécanismes relationnels à faire compléter par vos étudiants.
- Découvrez une sélection de 13 molécules représentées par la fonction de localisation des électrons (ELF – *Electron Localization Function*), complémentaires du livre. Ces illustrations ont été communiquées par le Professeur Bernard Silvi (université Pierre-et-Marie-Curie, Paris VI).

### Pour les étudiants

- Approfondissez les notions le plus complexes <sup>www</sup> grâce aux compléments de cours.
- Préparez-vous aux examens et aux concours grâce à une série d'exercices de synthèse de difficulté croissante.
- Accédez à un annuaire des sites web de référence en chimie organique, spécialement sélectionnés pour vous accompagner dans vos études en chimie.

Ainsi qu'une présentation et une interview des auteurs !

# Avant-propos

La chimie organique s'intéresse à la description et aux transformations impliquant des composés comportant des atomes de carbone et d'hydrogène, et, éventuellement, d'autres éléments (les hétéroéléments) tels que l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre. Son nom même souligne le lien originel qui unit la chimie organique aux processus de la vie. Les organismes vivants obéissent aux lois de la thermodynamique, ils utilisent les processus acido-basiques ou d'oxydo-réductions et par des réactions de chimie organique, ils synthétisent, puis détruisent, des molécules biologiques qui sont avant tout des (macro)molécules organiques fonctionnelles. Le pharmaco-chimiste peut en tirer parti : la connaissance de la structure d'un récepteur biologique lui permet de concevoir de façon rationnelle une molécule susceptible d'interférer avec le métabolisme et donc d'agir comme médicament. Mais les sciences de la vie ne sont pas le seul axe de développement de la chimie organique qui étend aussi ses activités vers les interfaces avec la physique. En s'intéressant aux problèmes de structure moléculaire et de mécanismes réactionnels, elle interagit fortement avec la physico-chimie (expérimentale et théorique) et la spectroscopie. De plus en plus concernée par la préparation de polymères et de matériaux macromoléculaires organiques utiles au quotidien, cette discipline se préoccupe aussi de caractérisations analytiques et de mise en évidence de propriétés à l'état solide. Dans le domaine de l'énergie, la chimie organique est aussi très présente, à travers les cellules photovoltaïques à base de molécules purement organiques par exemple.

Notre approche de la chimie organique cherche à aider le lecteur à appréhender la plupart de ces aspects. Plutôt qu'un austère parcours d'apprentissage par cœur de « recettes » plus ou moins simplistes, nous proposons dans cet ouvrage une démarche logique, basée sur les grands mécanismes réactionnels, et nécessitant très peu de connaissances préalables. Les fonctions classiques sont ensuite abordées progressivement et les applications principales de la discipline traitées en fin d'ouvrage. Le cours est traité sous forme de fiches regroupées en chapitres thématiques. Leur succession suit une progression didactique allant de l'exposé des notions de base aux applications. La présentation de l'ouvrage est adaptée aux méthodes actuelles de lecture et aide les étudiants à acquérir une autonomie croissante : présentation simple, lecture rapide, nombreux schémas, QCM corrigés pour s'auto-évaluer, exercices d'application corrigés, bonus web accessibles sur le site [www.dunod.com](http://www.dunod.com).

L'ouvrage s'adresse aux étudiants en Licences (L1, L2, L3) de Sciences de la Matière ou de Sciences de la Vie, à ceux abordant les études de santé (parcours santé PASS et licence accès santé L.AS), aux élèves des classes préparatoires et des grandes écoles, ainsi qu'aux candidats aux concours de l'enseignement.

Cette troisième édition correspond à un toilettage de la seconde dont il reprend bien sûr l'esprit et le modèle. Nous avons essentiellement corrigé la plupart des inévitables coquilles des premières éditions, renouvelé certains Focus pour traiter de sujets plus en rapport avec l'actualité récente, complété certaines fiches, remplacé quelques exercices. Nous avons aussi souhaité compléter, préciser ou homogénéiser certains points. Les contenus web sur [dunod.com](http://dunod.com) ont également été remis à jour. Enfin, une liste d'acronymes est fournie en fin d'ouvrage afin d'aider le lecteur à se familiariser avec les sigles ou abréviations courantes en chimie organique. Cette nouvelle édition vous offre donc un support encore plus fiable et attractif pour apprendre et apprécier l'essentiel de la chimie organique du premier cycle universitaire et ses équivalents.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier très sincèrement les personnes suivantes pour leurs relectures et conseils tout au long de la rédaction de cet ouvrage :

- Valérie Alezra, maître de conférences, Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (ICMMO) ;
- Federico Cisnetti, maître de conférences, Institut de chimie de Clermont-Ferrand II ;
- Laurent Fontaine, professeur, Institut des molécules et des matériaux du Mans ;
- Domingo Gomez-Pardo, Maître de conférences, École supérieure de chimie et de physique industrielles de la ville de Paris (ESPCI Paris) ;
- Laurence Grimaud, chargée de recherche, ENS Paris ;
- Arnaud Haudrechy, professeur, Institut de chimie moléculaire de Reims ;
- Julien Lalande, professeur agrégé de chimie en classes préparatoires au lycée Condorcet, Paris ;
- Clotilde Massal, professeur de chimie en classes préparatoires, Pau ;
- Florence Mongin, professeur, Institut des sciences chimiques de Rennes ;
- Olivier Parisel, directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), Paris VI ;
- Olivier Piva, professeur, Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires (ICBMS), Université Claude Bernard, Lyon I ;
- Marius Régliez, directeur de recherche, Institut des sciences moléculaires de Marseille (ISM2) ;
- Olivier Riant, professeur, Université catholique de Louvain, Belgique ;
- Jean Rodriguez, professeur, Institut des sciences moléculaires de Marseille (ISM2) ;
- Giang Vo-Thanh, professeur, Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (ICMMO).

Une mention spéciale pour notre collègue et ami le docteur Alain Sevin (Paris), qui a été également un relecteur attentif mais surtout celui sans qui cette aventure de longue haleine n'aurait jamais commencé. La gestion et la réalisation de l'ouvrage ont été encadrées par l'équipe éditoriale de Dunod, à savoir Mmes Laetitia Herin, Eléna Chryssos et Astrid de Roquemaurel que nous tenons à remercier sincèrement pour leur aimable assistance et leurs conseils permanents.

Nous sommes enfin reconnaissants envers Isabelle Dez et Cécile Perrio (Caen), Anne Imberty (Grenoble), Jean-Paul Renaud (Strasbourg) et Bernard Silvi (Paris) pour tous les documents qu'ils nous ont gracieusement confiés afin d'illustrer ce volume.

## Chapitre 1

# De l'atome aux molécules



### Objectifs

La chimie organique, qui vise à faire réagir entre elles des molécules carbonées pour conduire à de nouveaux composés, requiert un ensemble de connaissances préalables appelées « fondamentaux », nécessaires à la compréhension des différentes réactions mises en jeu ainsi qu'à leur mécanisme. Il importe entre autres de savoir où se localisent les électrons, particules d'une part constitutives des atomes et donc des molécules, et d'autre part responsables de la réactivité. Ainsi, après avoir rappelé la structure de l'atome, ce chapitre récapitule quelques notions de base telles que la formation et les différents types de liaisons que peuvent présenter des molécules, les divers modes de représentation de ces dernières, et enfin les principaux déplacements possibles des électrons le long de ces structures moléculaires. La dernière fiche du chapitre énumère les conséquences liées à ces délocalisations au travers de plusieurs exemples de réactivités.

# L'atome

L'atome (du grec *atomos*/insécable) est le plus petit constituant électriquement neutre de la matière.

## 1. La structure de l'atome et son identification

Un modèle préliminaire, assimilé au modèle planétaire (modèle de Rutherford), décrit l'atome comme étant constitué d'un noyau central chargé positivement, autour duquel gravite un nuage électronique chargé négativement. Bien que désormais obsolète, cette représentation a permis de définir le vocabulaire et les caractéristiques de l'atome.

Un atome est identifié par :

- un symbole Y ;
- un nombre de masse A, correspondant au nombre total de nucléons (neutrons + protons) dans le noyau ;
- un numéro atomique Z, correspondant au nombre de protons dans le noyau. Du fait de la neutralité de l'atome, Z définit aussi le nombre d'électrons.

<p><b>Noyau</b> : neutrons + protons = nucléons          masse <math>m = 1,66 \cdot 10^{-27}</math> kg          charge électrique <math>q = +e = + 1,602 \cdot 10^{-19}</math> C          rayon <math>r = 10^{-15}</math> m</p>		<p><b>Nuage électronique</b> : électrons          masse <math>m = 9,1 \cdot 10^{-31}</math> kg          charge électrique <math>q = -e = -1,602 \cdot 10^{-19}</math> C          rayon <math>r = 2-3 \cdot 10^{-10}</math> m</p>	<p><b>Atome Y</b></p>	<p><math>\begin{matrix} A &amp; Y \\ Z &amp; \end{matrix}</math></p> <p><b>Nombre de masse A</b> = nombre de nucléons</p> <p><b>Numéro atomique Z</b> = nombre de protons = nombre d'électrons (car atome neutre)</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

L'atome peut perdre ou gagner des électrons : on a alors affaire à un ion. Par ailleurs, plusieurs atomes peuvent avoir le même nombre de protons (même Z), mais un nombre de neutrons différent : ils sont alors appelés isotopes. L'ensemble des atomes et des ions de même Z définit un élément chimique. Les éléments chimiques connus à ce jour sont regroupés dans un tableau appelé « tableau périodique » ou « table de Mendeleïev ». On connaît 118 éléments chimiques pour 1 500 types d'atomes, dont 300 sont naturels. Pour un élément donné, les pourcentages atomiques des isotopes sont appelés « abondances isotopiques » et la masse atomique considérée pour cet élément est la moyenne pondérée des masses atomiques des isotopes.

Fiche 2

### Exemple

#### Les principaux isotopes de l'élément « carbone »

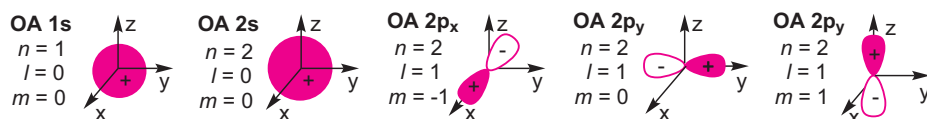
$^{12}\text{C}$  (98,9 %),  $^{13}\text{C}$  (1,1 %),  $^{11}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  (radioactifs) : masse atomique moyenne 12,011 g

## 2. La configuration électronique des atomes

Les chimistes s'intéressent plus particulièrement aux électrons des atomes, car ce sont eux qui régissent la réactivité chimique. Un modèle plus approprié que celui de Rutherford est le modèle orbitalaire, ou quantique. Dans ce modèle, les électrons sont décrits à l'aide d'une série de fonctions d'onde appelées **orbitales atomiques** (OA). À partir de ces orbitales peut être calculée la probabilité de présence d'un électron donné dans une portion de l'espace. Selon leur niveau d'énergie, ces orbitales se répartissent

dans des couches et des sous-couches caractérisées par les trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  (nombres entiers).

- **$n$ , nombre quantique principal ( $> 0$ )** : précise la couche électronique (anciennement identifiée par les lettres K, L, M, etc.) à laquelle appartient l'orbitale. Il définit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau. Pour les atomes jusqu'à  $Z = 20$ , la couche correspondant au nombre  $n$  le plus élevé est appelée couche périphérique (par exemple  $n = 2$  pour le carbone, l'oxygène et l'azote). Au delà, il faut aussi considérer la couche  $n-1$  en cours de remplissage.
- **$l$ , nombre quantique azimutal (ou secondaire)  $0 \leq l \leq n-1$**  : définit une sous-couche électronique. À chaque valeur de  $l$  correspond une lettre (s si  $l = 0$ , p si  $l = 1$ , d si  $l = 2$ , f si  $l = 3$ ) présageant de la forme des OAs (s = sphère, p = haltère) dans cette sous-couche.
- **$m$ , nombre quantique magnétique  $-l \leq m \leq +l$**  : indique les  $(2l + 1)$  directions privilégiées dans l'espace pour les OAs. Ainsi, si  $l = 1$  (orbitale p), trois directions notées  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  sont possibles.



Les électrons qui occupent une OA donnée sont eux-mêmes caractérisés par un quatrième nombre quantique  $s$ , nombre quantique de spin, qui représente le mouvement de l'électron. Ce nombre peut prendre les deux valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$  (notées respectivement  $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) qui traduisent les deux sens possibles de rotation de l'électron sur lui-même. Deux électrons de même spin sont dits parallèles tandis que deux électrons de spins opposés sont dits « antiparallèles » ou appariés.

### 3. Les règles de remplissage des couches électroniques

Les électrons se répartissent sur les couches et sous-couches électroniques selon les règles suivantes :

- **principe de l'énergie minimale (Klechkowski)** : les électrons se répartissent par sous-couches électroniques d'énergie croissante. L'ordre de remplissage commence comme suit : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p
- **principe de Pauli** : une OA ne peut contenir que deux électrons de spins opposés ;
- **règle de Hund** : à l'état fondamental de l'atome, les électrons se répartissent sur le maximum d'OA dans une sous-couche d'énergie donnée avant de s'apparier.

Élément	Z	Configuration électronique	Nombre d'électrons dans les OA				
			1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
H	1	1s <sup>1</sup>	1				
C	6	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2	2	1	1	
N	7	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2	2	1	1	1
O	8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2	2	2	1	1
F	9	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2	2	2	2	1



Les électrons de la couche périphérique d'un atome sont appelés électrons de valence. Ce sont ces électrons qui sont mis en jeu dans les liaisons chimiques.



Fiche 1

Les éléments chimiques les plus fréquemment rencontrés en chimie organique sont indiqués ci-dessous en couleur. Plusieurs atomes peuvent s'associer entre eux grâce à leurs électrons périphériques (ou électrons de valence) en établissant des liaisons chimiques, et conduire ainsi à des molécules.

Tableau  
périodique

www



Éléments fréquemment rencontrés en chimie organique	H								He
	Li			B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K							Br	Kr
								I	Xe
Nombre d'électrons périphériques	1	2		3	4	5	6	7	8
Nombre de doublets non liants					0	1	2	3	
Nombre de liaisons covalentes (si molécule neutre)					4	3	2	1	

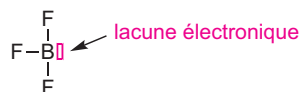
## 1. La règle de l'octet

Les atomes se lient entre eux car le composé qui en résulte sera plus stable que les atomes séparés.



Lors de la formation d'une liaison, un atome de numéro atomique  $Z > 4$ , tend à acquérir huit électrons sur sa couche périphérique, « un octet », configuration électronique particulièrement stable du gaz rare le plus proche (néon =  $_{10}\text{Ne}$  pour  $_{6}\text{C}$ ,  $_{7}\text{N}$ ,  $_{8}\text{O}$ ,  $_{9}\text{F}$ ). En tête du tableau périodique, l'hydrogène ( $Z = 1$ ) et le lithium ( $Z = 3$ ) n'auront que deux électrons (« duet ») dans leur configuration électronique la plus stable (celle de l'hélium).

- **Exceptions à la règle de l'octet.** Certains atomes ne possèdent pas assez d'électrons pour s'entourer d'un octet électronique. Ainsi, le bore ( $2s^2, 2p^1$ ) ne peut engager que trois liaisons (comme dans  $\text{BF}_3$  par exemple) et présente une déficience électronique représentée par une case vacante à la place d'une quatrième liaison. D'autres atomes (phosphore, soufre, iode...) peuvent s'entourer de plus de huit électrons. Ainsi, dans  $\text{PCl}_5$  le phosphore est entouré de cinq paires d'électrons, il est dit « hypervalent ».



## 2. Les liaisons chimiques

- **La liaison ionique.** Les métaux alcalins (Li, Na, K) perdent facilement leur seul électron périphérique s pour former un cation et acquérir la configuration du gaz rare le plus proche. Pour la même raison (règle de l'octet), les halogènes (F, Cl, Br, I) captent naturellement un électron. Ainsi les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Br}^-$  s'associent par interaction coulombienne pour former une « liaison ionique ».

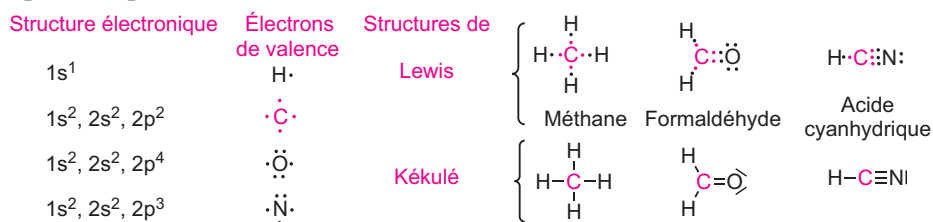


- **La liaison covalente.** Pour satisfaire la règle de l'octet, la plupart des atomes partagent avec un autre atome leurs électrons de valence. Ainsi deux atomes mettent chacun en commun un électron de leur couche externe (valence) afin de former un doublet d'électrons liant les deux éléments. Le partage d'une paire d'électrons, appelé doublet liant, conduit à une liaison simple. Le partage de deux ou trois paires d'électrons entre deux atomes voisins définit la liaison double et la liaison triple, respectivement.
- **La liaison covalente de coordination (anciennement appelée liaison dative).** Lorsqu'une liaison se forme entre deux atomes et que les deux électrons proviennent du même partenaire, la liaison est dite covalente de coordination.



### 3. Les représentations de Lewis et de Kékulé

- **Les structures de Lewis.** La chimie organique étudie la formation de liaisons chimiques entre atomes, c'est-à-dire les déplacements des électrons périphériques. Ceci rend indispensable de connaître la position des électrons au début et en fin d'une réaction. L'écriture des structures dites de Lewis permet de représenter la localisation des électrons : les électrons de valence d'un atome sont représentés par un seul point et les électrons non partagés (doublets non liants) par deux points (••).
- **Les structures de Kékulé.** Si les structures de Lewis donnent un bilan de l'utilisation des électrons de valence, les structures de Kékulé sont plus simples à figurer : les deux électrons d'une liaison covalente sont représentés par un trait (-). Les électrons d'un doublet non liant (dnl) sont notés d'un trait simple à côté de l'atome (toutefois souvent omis pour simplifier l'écriture).



### 4. Les énergies de liaison

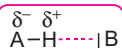
La formation de la liaison dégagera de l'énergie appelée « énergie de liaison ». À l'inverse, sa rupture nécessitera un apport énergétique, l'« énergie de dissociation ». Ainsi, au cours de la réaction  $\text{C} + 4 \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$ , 1644  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  d'énergie sont dégagés (à 0 K, état gazeux). La formation de la liaison C-H est associée à une énergie de liaison de 411  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et il faut apporter une énergie de 411  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour rompre la liaison C-H. Sur la fiche 210 sont données les énergies des liaisons le plus souvent rencontrées en chimie organique. Quelques observations générales sont déduites de ces énergies :

- plus les liaisons sont courtes, plus l'énergie de liaison est élevée ;
- les liaisons sont de plus faible énergie en descendant dans la classification périodique, ainsi la liaison C-S (255  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est plus faible que la liaison C-O (355–380  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;
- les doubles liaisons sont à la fois plus courtes et plus fortes que les simples liaisons (mais pas deux fois plus fortes).

 Fiche 210

# La liaison hydrogène

La liaison hydrogène, notée « liaison H », correspond à une interaction dipôle-dipôle qui peut s'établir lorsqu'un atome d'hydrogène (H) lié à un atome fortement électronégatif (A) approche un autre atome électronégatif (B) porteur d'un doublet électronique non liant disponible (c'est-à-dire non engagé dans un autre processus tel que la mésomérie).



avec A : atome très électronégatif (F, O, N, Cl... mais pas C)  
avec B : atome possédant un doublet non liant disponible (O, N...)

De nombreux composés peuvent ainsi établir des liaisons H entre eux : les alcools ROH, les amines primaires ou secondaires (RNH<sub>2</sub>, RR'NH), l'ammoniac NH<sub>3</sub>, les acides carboxyliques, les amides, l'acide fluorhydrique HF. Les liaisons H sont aussi essentielles pour la vie : elles sont responsables de l'appariement des bases azotées de l'ADN.

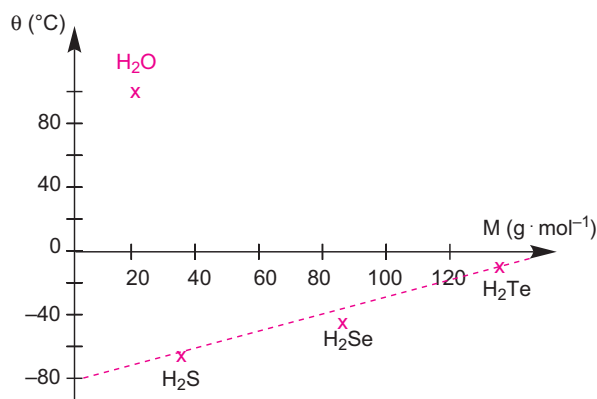
Fiche 179

Fiche 5

La liaison H n'est pas d'origine purement électrostatique. En effet, les distances observées entre H et B impliquent aussi un recouvrement d'orbitales.

## 1. Une manifestation expérimentale des liaisons hydrogène

Lorsqu'il y a possibilité d'établir des liaisons H entre molécules de même type, certains paramètres physico-chimiques sont fortement modifiés. Ainsi, par exemple, la présence de liaisons H peut conférer à un composé une température d'ébullition relativement élevée comme montré dans la figure ci-dessous qui rapporte les points d'ébullition des dérivés hydrogénés des chalcogènes (O, S, Se et Te). La température d'ébullition de l'eau (100 °C) présente un écart au modèle linéaire qui prédit, par extrapolation, une valeur de -80 °C. Cette différence est attribuée à l'énergie de cohésion résultant des liaisons H formées entre les atomes H d'une molécule d'eau et l'oxygène O d'une autre molécule d'eau (HO-H ...OH<sub>2</sub>). Les atomes S, Se et Te, situés dans la même colonne que l'atome O, sont trop peu électronégatifs pour donner lieu à des liaisons H intenses contrairement à l'oxygène.



L'existence de liaisons H augmente la longueur de la liaison covalente A-H et diminue son énergie de liaison, phénomène observable en spectroscopie infrarouge.

Enfin, la solubilité sera fortement influencée par la présence de liaisons H.

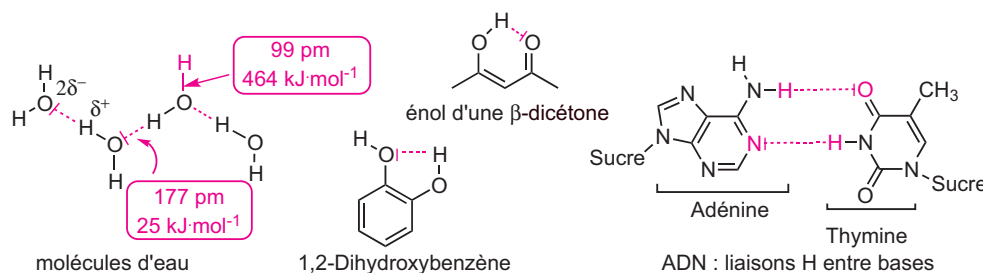
Fiche 43

## 2. Les caractéristiques de la liaison H

• **L'énergie de liaison.** La liaison H est une interaction de « faible énergie », contrairement aux liaisons ioniques et covalentes dites de « forte énergie », l'ordre de grandeur se situant entre 10 et 30 kJ·mol<sup>-1</sup>. Le tableau ci-dessous compare la liaison H aux principales interactions moléculaires rencontrées en chimie organique.

Type de liaisons			Énergie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Longueur de liaison (pm)	Conséquences sur...
Ionique	Intra	Forte	700 – 4 000	$r_{\text{ion}} \sim 10 - 200$	La réactivité chimique des molécules
Covalente			100 – 1 000	$r_{\text{cov}} \sim 100 - 200$	
Hydrogène	Inter	Faible	10 – 30	$l_{\text{H}} \sim 150 - 300$	$T$ et $\Delta_r H$ des changements d'état, la solubilité
De Van der Waals			1 – 10	$r_{\text{VDW}} \sim 300 - 500$	

• **La direction des liaisons.** Les trois atomes A, H et B sont généralement alignés, la force attractive de la liaison H étant d'autant plus élevée que la force de répulsion entre A et B est minimisée. Il en résulte des réseaux de liaisons H ayant une architecture optimisée.



Des liaisons H non linéaires se rencontrent dans les espèces chimiques pouvant établir une liaison H intramoléculaire. On parle alors de **chélation** (ex. : les énols des β-dicétones, l'*o*-dihydroxybenzène).

• **Les modifications avec la température.** L'énergie des liaisons H est suffisamment faible pour qu'au-delà de 27 °C, les liaisons se rompent ou de nouvelles interactions se forment. Cette flexibilité permet en particulier la solubilité des espèces hydrophiles dans l'eau et une grande variété d'agencements possibles des molécules biologiques. En effet, les structures secondaires des protéines (hélice alpha, feuillet bêta), les hélices de l'ADN sont formées grâce à un agencement spécifique de liaisons H modulables.



La liaison H, intermoléculaire (10 – 30 kJ·mol<sup>-1</sup>, 150 à 300 pm), explique les valeurs de certaines constantes physiques ( $T_{\text{éb}}$ , solubilité...).



Fiche 3

Nombreuses sont les observations expérimentales qui traduisent l'existence d'interactions entre molécules (changements d'état, interactions protéine–substrat...). La liaison de Van der Waals caractérise une de ces « liaisons » intermoléculaires. De nature électrostatique et attractive, elle est de faible énergie. On la classe parmi les interactions faibles (énergies de dissociation  $< 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tout comme la liaison hydrogène.

### 1. Les trois types d'interactions de Van der Waals

- **L'interaction dipôle permanent–dipôle permanent (ou de Keesom).** Entre deux molécules polaires (identiques ou non) existent des forces électrostatiques qui orientent chaque molécule de façon à minimiser les répulsions et à optimiser les attractions électrostatiques (alignement et orientation parallèle des moments dipolaires).
- **L'interaction dipôle permanent–dipôle induit (ou de Debye).** À l'approche d'une molécule polaire, une molécule apolaire va subir l'influence de son champ électrique. Il se crée une polarisation induite. L'importance de l'interaction entre ces deux molécules dépend de la grandeur du moment dipolaire du dipôle permanent mais aussi de la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule apolaire. La polarisabilité d'une molécule  $\alpha$  est son aptitude à subir une déformation de sa densité électronique sous l'action d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}_{\text{ext}}$  créé par une autre entité chimique ( $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}_{\text{ext}}$  avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide). Elle est d'autant plus élevée que les atomes ont des numéros atomiques élevés car leurs électrons de valence sont plus diffus (moins retenus par le noyau à cause de l'écrantage provenant des autres électrons entre le noyau et la couche de valence).
- **L'interaction dipôle instantané–dipôle instantané (ou de London).** Conséquence du mouvement incessant des électrons dans une molécule, celle-ci présente à chaque instant un moment dipolaire instantané non nul (bien que sa moyenne soit nulle), moment qui peut polariser les molécules voisines. Dans le cas des molécules polaires, cet effet se superpose aux forces de Keesom et de Debye.

### 2. L'énergie totale d'interaction de Van der Waals

Les énergies potentielles des trois effets précédents s'additionnent. Le tableau ci-après illustre, pour quelques cas, la contribution de chaque type d'interaction à l'énergie d'association par les forces de Van der Waals. Ces énergies sont celles qu'il faudrait fournir pour séparer des atomes ou des molécules associés par l'une ou l'autre de ces forces si elle intervenait seule.

Globalement, l'effet Keesom est prédominant pour les molécules très polaires. Pour les molécules peu polaires ou apolaires, l'effet London devient plus important, l'effet Debye étant en général très faible.

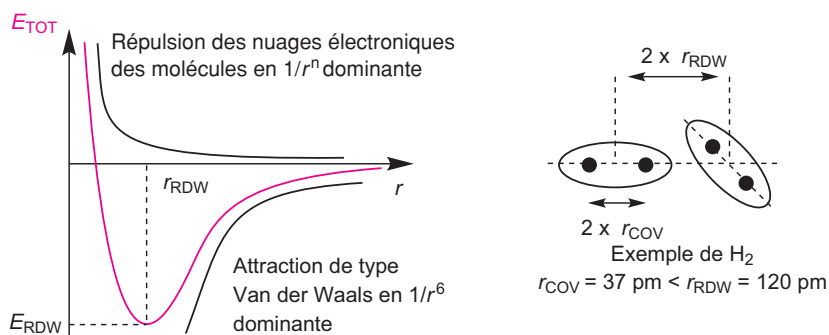
	$\mu$ (D, Debye)	M (g · mol <sup>-1</sup> )	Énergie d'interaction (kJ · mol <sup>-1</sup> )			
			Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	39,9	0	0	8,5	8,5
HCl	1,03	36,5	3,3	1,0	16,8	21,1
HI	0,38	127,9	0,02	0,1	25,8	25,9
H <sub>2</sub> O	1,85	18,0	36,3	1,9	9,0	47,2
CO	0,11	28,0	5,7 · 10 <sup>-4</sup>	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	12,9	12,9

(D'après J.A.A. Ketelaar, *Liaisons et propriétés chimiques*, Dunod, 1960)

À courte distance, il existe des interactions répulsives entre les nuages électroniques des molécules. Le rayon de Van der Waals ( $r_{VDW}$ ) est défini comme la distance à laquelle l'énergie totale d'interaction est minimale. Il s'agit d'une position stable d'équilibre des molécules entre elles. Le  $r_{VDW}$  est supérieur au rayon de covalence de l'élément (moitié de la distance entre deux noyaux atomiques identiques reliés par une liaison covalente).

$$300 \text{ pm} < r_{RDW} < 500 \text{ pm}$$

$$1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E_{RDW} < 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



### 3. Les manifestations expérimentales

Les changements d'état et la solubilité, résultats d'une modification des interactions entre molécules, sont directement liés aux forces de Van der Waals. Les constantes physiques telles que les températures ou les enthalpies molaires de changements d'état sont donc d'autant plus élevées que les interactions de Van der Waals sont intenses. Toutes choses égales par ailleurs, ces dernières sont plus importantes lorsque :

- la masse molaire d'une molécule augmente car sa polarisabilité augmente en conséquence (nuage électronique plus diffus) ;
- la polarité d'une molécule augmente ;
- la gêne stérique est faible (la présence de ramifications par exemple défavorise le rapprochement des molécules et donc les interactions de Van der Waals).



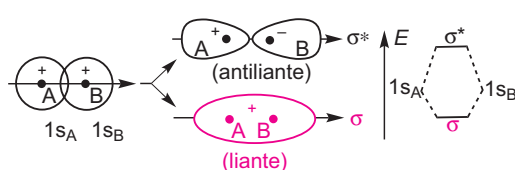
La liaison de Van der Waals, intermoléculaire (1–10 kJ · mol<sup>-1</sup>, 300–500 pm), explique les valeurs de certaines constantes physiques (température et enthalpies de changement d'état).

Fiche 43

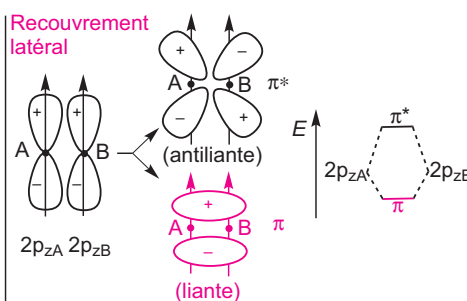
# L'hybridation

La liaison chimique peut être décrite par la théorie des orbitales moléculaires. Dans une liaison chimique, les orbitales atomiques de chaque électron vont « se mélanger » pour donner deux orbitales appelées « orbitales moléculaires » dans lesquelles les deux électrons sont délocalisés. L'une de ces orbitales a une énergie inférieure (plus stable) à celles des orbitales atomiques de départ, alors que l'autre a une énergie supérieure (moins stable). La première est dite « liante », la seconde « antiliante ». Pour qu'une molécule soit stable, le bilan énergétique doit être liant.

Recouvrement axial



Recouvrement latéral



Développée par Linus Pauling, l'hybridation des orbitales est une approche mathématique combinant les fonctions d'onde des orbitales s et p pour donner de nouvelles fonctions d'onde correspondant à de nouvelles orbitales appelées « orbitales atomiques hybrides ».

www



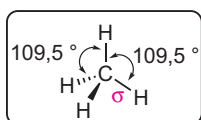
La théorie de l'hybridation des orbitales n'a aucune base expérimentale. C'est à partir de la géométrie des molécules qu'a été déterminée l'hybridation.

## 1. L'hybridation $sp^3$ (carbone tétragonal ou tétraédrique)

Le méthane a une structure tétraédrique où toutes les liaisons C–H sont équivalentes (angle H–C–H :  $109,5^\circ$ ). En combinant les fonctions d'onde de l'orbitale 2s et des trois orbitales 2p de l'atome de carbone, on obtient quatre orbitales hybrides  $sp^3$ . Ces orbitales possèdent les propriétés des orbitales s et p dans les proportions 1/3. Ces orbitales font, entre elles, des angles de  $109,5^\circ$ , en accord avec la géométrie tétraédrique de l'atome de carbone simplement lié à quatre substituants. Le recouvrement des orbitales 1s (de l'hydrogène ici) et  $sp^3$  forme une liaison sigma ( $\sigma$ ).

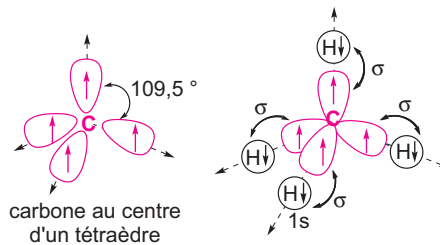
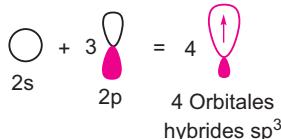
Fiche 7

Méthane



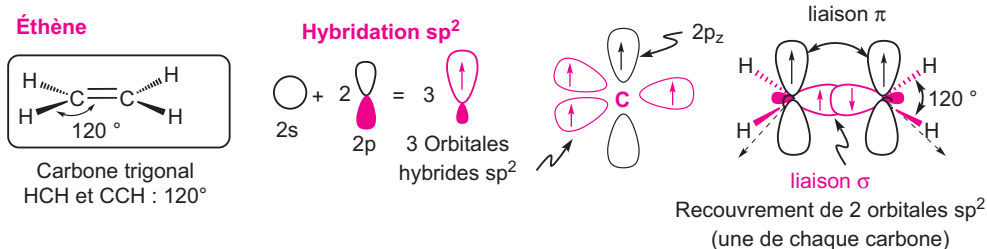
Carbone tétragonal  
HCH :  $109,5^\circ$

Hybridation  $sp^3$



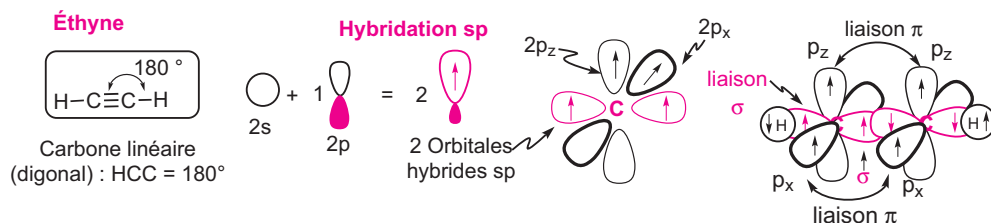
## 2. L'hybridation $sp^2$ (carbone trigonal plan)

Les six atomes de l'éthylène, nom commun de l'éthène, sont coplanaires. Pour chaque atome de carbone, l'orbitale  $2s$ , mathématiquement combinée (ou hybridée) avec deux des orbitales  $2p$ , conduit à trois orbitales  $sp^2$  (avec un électron dans chacune). La troisième orbitale  $2p$  (contenant l'électron résiduel) demeure non hybridée. Les trois orbitales  $sp^2$  d'un carbone sont équivalentes et pointent vers les sommets d'un triangle régulier (angles de  $120^\circ$ ). L'orbitale non hybridée  $p$  est perpendiculaire au plan formé par ce triangle. Une liaison sigma C–C est formée par le recouvrement axial d'une orbitale  $sp^2$  d'un des atomes de carbone avec une orbitale  $sp^2$  de l'autre atome de carbone. Les liaisons C–H (également  $\sigma$ ) proviennent du recouvrement des autres orbitales  $sp^2$  des atomes de carbone avec les orbitales  $s$  de l'hydrogène (non dessinée sur le schéma). Enfin, un recouvrement latéral des deux orbitales  $p$  non hybridées (une sur chaque C) forme la liaison  $\pi$ . Lorsque la molécule est à l'état fondamental, les électrons  $\pi$  sont situés au-dessus et en-dessous du plan du réseau des liaisons  $\sigma$ . La liaison  $\pi$  empêche la libre rotation autour de l'axe carbone-carbone.



## 3. L'hybridation $sp$ (carbone digonal ou linéaire)

L'acétylène, nom trivial désignant l'éthyne, est une molécule linéaire dont les angles de liaisons H–C–C sont de  $180^\circ$ . Comme précédemment, l'hybridation des orbitales peut rendre compte de cette structure. Ici, pour chaque atome de carbone, l'orbitale  $2s$  est hybridée avec une seule des trois orbitales  $2p$  pour donner deux orbitales hybrides  $sp$  et laissant deux orbitales  $p$  non hybridées. Deux orbitales  $sp$  provenant chacune d'un atome de carbone se recouvrent pour donner une liaison sigma C–C. Les deux autres orbitales  $sp$  restantes de chaque atome de carbone se combinent avec une orbitale  $s$  de l'hydrogène formant les liaisons sigma C–H. Les orbitales  $p$  résiduelles de chacun des carbones se recouvrent latéralement pour donner deux liaisons  $\pi$ , perpendiculaires l'une à l'autre et à la ligne définie par les hybrides. La triple liaison (six électrons) consiste donc en une liaison  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  disposées de façon linéaire.



# L'écriture des molécules

Les chimistes organiciens utilisent différentes représentations des molécules selon les besoins : écriture d'équations chimiques associées aux réactions, description de mécanismes réactionnels, classification dans une base de données.

## 1. La molécule

Une molécule est un édifice polyatomique neutre dont on peut distinguer les catégories, suivantes :

- les molécules polyatomiques homonucléaires (un seul type d'atomes  $H_2, N_2, O_2, \dots$ ) et hétéronucléaires (deux ou plusieurs types d'atomes  $HF, HCl, CH_4, CH_3OH, \dots$ ) ;
- les molécules marquées, qui comportent un ou plusieurs isotopes ;
- les zwitterions, molécules neutres intégrant des charges négatives et positives éloignées qui se compensent ;
- les ylures, molécules possédant une charge négative et une charge positive sur deux atomes adjacents qui se compensent.

Fiche 1

Fiche 2



Certains édifices polyatomiques sont ioniques (chargés positivement = cations, ou négativement = anions). Lorsque la charge est portée par un atome de carbone, l'ion est alors nommé carbocation ou carbanion.

Les composés organiques peuvent être classés comme étant :

- acycliques (sans cycle, on dit aussi linéaire), carbocycliques (cycles ne comportant que des atomes de carbone) ou hétérocycliques (cycle constitué d'un à plusieurs hétéroatomes, c'est-à-dire des atomes autres que le carbone et l'hydrogène) ;
- saturés (présence uniquement de liaisons simples) ou insaturés (présence de doubles ou triples liaisons) ;
- aromatiques ou non aromatiques (on dit aussi aliphatiques) ;
- fonctionnels (présence de fonctions telles qu'alcool, amine, cétone...), la fonction déterminant les propriétés générales du composé.

Fiches  
22, 24

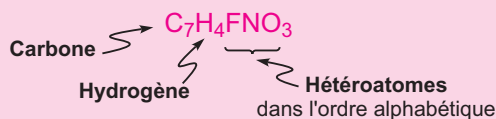
## 2. La formule brute

La formule brute d'une molécule apporte uniquement une information sur le nombre et le type d'atomes qui la constituent. Elle ne renseigne ni sur l'agencement des atomes dans l'espace, ni sur la nature des liaisons chimiques. Une formule brute peut correspondre à plusieurs molécules différentes appelées isomères.

Fiche 13



### Écriture d'une formule brute





### 3. Les différentes représentations

- **La formule développée plane.** Cette écriture fait apparaître tous les atomes et toutes les liaisons formant la molécule considérée (structures de Kékulé). Elle apporte un complément d'informations par rapport à la formule brute puisqu'elle indique l'ordre d'arrangement des atomes qui constituent la molécule. Elle ne tient pas compte de la géométrie des atomes.
- **La formule semi-développée.** Elle ne fait apparaître que les liaisons entre les atomes de carbone et les atomes autres que l'atome d'hydrogène. Les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées. Les insaturations sont précisées. Les doublets non-liants (dnl) peuvent être ou ne pas être représentés.
- **La formule développée topologique.** Dans cette représentation, les chaînes carbonées sont représentées par des traits obliques disposés en zigzag (angles de 120°) dont chaque extrémité correspond à un atome de carbone. Les atomes d'hydrogène sont omis, exceptés ceux liés à un hétéroatome, voire à un atome carbone de fonction (telle que CHO pour aldéhyde). Les liaisons impliquant des hétéroatomes ainsi que les liaisons multiples sont représentées.

#### Formules

Brutes	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
Développées planes						
	2-Méthylpropane	Éthylamine	Diméthyléther	Bromoéthène	Acétonitrile	Nitrométhane
Semi-développées						
Développées topologiques						

Ces représentations sont également utilisées dans le cas des molécules cycliques ou hétérocycliques (c'est-à-dire comportant un ou plusieurs hétéroatome(s) dans le cycle).

#### Formules

Brutes	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Développées planes					
	Cyclopropane	Cyclobutanol	Cyclopentène	1,2-Dibromo cyclohexane	Oxyde d'éthylène
Développées topologiques					

# La géométrie des molécules

La théorie dite « VSEPR » (*Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*) est une méthode permettant de prédire l'arrangement des atomes d'une molécule dans l'espace. Connue sous le nom de « théorie de Gillespie » (1957), elle stipule que toutes les paires d'électrons liants et non liants de la couche de valence se repoussent les unes les autres. La géométrie de la molécule sera celle pour laquelle les répulsions seront minimales, les doublets électroniques étant les plus éloignés possibles.

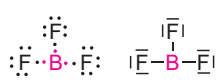
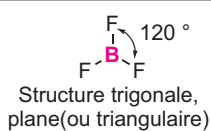
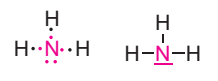
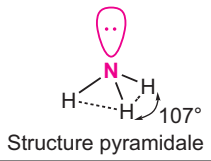
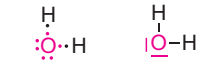
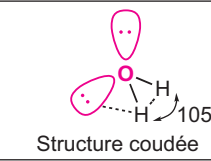
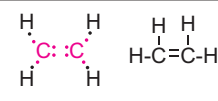
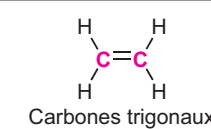
## 1. Exemples de géométrie déterminée par la théorie VSEPR

La détermination de la position des atomes autour d'un atome central (noté A) implique :

- de déterminer le nombre  $m$  d'atomes X liés de façon covalente à A, que cette liaison soit simple ou multiple ;
- de déterminer le nombre  $n$  de doublets non-liants E (paires d'électrons de l'atome central A qui ne sont pas impliquées dans les liaisons).

On aboutit ainsi à une formule du type  $AX_mE_n$  qui permet de définir la géométrie autour de A.

Dans le cas du trifluorure de bore  $BF_3$ , ne comportant pas de doublet non liant, les fluors seront les plus éloignés les uns des autres lorsque les angles  $F-B-F$  seront de  $120^\circ$  (structure plane). Dans le cas de l'ammoniac  $NH_3$  et de l'eau  $H_2O$ , la structure minimisant les interactions impose que l'atome central soit au centre d'un tétraèdre. En considérant uniquement les liaisons covalentes,  $NH_3$  et  $H_2O$  auront respectivement des structures pyramidale et coudée.

	Atome central	Nombre d'atomes X	Nombre de doublets non-liants	Molécule du type		
$BF_3$		B	3	0	$AX_3$	
$NH_3$		N	3	1	$AX_3E$	
$H_2O$		O	2	2	$AX_2E_2$	
$C_2H_4$		C	3	0	$AX_3$ pour chaque C	

## 2. Cas général

Pour quelques molécules de type  $AX_mE_n$  (A atome central possédant n doublets non liants et m atomes X voisins), la géométrie sera celle indiquée dans le tableau suivant.

m + n	m	n	$AX_mE_n$	Géométrie	Représentation	Angle X-A-X	Exemples
1	1	0	AX	linéaire	A-X	-	HCl
2	2	0	$AX_2$	linéaire	X-A-X	180°	HCN, CO <sub>2</sub>
3	3	0	$AX_3$	trigonale plane		120°	BF <sub>3</sub> , HCHO
3	2	1	$AX_2E$	coudée		< 120°	SO <sub>2</sub>
4	4	0	$AX_4$	tétraédrique		109°	CH <sub>4</sub> , POCl <sub>3</sub>
4	3	1	$AX_3E$	pyramidale		107°	NH <sub>3</sub> , PBr <sub>3</sub>
4	2	2	$AX_2E_2$	coudée		105°	H <sub>2</sub> O
5	5	0	$AX_5$	bipyramide trigonale		90° et 120°	PCl <sub>5</sub>
5	4	1	$AX_4E$	bascule		90° et 120°	SF <sub>4</sub>
5	3	2	$AX_3E_2$	structure en T		90°	ClF <sub>3</sub>
5	2	3	$AX_2E_3$	linéaire		180°	XeF <sub>2</sub>
6	6	0	$AX_6$	octaédrique		90°	SF <sub>6</sub>

Pour une même valeur de (n + m), ce tableau indique que l'augmentation de n entraîne une diminution de l'angle X-A-X, conséquence de la répulsion électronique entre les doublets non-liants et liants.



Si la théorie VSEPR permet de prévoir de façon satisfaisante la géométrie de molécules simples, pour lesquelles le choix d'un atome central est aisé, elle demeure insuffisante pour des composés plus complexes. Ainsi, tous les atomes de la molécule d'éthylène (H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) sont situés dans un même plan ce qui n'est pas prévu par ce modèle.

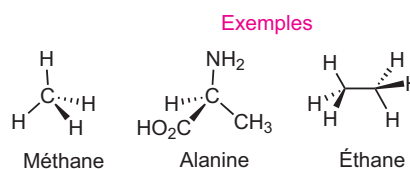
Fiches 6, 13,  
14, 16

La formule développée plane ne permet pas de visualiser les molécules dans l'espace. Or, la majorité d'entre elles occupe un espace à trois dimensions et les positions relatives des substituants dans cet espace peuvent être différentes (cas des stéréoisomères).

## 1. La représentation en perspective (représentation de Cram)

La représentation de Cram de l'atome de carbone tétraédrique place deux substituants dans le plan (liaisons notées en traits pleins), les deux autres étant respectivement en avant et en arrière du plan de la feuille (voir ci-dessous les conventions d'écriture). Cette représentation n'est utilisable que pour un nombre restreint d'atomes de carbone.

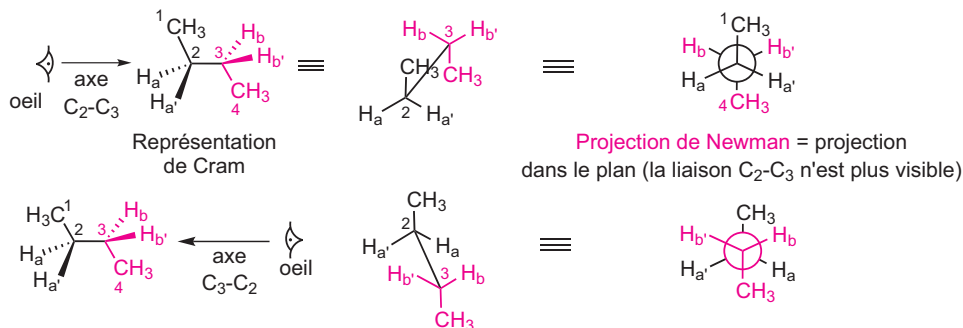
Convention	
—	liaison située dans le plan
.....	liaison orientée en arrière du plan
—	liaison orientée en avant du plan
~~~~~	liaison dont l'orientation n'est pas définie



## 2. La projection de Newman

La projection de Newman est obtenue :

- en dessinant d'abord la molécule en perspective (représentation de Cram, voir ci-dessus), la chaîne carbonée la plus longue étant de préférence dans le plan ;
- en plaçant l'œil dans l'axe de la liaison carbone-carbone que l'on veut projeter (C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> ou C<sup>3</sup>-C<sup>2</sup>) ;
- en tournant la molécule de 90° ;
- en projetant sur un plan les substituants du carbone 2 (le premier rencontré par l'œil placé à gauche de la molécule) puis ceux du carbone 3 (placé derrière le carbone 2).



## 3. La représentation de Fischer

La représentation de Fischer est utilisée principalement pour représenter les acides aminés et les sucres, structures comportant plusieurs atomes de carbones asymétriques (c'est-à-dire substitués par quatre atomes ou groupes d'atomes différents). La chaîne carbonée la plus longue est disposée verticalement, le groupement le plus oxydé étant placé en haut.

Fiches 18,  
169, 174