

# CHIMIE ORGANIQUE

## EXERCICES ET MÉTHODES

Licence • PACES • CAPES

*Sous la direction de* **Jacques Maddaluno**

Directeur de recherche au CNRS (université de Rouen)

■ **Véronique Bellosta**

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

■ **Isabelle Chataigner**

Professeur à l'université de Rouen

■ **François Couty**

Professeur à l'université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

■ **Anne Harrison-Marchand**

Maître de conférences à l'IUT de Rouen

■ **Marie-Claire Lasne**

Professeur retraitée de l'université de Caen-Normandie

■ **Chrystel Lopin-Bon**

Maître de conférences à l'université d'Orléans

■ **Jacques Rouden**

Professeur à l'ENSICAEN

DUNOD

Tout le catalogue sur  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)



### Illustration de couverture

© digitalstock – Fotolia.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, 2017

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-076594-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° 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.

# Table des matières

|                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Avant-propos</i>                                                      | 5          |
| <b>1 Atomes et molécules : structure, représentation et nomenclature</b> | <b>9</b>   |
| QCM .....                                                                | 23         |
| Vrai ou faux ? .....                                                     | 33         |
| Exercices .....                                                          | 41         |
| Aperçu du chapitre : Atomes et molécules .....                           | 55         |
| <b>2 Les acteurs de la réaction</b>                                      | <b>57</b>  |
| QCM .....                                                                | 66         |
| Vrai ou faux .....                                                       | 75         |
| Exercices .....                                                          | 80         |
| Aperçu du chapitre : Les acteurs de la réaction .....                    | 87         |
| <b>3 Comprendre la réaction</b>                                          | <b>89</b>  |
| QCM .....                                                                | 94         |
| Vrai ou faux .....                                                       | 103        |
| Exercices .....                                                          | 108        |
| Aperçu du chapitre : Comprendre la réaction .....                        | 112        |
| <b>4 Les grands mécanismes</b>                                           | <b>113</b> |
| QCM .....                                                                | 123        |
| Vrai ou faux .....                                                       | 131        |
| Exercices .....                                                          | 140        |
| Schéma de synthèse : Les principaux mécanismes .....                     | 144        |
| <b>5 Les hydrocarbures</b>                                               | <b>145</b> |
| QCM .....                                                                | 154        |
| Vrai ou faux .....                                                       | 165        |
| Exercices .....                                                          | 167        |
| Aperçu du chapitre : Les hydrocarbures .....                             | 177        |
| <b>6 Le benzène et ses dérivés</b>                                       | <b>179</b> |
| QCM .....                                                                | 185        |
| Vrai ou faux .....                                                       | 191        |
| Exercices .....                                                          | 195        |
| Aperçu du chapitre : Le benzène et dérivés .....                         | 200        |
| <b>7 Les fonctions monovalentes</b>                                      | <b>201</b> |
| QCM .....                                                                | 213        |
| Vrai ou faux .....                                                       | 224        |
| Exercices .....                                                          | 229        |
| Aperçu du chapitre : Les fonctions monovalentes .....                    | 236        |

|           |                                                       |            |
|-----------|-------------------------------------------------------|------------|
| <b>8</b>  | <b>Les fonctions divalentes, aldéhydes et cétones</b> | <b>237</b> |
|           | QCM .....                                             | 248        |
|           | Vrai ou faux .....                                    | 255        |
|           | Exercices .....                                       | 259        |
|           | Aperçu du chapitre : Les fonctions divalentes .....   | 272        |
| <b>9</b>  | <b>Les fonctions trivalentes</b>                      | <b>273</b> |
|           | QCM .....                                             | 284        |
|           | Vrai ou faux .....                                    | 291        |
|           | Exercices .....                                       | 294        |
|           | Aperçu du chapitre : Les fonctions trivalentes .....  | 308        |
| <b>10</b> | <b>Les biomolécules</b>                               | <b>309</b> |
|           | QCM .....                                             | 315        |
|           | Vrai ou faux .....                                    | 321        |
|           | Exercices .....                                       | 325        |
|           | Aperçu du chapitre : Les biomolécules .....           | 343        |
|           | <b>Annexes</b>                                        | <b>345</b> |
|           | <b>Index</b>                                          | <b>349</b> |

# Avant-propos

Cet ouvrage « Exercices et Méthodes » vient compléter les deux précédents, rédigés par un collectif d'auteurs très similaire et parus dans la même collection chez le même éditeur (*Chimie Organique : Tout le cours en fiches*, 2<sup>e</sup> édition – 2016 et *Mémo visuel de chimie organique* – 2015). Chaque fiche de ce nouveau livre est centrée sur un point précis de chimie organique et propose aux étudiants de Licence, PACES... dans une approche simple et très compacte, un bref rappel de cours pour comprendre et mémoriser l'essentiel de ce qu'ils doivent savoir. De nombreux QCM, Vrai/Faux, et exercices, de difficulté progressive, sont ensuite proposés ; ils constituent un entraînement vraiment efficace. Les corrigés qui suivent sont détaillés et commentés afin de compléter les connaissances de base rappelées dans les fiches.

Les auteurs tiennent à remercier très sincèrement l'équipe éditoriale de Dunod, à savoir Mmes Lætitia Herin et Clémence Mocquet ainsi que M. Adrien Benoît, pour la gestion et la réalisation de cet ouvrage. Leur assistance et leurs conseils permanents ont été appréciés tout au long de l'écriture de ce livre. L'aide affable de Mme Marie Perez (CNRS) lors de l'organisation de la plupart des réunions de travail lui vaut également tous nos remerciements.

## Atomes et molécules : structure, représentation et nomenclature

1

**Atome** : noyau • électron • numéro atomique • configuration électronique • électrons périphériques • électrons de valence • classification périodique

**Molécule** : liaison chimique • octet • diète • doublet liant • doublet non liant • électro-négativité • Lewis • ténacité • liaison électronique • formule brute • formule développée plane • formule semi-développée • formule développée topologique • géométrie VSEPR • hybridation C-atom • Newman • Fischer

**Isomérie** : isomère de constitution • Newman • Fischer • conformation

**Configuration** : règles CIP • stéréodésignation • Z/E • cis/trans • R/S • stéréogène

**Asymétrie** : chiralité • énantiomère • diastéréoisomère

**Nomenclature** : règles IUPAC • hydrocarbure • alcane • alcène • alcynes • aromatique • benzène • amine • alcool • éther • halogénure • imine • aldéhyde • cétone • céti • nitrile • amide • acide carboxylique • ester • anhydride • acide.

Si l'on comparait la synthèse organique à un jeu de construction, les molécules en seraient les briques. Or, il faut nécessairement connaître et maîtriser la teneur, la composition, la forme, les caractéristiques des pièces élémentaires à assembler. Aussi, l'objectif de ce chapitre vise à **scruter les molécules** en sachant :

- identifier les atomes qui les constituent ;
- comprendre la forme des liaisons chimiques liant ces atomes ;
- respecter les géométries ;
- distinguer chaque isomère ;
- reconnaître et identifier les fonctions présentes et à l'origine des réactions ;
- les nommer suivant un référentiel international (IUPAC).

C'est fort de ces acquis que le chimiste organicien devient prêt, tel un architecte, à conceptualiser des édifices moléculaires.

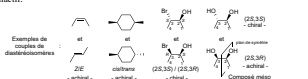
## Des rappels de cours sous forme de fiches

Deux molécules images dans un miroir et non superposables sont chirales et forment un couple d'énantiomères (stéréoisomères de configuration). Les configurations absolues des centres stéréogènes de deux énantiomères sont inversées. Un mélange d'énantiomères enrichi en un énantiomère est caractérisé par son excès énantiomérique (ee). Un mélange d'énantiomères en proportions égales (50/50) est un mélange racémique : son pouvoir rotatoire est nul.

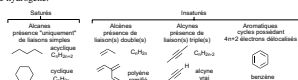
Des diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images dans un miroir plan. Ils peuvent être chiraux ou non, posséder ou non des centres stéréogènes.

- Diastéréoisomérisme *Z/E* et *cis/trans* : cas des doubles liaisons et des composés cycliques, respectivement.
- Diastéréoisomérisme due à la présence de plusieurs centres stéréogènes : pris deux à deux, les diastéréoisomères doivent avoir au moins un centre stéréogène identique et au moins un différent.

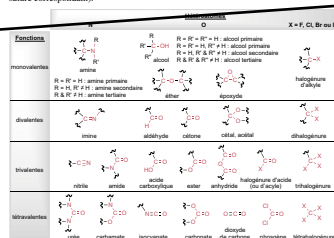
Un composé *méso* possède des éléments de chiralité mais il est rendu **achiral** du fait de la présence d'un élément de symétrie tel qu'un plan. Un composé *méso* est optiquement inactif.



Sont appelés **hydrocarbures** les composés ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène.



Une molécule organique contenant un hétéroatome (atome différent de C et H) est qualifiée de **composé fonctionnel**. Les fonctions chimiques sont classées par **valence** (nombre d'atomes d'hydrogènes qu'il faudrait substituer aux hétéroatomes pour atteindre l'alcane saturé correspondant).



## Notes

QCA

xx?

| Train |
**es**

## Atomes et molécules

# cet ouvrage ?

Des questions Vrai/Faux

Des aperçus de chapitre récapitulant les notions abordées

Des QCM pour s'auto-évaluer

**Aperçu du chapitre : Les principaux mécanismes**

Le groupe fonctionnel principal en jeu est indiqué

**Substitutions nucléophiles (alcools-dérivés halogénés)**

**Substitutions électrophiles (aromatiques)**

**Additions électrophiles et aprotaires (alcènes-alcynes)**

**Additions nucléophiles (dérivés carbonylés)**

**Éliminations (alcools-dérivés halogénés)**

144

**Entraînement**

**Vrai ou faux ?**

- La configuration électronique de l'atome de carbone à l'état fondamental est :  $1s^2 2s^2 2p^2$ .
- Une liaison ionique met en jeu des espèces chargées.
- Dans une liaison covalente multiple, un atome partage plusieurs électrons avec un même second atome.
- Pour obéir à la règle de l'octet, les atomes de carbone, azote, oxygène.

Vrai Faux

1. 2. 3. 4.

**Entraînement**

**QCM**

Cochez la ou les cases correspondant à une affirmation exacte.

- L'ordre de remplissage des couches et sous-couches électroniques de l'atome à l'état fondamental est :
  - a. 1s 4f 2s 3s 3p 6s 4d 2p 4s 5d 4p 5s 4d 5p.
  - b. 1s 2s 2p 3s 3p 4s 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d.
  - c. 1s 2s 3s 4s 5s 6s 2p 3p 4p 5p 3d 4d 5d 4f.
  - d. 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 6s.
- L'atome d'azote ( $Z = 7$ ) compte :
  - a. 2 électrons de valence.
  - b. 3 électrons de valence.
  - c. 5 électrons de valence.
  - d. 7 électrons de valence.
- L'atome d'oxygène ( $Z = 8$ ) est entouré de :
  - a. 2 électrons non appariés sur sa couche périphérique.
  - b. 4 électrons non appariés sur sa couche périphérique.
  - c. 6 électrons non appariés sur sa couche périphérique.
  - d. 8 électrons non appariés sur sa couche périphérique.
- Les halogènes (Fluor :  $Z = 9$ , Chlore :  $Z = 17$ , Brome :  $Z = 35$ , Iode :  $Z = 53$ ) comportent :
  - a. 1 doublet non liant sur leur couche périphérique.
  - b. 2 doublets non liants sur leur couche périphérique.
  - c. 3 doublets non liants sur leur couche périphérique.
  - d. 4 doublets non liants sur leur couche périphérique.
- Dans le méthanolate de lithium ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Li}^+$ ), la liaison  $\text{O-Li}$  est plutôt :
  - a. covalente.
  - b. ionique.
  - c. dative.
  - d. covalente de coordination.
- Un atome de carbone entouré de deux liaisons simples et une liaison double est :
  - a. monovalent.
  - b. divalent.
  - c. trivalent.
  - d. tétravalent.

1. Atomes et molécules

23

Des exercices pour s'entraîner

**Entraînement**

**Exercices**

- Écrire la configuration électronique à l'état fondamental des atomes de potassium ( $19\text{K}$ ), d'aluminium ( $13\text{Al}$ ) et d'iode ( $53\text{I}$ ).
- Le Kevlar est un matériau très résistant. Il est composé de chaînes polyamides (l'une d'elles est représentée ci-dessous) reliées entre elles par des liaisons H. Représenter les liaisons H entre deux chaînes polyamide.
- L'acide 2-hydroxybenzoïque (acide salicylique) est moins soluble dans l'eau que les acides 3-hydroxybenzoïque et 4-hydroxybenzoïque. Expliquer cette observation.
- Relier les représentations moléculaires du Tiofuran (antidiarrhéique) ci-dessous à leur formule correspondante.
- Écrire pour chaque molécule ci-dessous la formule brute correspondante.

Formule brute :  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

Formule développée plane

Formule semi-développée

Formule développée topologique

1. Atomes et molécules

41

Toutes les réponses commentées avec des conseils méthodologiques

**Réponses**

- Les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes de potassium ( $19\text{K}$ ), d'aluminium ( $13\text{Al}$ ) et d'iode ( $53\text{I}$ ) sont (Fiche 1) :  
 $19\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$   
 $13\text{Al} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$   
 $53\text{I} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 4p^6 5s^2 5p^5$
- Les liaisons H s'établissent entre l'atome d'oxygène du C=O de la fonction amide et l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote. L'enchaînement  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{NH}$  étant linéaire, la représentation est la suivante (Fiche 5) :
- Les acides 3- et 4-hydroxybenzoïques peuvent se lier par des liaisons H (Fiche 5) avec un atome OH. Dans le cas de l'acide 2-hydroxybenzoïque, deux des atomes d'oxygène de cet isomère ne sont pas libres pour se lier à l'eau car ils sont impliqués dans une liaison hydrogène intramoléculaire pour effet de réduire sa solubilité dans ce solvant.
- Fiche 6.

Formule brute :  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

Formule développée plane

Formule semi-développée

Formule développée topologique

1. Atomes et molécules

46



# Atomes et molécules : structure, représentation et nomenclature

1

## MOTS-CLÉS

**Atome** : noyau ■ électron ■ numéro atomique ■ configuration électronique ■ électrons périphériques ■ électrons de valence ■ classification périodique

**Molécule** : liaison chimique ■ octet ■ duet ■ doublet liant ■ doublet non liant ■ électronégativité ■ Lewis ■ Kekulé ■ lacune électronique ■ formule brute ■ formule développée plane ■ formule semi-développée ■ formule développée topologique ■ géométrie VSEPR ■ hybridation ■ Cram ■ Newman ■ Fischer

**Isomérie** : isomère de constitution ■ stéréoisomère ■ conformation ■ configuration ■ règles CIP ■ stéréodescripteur ■ *Z/E* ■ *cis/trans* ■ *R/S* ■ stéréogène ■ asymétrique ■ chiralité ■ énantiomère ■ diastéréoisomère

**Nomenclature** : règles IUPAC ■ hydrocarbure ■ alcane ■ alcène ■ alcyne ■ aromatique ■ benzène ■ amine ■ alcool ■ éther ■ halogénure ■ imine ■ aldéhyde ■ cétone ■ cétal ■ nitrile ■ amide ■ acide carboxylique ■ ester ■ anhydride ■ acyle

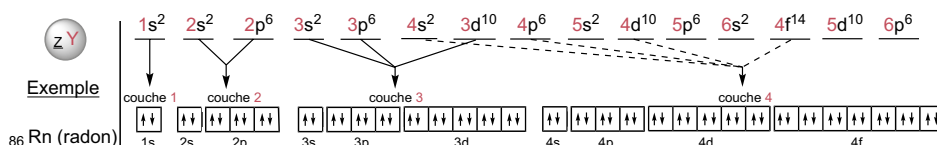
Si l'on comparait la synthèse organique à un jeu de construction, les molécules en seraient les briques. Or, bâtir nécessite de connaître et maîtriser la teneur, la composition, la forme, les caractéristiques des pièces élémentaires à assembler. Aussi, **l'objectif de ce chapitre vise à scruter les molécules** en sachant :

- identifier les atomes qui les constituent ;
- appréhender la force des liaisons chimiques liant ces atomes ;
- respecter les géométries ;
- distinguer chaque isomère ;
- reconnaître et identifier les fonctions présentes et à l'origine des réactions ;
- les nommer suivant un référentiel international (IUPAC).

C'est fort de ces acquis, que le chimiste organicien devient prêt, tel un architecte, à conceptualiser des édifices moléculaires.

## Structure de l'atome

L'atome, plus petit constituant électriquement neutre de la matière, est identifié par un symbole **Y** et est constitué d'un noyau chargé positivement (formé de nucléons = neutrons + protons), autour duquel gravite un nuage électronique chargé négativement. Les électrons, dont le nombre est défini par **Z** = numéro atomique, sont répartis en s'appariant dans des orbitales atomiques (OA), elles-mêmes distribuées sur des couches (1, 2, 3) et des sous-couches (s, p, d, f) électroniques. L'exemple du radon ci-après montre l'ordre de remplissage des premières OA. Cet ordre définit la **configuration électronique** des atomes à l'état fondamental.



Les électrons les plus éloignés du noyau sont appelés **électrons périphériques** ou **électrons de valence**. Ce sont ces électrons qui sont mis en jeu dans la formation des liaisons chimiques, et donc des molécules.

## Les atomes de la chimie organique

Les atomes les plus fréquemment rencontrés en chimie organique, et le nombre d'électrons périphériques (ou de valence) qui les entourent, sont indiqués dans le tableau de classification périodique restreint ci-contre.

|                                                    |                  |                  |                  |                  |                 |                 |                  |                  |
|----------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
|                                                    | <sup>1</sup> H   |                  |                  |                  |                 |                 | <sup>2</sup> He  |                  |
|                                                    | <sup>3</sup> Li  |                  | <sup>5</sup> B   | <sup>6</sup> C   | <sup>7</sup> N  | <sup>8</sup> O  | <sup>9</sup> F   | <sup>10</sup> Ne |
|                                                    | <sup>11</sup> Na | <sup>12</sup> Mg | <sup>13</sup> Al | <sup>14</sup> Si | <sup>15</sup> P | <sup>16</sup> S | <sup>17</sup> Cl | <sup>18</sup> Ar |
|                                                    | <sup>19</sup> K  |                  |                  |                  |                 |                 | <sup>35</sup> Br | <sup>36</sup> Kr |
|                                                    |                  |                  |                  |                  |                 |                 | <sup>53</sup> I  | <sup>54</sup> Xe |
|                                                    |                  |                  |                  |                  |                 |                 |                  | gaz rares        |
|                                                    |                  |                  |                  |                  |                 |                 |                  | (2) 8            |
| Nombre d'électrons périphériques (ou de valence) ➡ |                  |                  |                  |                  |                 |                 |                  |                  |
|                                                    |                  | 1                | 2                | 3                | 4               | 5               | 6                | 7                |

## Pourquoi les atomes se lient

Les atomes se lient entre eux car le composé résultant, appelé **molécule**, est plus stable. Le lien, appelé **liaison chimique**, s'établit en deux étapes.

**1.** Les atomes passent d'abord d'un état fondamental à un état excité en se rapprochant (ce changement peut modifier la distribution des électrons dans les sous-couches : cf. cas de l'atome de carbone).

2. Chaque atome va ensuite chercher à acquérir huit électrons – **un octet** – sur sa couche périphérique, configuration électronique stable du gaz rare le plus proche (Néon =  $_{10}\text{Ne}$  pour  $_{6}\text{C}$ ,  $_{7}\text{N}$ ,  $_{8}\text{O}$  et  $_{9}\text{F}$ ).

| Atome                                             | carbone                                                                                                 | azote                                                                                                   | oxygène                                                                                                 | halogènes                                                                                               |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Configuration électronique à l'état fondamental : | $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$ | $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$ | $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$ | $ns^2 \uparrow\downarrow$ $np_x \uparrow\downarrow$ $np_y \uparrow\downarrow$ $np_z \uparrow\downarrow$ |
| Configuration électronique à l'état excité :      | $2s^1 \uparrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$           | $2s^1 \uparrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$           | $2s^1 \uparrow$ $2p_x \uparrow\downarrow$ $2p_y \uparrow\downarrow$ $2p_z \uparrow\downarrow$           | $ns^1 \uparrow$ $np_x \uparrow\downarrow$ $np_y \uparrow\downarrow$ $np_z \uparrow\downarrow$           |
| Structure de Lewis :                              | $\cdot\dot{\text{C}}\cdot$                                                                              | $\cdot\dot{\text{N}}\cdot$                                                                              | $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$                                                                             | $\cdot\ddot{\text{X}}\cdot$                                                                             |
| Demande électronique pour atteindre l'octet :     | 4 électrons                                                                                             | 3 électrons                                                                                             | 2 électrons                                                                                             | 1 électron                                                                                              |
| Valence des atomes :                              | tétraivalent                                                                                            | trivalent                                                                                               | divalent                                                                                                | monovalent                                                                                              |

Les atomes d'hydrogène ( $_{1}\text{H}$ ) et de lithium ( $_{3}\text{Li}$ ) ne s'entourent que de deux électrons formant ainsi un **duet** (gaz rare le plus proche =  $_{2}\text{He}$ ). Ils sont monovalents.

## Fiche 4

# Les liaisons de forte énergie

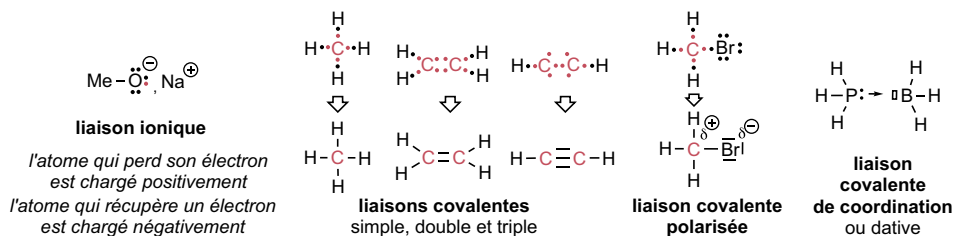
## La liaison ionique

Dans la liaison ionique, l'un des atomes acquiert la structure du gaz rare le plus proche en « donnant » ses électrons périphériques. Ceux-ci sont récupérés par l'autre atome de la liaison qui atteint alors lui aussi une couche externe complète. Il en résulte un couple d'ions (anion, cation) en interaction. Les métaux alcalins (Li, Na et K) sont particulièrement disposés à établir ce type de liaison chimique.

## La liaison covalente

Dans la liaison covalente, pour atteindre l'octet, les atomes « partagent » des électrons de valence en les appariant, formant ainsi des **doublets liants** (autre nom pour la liaison chimique) d'électrons.

Une liaison covalente est **polarisée** lorsque les deux atomes liés présentent une forte différence d'électronégativité. L'atome le plus électronégatif, de densité électronique plus élevée, est marqué  $\delta^-$ . L'atome moins électronégatif est marqué  $\delta^+$ . Les symboles  $\delta^+$  et  $\delta^-$  définissent des charges partielles.



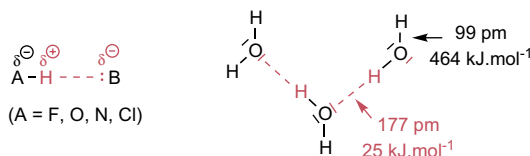
Le partage d'électrons peut avoir lieu entre un doublet non liant (dnl) d'un premier atome et une lacune électronique d'un second atome. On parle alors de **liaison covalente de coordination** (ou **liaison dative**).

## Les liaisons de faible énergie

Les liaisons de faible énergie sont responsables de l'état condensé de la matière. Elles résultent d'**interactions  $\delta^+/\delta^-$** , permanentes ou non, entre atomes ou molécules.

### La liaison hydrogène

La liaison hydrogène, notée **liaison H**, s'établit entre deux molécules dont l'une possède une liaison A-H polarisée (l'atome A étant très électronégatif par rapport à l'atome d'hydrogène) et l'autre, un atome B porteur d'un doublet non liant. La liaison hydrogène est directionnelle : les trois atomes A, H et B sont généralement alignés. Il en résulte des réseaux de liaisons H avec une architecture bien définie. L'énergie des liaisons H est de l'ordre de 10 à 30 kJ·mol<sup>-1</sup> et la cohésion résultante justifie les températures d'ébullition et de fusion plus élevées que celles attendues.



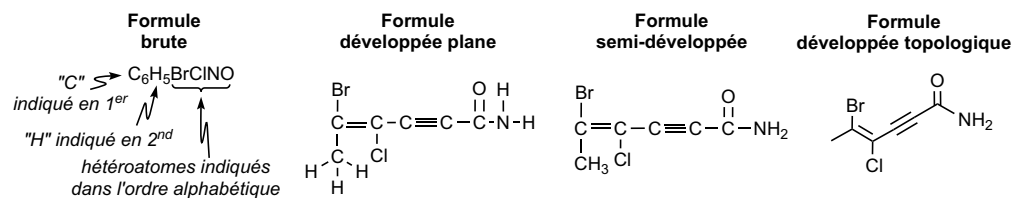
### La liaison de Van der Waals

La liaison de Van der Waals (1 à 10 kJ·mol<sup>-1</sup>) recouvre trois types d'interactions :

- entre dipôles permanents de molécules polaires (Keesom) ;
- entre un dipôle permanent de molécule polaire et un dipôle induit de molécule non polaire (Debye) ;
- entre molécules non polaires (London).

## L'écriture des molécules

Pour désigner une molécule organique, plusieurs écritures sont possibles selon l'information requise. Les doublets non liants (dnl) autour des hétéroatomes sont indiqués ou non.



## La géométrie des molécules

La géométrie des molécules est directement liée à celle des atomes qui les constituent et s'inscrit dans un espace à trois, deux ou une dimension(s) selon la nature des liaisons. Deux théories, VSEPR (*Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*) et l'hybridation des orbitales, visent à approcher les représentations les plus justes.

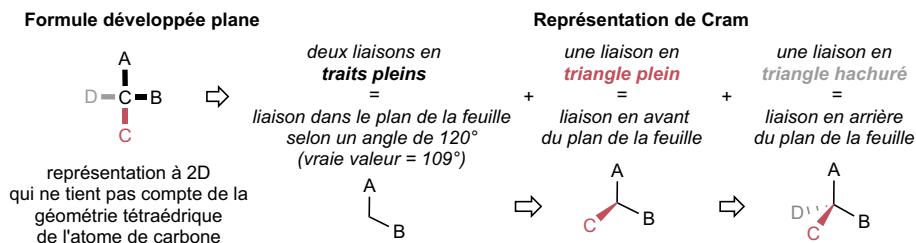
| Type de doublet entourant l'atome      | 4 liaisons simples                   | 3 liaisons simples + 1 dnl*   | 2 liaisons simples + 2 dnl* | présence d'une liaison double | présence d'une triple liaison |
|----------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Exemples                               |                                      |                               |                             |                               |                               |
| Espace occupé                          |                                      | 3D                            |                             | 2D                            | 1D                            |
| Géométrie inspirée de la théorie VSEPR | C : <b>tétraédronal tétraédrique</b> | N : <b>trigonal pyramidal</b> | O : <b>digonal coudé</b>    | C : <b>trigonal plan</b>      | C : <b>digonal linéaire</b>   |
| Hybridation des atomes                 |                                      | $sp^3$                        |                             | $sp^2$                        | $sp$                          |

\*dnl = doublet non liant

## Fiche 8

## La représentation de Cram

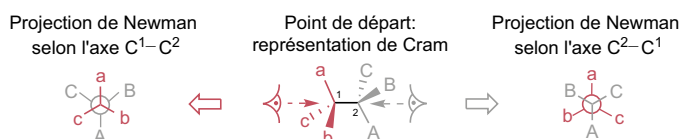
La représentation de Cram a été définie pour rendre compte de la géométrie 3D des molécules sur un support limité à seulement deux dimensions (feuille, tableau, etc.).



## Fiche 9

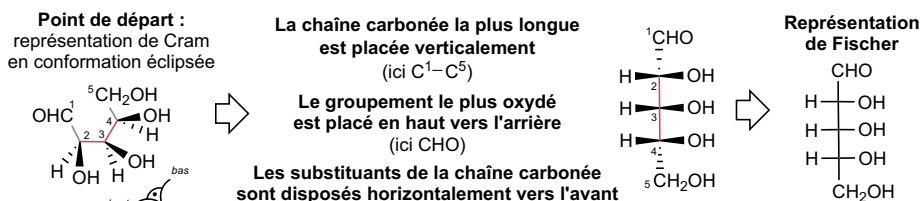
## La représentation de Newman

La représentation de Newman, qui est une projection, vise à mieux observer des proximités entre atomes et liaisons d'une zone précise d'une molécule, en général une liaison carbone-carbone (dans l'exemple ci-dessous, la liaison C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>). Elle a pour point de départ une représentation de Cram de la liaison examinée.



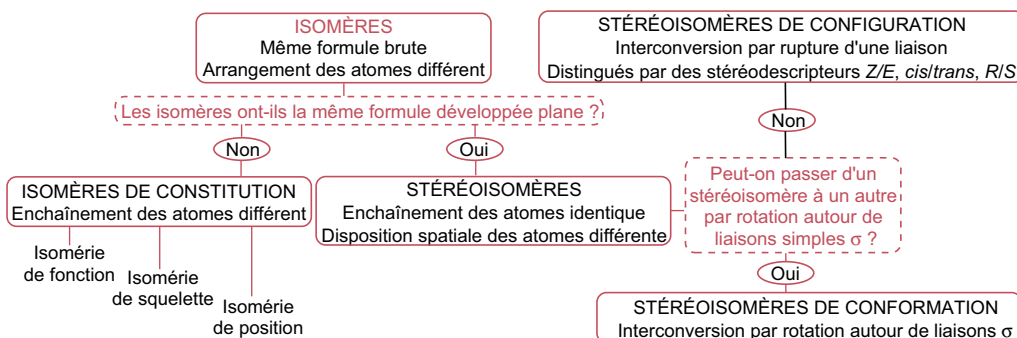
## La représentation de Fischer

La représentation de Fischer, qui est aussi une projection, est surtout utilisée pour représenter les acides aminés et les sucres. Elle utilise comme point de départ une représentation de Cram en conformation éclipsée.



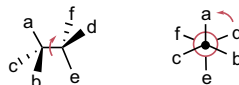
## Les différents types d'isomérisie

Deux **isomères** sont des composés de même formule brute mais qui diffèrent par l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres. Il existe deux grandes classes d'isomérisie : l'**isomérisie de constitution** et la **stéréoisomérisie**. Les stéréoisomères peuvent différer par leur conformation ou leur configuration (énantiomères, diastéréoisomères).

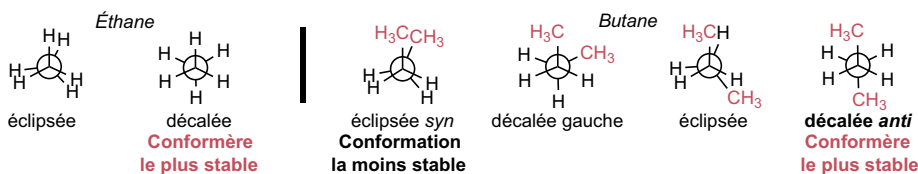


# Conformations de composés acycliques

Deux **stéréoisomères de conformation** diffèrent par une (ou des) rotation(s) autour de liaison(s) simple(s)  $\sigma$ . Le passage d'une conformation à une autre ne nécessite aucune rupture de liaison. Les conformations les plus stables sont celles minimisant les gênes stériques et sont appelées conformères (minimum d'énergie potentielle).

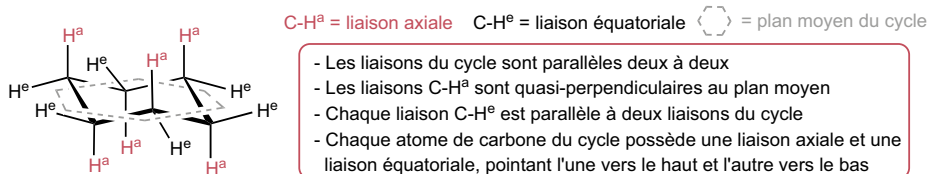


L'éthane possède deux conformations remarquables : éclipsée et décalée. Les conformations décalées (moins de gêne stérique) sont de plus basse énergie et sont appelées **conformères décalés**. Le butane possède quatre conformations remarquables.

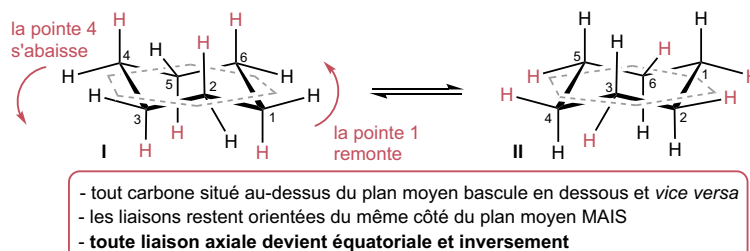


# Conformations du cyclohexane

Le cyclohexane  $C_6H_{12}$  adopte deux conformations caractéristiques : **chaise** et **bateau**. Le conformère chaise, présentant des contraintes stériques minimales, est le plus stable.



Équilibre conformationnel entre deux conformères chaises : le cyclohexane possède deux conformères chaise de même énergie et en équilibre à température ambiante.



Pour un cyclohexane substitué, la conformation chaise la plus stable est celle ayant un maximum de substituants en position équatoriale (les plus volumineux).

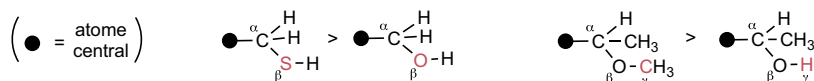
## Les règles de Cahn, Ingold et Prelog

Les règles séquentielles de Cahn, Ingold, Prelog (CIP) attribuent un ordre de priorité aux substituants portés par un même atome central.

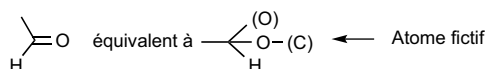
- Les substituants sont d'abord classés selon le numéro atomique  $Z$  de l'atome directement lié à l'atome central (rang 1 ou position  $\alpha$ ) : un atome de numéro atomique supérieur est prioritaire sur un atome de  $Z$  inférieur.



- Si les atomes en  $\alpha$  directement liés à l'atome central sont identiques, les atomes de rang suivant ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) sont comparés et classés (suivre le chemin prioritaire).



- Les liaisons doubles  $X=Y$  (ou triples  $X\equiv Y$ ) comptent pour deux (ou trois) liaisons simples avec  $X$  fictivement lié à deux (ou trois) atomes  $Y$  et réciproquement.



Les règles CIP sont utilisées pour définir les **stéréodescripteurs**. Ces derniers permettent de distinguer deux stéréoisomères de configuration (énantiomères, diastéréoisomères). Les stéréodescripteurs (*Z/E*, *cis/trans*, *R/S*) sont précisés devant le nom de chaque stéréoisomère.

## Stéréodescripteurs *Z/E* et *cis/trans*

Les stéréodescripteurs *Z/E* et *cis/trans* permettent de distinguer des stéréoisomères de configuration qui ne diffèrent que par la position relative des substituants par rapport à un plan (double liaison : *Z/E* ou cycle considéré comme plan : *cis/trans*).



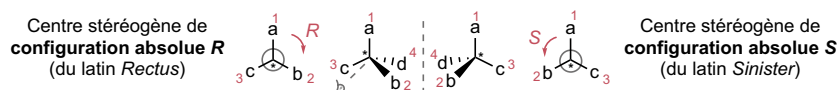
## Centre stéréogène

Un **centre stéréogène** (noté avec un astérisque\*) est un atome de géométrie tétraogonale tétraédrique substitué par quatre atomes ou groupes d'atomes distincts. Un doublet non liant peut aussi compter. Il possède deux dispositions spatiales différentes qui correspondent à des stéréoisomères de configuration. Une molécule comportant  $n$  centres stéréogènes présente  $2^n$  stéréoisomères de configuration, la présence de symétrie pouvant réduire ce nombre. Dans le cas de l'atome de carbone, on parle aussi de **carbone asymétrique**.

## Stérodéscripteurs *R/S*

Les stéréodéscripteurs *R/S* permettent d'indiquer la configuration absolue d'un centre stéréogène. Pour cela il faut :

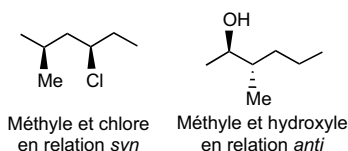
- classer les substituants liés au centre stéréogène selon les règles CIP :  $1 > 2 > 3 > 4$  ;
- projeter en Newman selon la liaison centre stéréogène → substituant de priorité 4 ;
- regarder le sens de lecture  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ .



## Fiche 18

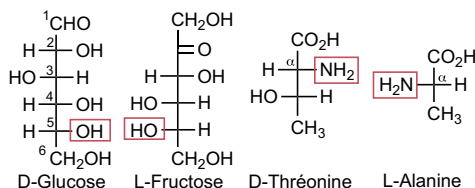
## Stérodéscripteurs *syn/anti* et *D/L*

Une chaîne carbonée peut présenter plusieurs centres stéréogènes. La nomenclature *syn/anti* décrit la relation entre deux substituants portés par des centres stéréogènes différents sur une chaîne carbonée acyclique représentée sous forme W (ou zigzag).



*syn* : les deux substituants sont du même côté du plan de la chaîne  
*anti* : les deux substituants sont de part et d'autre du plan de la chaîne

La nomenclature *D/L* est très utilisée en chimie des sucres et des  $\alpha$ -aminoacides. Elle permet de déterminer la configuration absolue d'un centre stéréogène précis de ces familles à partir de la projection de Fischer.



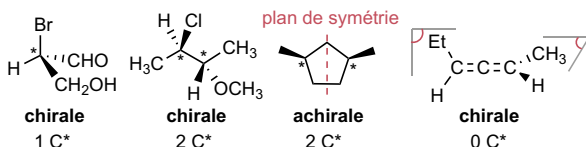
Sucres : regarder le OH sur le C\* le plus éloigné de C=O  
 - D = OH à droite  
 - L = OH à gauche

$\alpha$ -Aminoacides : regarder le NH<sub>2</sub> en  $\alpha$  de CO<sub>2</sub>H  
 - D = NH<sub>2</sub> à droite  
 - L = NH<sub>2</sub> à gauche

## Fiche 19

## Chiralité et activité optique

Une **molécule chirale** n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (image spéculaire). Elle ne possède pas d'éléments de symétrie.



- Une molécule possédant un et un seul C\* est chirale
- Une molécule possédant deux (ou plus) C\* est chirale ou achirale
- Une molécule ne possédant pas de C\* peut être chirale