

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la
Matière**
Département des Sciences de la Matière



Polycopié

Notes de cours et exercices

Matière : chimie générale et organique

Niveau : 1ère Année Sciences de la Nature et de la Vie

Réalisé par:

Dr. LAFIFI Ismahane

2020/2021

Polycopié :

Notes de cours et exercices

Matière : Chimie Générale et Organique

Niveau : 1^{ère} Année Sciences de la Nature et de la Vie

Présenté par :

LAFIFI ISMAHANE

Année universitaire 2020-2021

Préambule

Ce polycopié de cours et d'exercices corrigés de chimie générale et organique s'adresse principalement aux étudiants de la première année licence sciences de la Nature et de la vie. Son usage est évidemment possible pour les étudiants de sciences de la matière, génie chimique, pharmacie, etc.

J'espère que les étudiants y trouveront un bon support pédagogique qui soit à même de les initier aux bases fondamentales de l'organisation et la structure chimique de la matière. C'est un complément des autres matières car il sert à faciliter la compréhension au plan chimique des phénomènes biologiques.

Sommaire

Partie I: Chimie générale

Chapitre 1 : Généralité.....	1
1.1 Définition de l'atome.....	1
1.2 Caractéristiques de l'atome.....	1
1.3 Représentation de l'atome.....	1
1.3.1 La masse des atomes.....	2
1.3.2 La mole, le nombre d'Avogadro et l'unité de masse atomique :.....	2
1.4 Les isotopes.....	2
1.5 Exercices corrigés.....	3
Chapitre 2 : Radioactivité.....	6
2.1 La radioactivité.....	6
2.2 Lois de conservation ou loi de Soddy.....	7
2.3 Activité d'une source.....	8
2.4 Energie libérée par une réaction nucléaire.....	8
2.5 Exercices corrigés.....	9
Chapitre 3 : Configuration électronique des atomes.....	12
3.1 Principes régissant la structure électronique d'un atome :.....	12
3.1.1 Définition de la configuration électronique :.....	12
3.1.2 Les notations utilisées pour la configuration électronique.....	12
3.1.3 Règle de KLECHKOWSKI.....	13
3.1.4 Règles de remplissage des Orbites atomique.....	13
3.1.5 Règle de HUND.....	13
3.2 Exercices corrigés.....	14
Chapitre 4 : Classification périodique.....	19

4.1	Introduction	19
4.2	Règles de construction :	19
4.3	Evolution des propriétés physiques au sein du tableau périodique :	20
4.3.1	Le numéro atomique Z	20
4.3.2	Rayon atomique	20
4.3.3	Énergie d'ionisation	20
4.3.4	Affinité électronique	21
4.3.5	L'électronégativité	21
4.4	Exercices corrigés.....	22
Chapitre 5 : Liaison chimique.....		26
5.1	Introduction :	26
5.2	Représentation de la liaison chimique (représentation de Lewis) :	26
5.2.1	Règle du duet et de l'octet	26
5.3	Différent types de liaisons fortes peuvent unir deux noyaux :	27
5.3.1	Liaison covalente	27
5.3.2	Liaison ionique.....	27
5.3.3	Liaison métallique.....	27
5.4	Les liaisons chimiques faibles.....	28
5.4.1	La liaison hydrogène	28
5.4.2	La liaison de Van der Waals	28
5.5	Caractère ionique d'une liaison covalente.....	28
5.5.1	Moment dipolaire et polarité d'une liaison	29
5.5.2	Caractère ionique partiel (CI)	29
5.6	Géométrie des molécules :	30
5.6.1	Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie).....	30
5.6.2	Théorie de l'hybridation.....	31
5.7	Exercices corrigés.....	34

Partie II: Chimie organique

Chapitre 1 : Composés organiques, formules, fonctions, nomenclature composés organiques	37
1.1 Introduction générale.....	37
1.2 Formules des composés organiques	37
1.2.1 Formule brute.....	37
1.2.2 Formules développées et semi-développées	38
1.3 Fonctions, groupes fonctionnels.....	38
1.4 Nomenclature	38
1.5 Etude des fonctions organiques.....	38
1.5.1 Les hydrocarbures :.....	39
1.5.2 Halogénures, Dérivés halogènes :.....	40
1.5.3 Les composés polyfonctinnels	41
1.5.4 Composés polyfonctionnels hétérocycles :.....	42
1.6 Exercices corrigés.....	43
Chapitre 2 : Mécanismes réactionnels en chimie organique.....	45
2.1 Résonance et mésomérie	45
2.2 La conjugaison	46
2.2.1 Représentation projective ou convention de Cram :	47
2.2.2 Projection de Newman	47
2.2.3 Projection de Fisher :	48
2.3 Stéréoisomérie.....	48
2.3.1 La stéréoisomérie de configuration.....	49
2.3.2 La stéréoisomérie de conformation.....	50
2.4 Effets électroniques des molécules organiques	50
2.4.1 Effet inductif	50
2.4.2 Effet mésomère	51

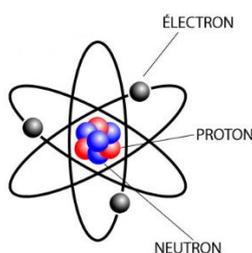
2.5	Substitution nucléophiles	52
2.5.1	Substitution nucléophile monomoléculaire (SN1).....	53
2.5.2	Substitution nucléophile bimoléculaire (SN2).....	53
2.6	Eliminations.....	53
2.6.1	Élimination unimoléculaire (E1).....	54
2.6.2	Élimination bimoléculaire (E2).....	55
2.7	Les réactions radicalaires	55
2.8	Réactions oxydation/réduction	56
2.9	Exercices corrigés.....	58

Partie I : Chimie générale

Chapitre 1: Généralité

1.1 Définition de l'atome

Un atome (du grec, atomos," que l'on ne peut diviser") est la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec une autre. Un atome est constitué d'un noyau composé de protons et de neutrons autour desquels gravitent des électrons.



1.2 Caractéristiques de l'atome

Le noyau, composé de deux sortes de particules appelées **nucléons** :

1- les neutrons : particules de charge électrique nulle $q_n = 0C$, et de masse égale à : $m_n = 1,674 \times 10^{-27} \text{ kg}$

2- les protons : particules de charge électrique positive égale à : $q_p = +e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, et de masse égale à : $m_p = 1,672 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Le noyau est donc chargé positivement. La masse du noyau, est égale à la somme des masses des protons et des neutrons, appelée nombre de masse.

Autour du noyau gravitent des électrons suivant des trajectoires bien définies, cela constitue le nuage électronique ; Les électrons possèdent une charge électrique négative égale à : $q_e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, Cette charge est identique à celle du proton en valeur absolue. La masse de l'électron est bien plus faible que celle des nucléons (1836 fois moindre) $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

Le noyau et le cortège électronique sont liés par l'interaction électromagnétique.

1.3 Représentation de l'atome

Le noyau d'un atome est composé de A nucléons : Z protons et $N = A - Z$ neutrons. La représentation symbolique du noyau d'un atome de l'élément X est A_ZX .

Lorsque, le nombre de proton est égale au nombre d'électron l'atome est dit neutre.

1.3.1 La masse des atomes

La masse d'un atome est la somme des masses de ses divers constituants.

$$M_{\text{atome}} = Z(m_{\text{proton}}) + N(m_{\text{neutron}}) + Z(m_{\text{électron}})$$

La masse des électrons est très faible par rapport à celle des neutrons ou des protons, nous pourrions donc la négliger. L'atome étant très petit on préfère utiliser la masse molaire atomique qui correspond bien sûr à la masse d'une mole d'atomes.

1.3.2 La mole, le nombre d'Avogadro et l'unité de masse atomique :

Pour réaliser une réaction chimique ou des analyses au laboratoire il faut toujours savoir la quantité de matière qu'on doit utiliser, donc on a besoin d'une manière pour compter les atomes à utiliser ou une unité de mesure pour déterminer la quantité de la matière.

Donc une unité de quantité de matière a été définie pour bien exprimer le nombre des atomes, des ions ou des molécules : la mole (mol), le mot latin qui signifie « un gros tas », Dont 1 mole présente le nombre d'atomes contenus dans 12 g de carbone-12.

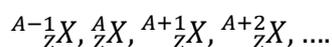
La mole contient toujours le même nombre de particules quelque soit les substances. L'atome est très petit de sorte que 12 g de carbone contiennent 6,023 10²³ atomes. Ce nombre est appelé le nombre d'Avogadro, qui nous aide à comparer les masses de plusieurs éléments chimiques.

L'unité de masse atomique : est utilisée dans la mesure des objets microscopiques est définie comme étant le douzième de la masse de l'atome de carbone.

$$1u = \frac{\text{la masse d'un atome de C}}{12} = \frac{1.992363 \cdot 10^{-26}}{12} = 1.6603 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

1.4 Les isotopes

Les nucléides d'un élément chimique particulier avec le même numéro atomique (Z) mais des nombres de neutrons différents s'appellent des isotopes.



Les éléments naturels sont, en majorité, constitués d'un mélange d'isotopes.

1.5 Exercices corrigés

Exercice 01 :

La quinine est un médicament de formule $C_xH_yO_zN_t$ utilisé contre le paludisme. Sa masse molaire vaut $M=324.0 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa composition centésimale massique est : C :74.07%, N :8.65% et O : 9.87%

Quelle est sa formule brute ?

Solution :

$$M_{\text{Quinine}} = M_C \times x + M_H \times y + M_O \times z + M_N \times t = 324 \text{ g/mol}$$

$$\frac{12 \cdot x}{M} = 74.07\% = 0.7407 \Rightarrow x = 20$$

$$\frac{14 \cdot t}{324} = 8.65\% = 0.865 \Rightarrow t = 2$$

$$\frac{16 \cdot z}{324} = 9.87\% = 0.987 \Rightarrow z = 2$$

$$M_{\text{Quinine}} = 12 \times 20 + M_H \times y + 16 \times 2 + 14 \times 2 = 324 \text{ g/mol}$$

$$a) \Rightarrow y = 24$$

Donc la formule brute de la quinine est : $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Exercice 02 :

Un échantillon de méthane CH_4 a une masse $m = 0,32 \text{ g}$. Combien y a-t-il de moles et de molécules de CH_4 et d'atomes de C et de H dans cet échantillon ?

$$M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solution :

$$\text{Nombre de mole de } CH_4 : n = m/M_{CH_4} = 0,32 / (12 + 4) = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{Nombre de molécules de } CH_4 = n \cdot N = (m/M_{CH_4}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

Nombre d'atomes de C = nombre de molécules de CH_4 :

$$1.n \cdot N = (m/M_{CH_4}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Nombre d'atomes de H = 4 nombre de molécules de CH_4 :

$$4.n \cdot N = 4 \cdot 0,12 \cdot 10^{23} = 0,48 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Exercice 03 :

L'élément silicium naturel Si ($Z=14$) est un mélange de trois isotopes stables : ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si . L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%. La masse molaire atomique du silicium naturel est de $28,085 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?
2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

Solution :

1. La masse d'un atome de silicium Si : $m = M_{\text{Si}} / N = (28,085 / N)$

La masse molaire du silicium est :

$$M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = (28,085 / N) \cdot N = 28,085 \text{ u.m.a.}$$

$M \approx 28 \implies$ L'isotope 28 est le plus abondant.

2. Appelons x l'abondance de l'isotope 29 et y celle de l'isotope 30.

Assimilons, fautes de données, masse atomique et nombre de masse pour les trois isotopes.

$$28,085 = 28 \cdot 0,9223 + 29x + 30y$$

$$2,2606 = 29x + 30y$$

$$\begin{cases} 2,2606 = 29x + 30y \\ 0,9223 + x + y = 1 \end{cases}$$

$$x = 0,0704 = 7,04\% \quad \text{et} \quad y = 0,0073 = 0,73\%$$

Exercice 04 :

On dissout complètement 1g de NaCl dans 90 ml d'eau d'eau dont la masse volumique est de $0,998 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. On obtient une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90 ml.

1. Quel est le pourcentage massique en NaCl de cette solution.
2. Quelle est la fraction molaire de NaCl de cette solution.
3. Quelle est la molalité de NaCl.
4. Quelle est la concentration molaire de NaCl. $M(\text{Na}) : 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) : 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution :

1-Le pourcentage massique en NaCl de cette solution :

$$\% \text{ NaCl} = m_{\text{NaCl}} / (m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \times 100$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \times 90 = 89,82 \text{ g}$$

$$\% \text{ NaCl} = 1 / (1 + 89,82) \times 100 = 1,1 \%$$

2-La fraction molaire de NaCl de cette solution :

$$\% \text{ NaCl (molaire)} = n_{\text{NaCl}} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \times 100$$

$$n_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}} = 1 / (23 + 35,5) = 0,017 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 89,82/18 = 4,99 \text{ mol}$$

$$\% \text{ NaCl (molaire)} = 0,017 / (0,017 + 4,99) \times 100 = 0,34\%$$

3-La molalité de NaCl :

$$C_m(\text{Molalité}) = n_{\text{NaCl}} / m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Molalité} = 0,017 / 89,82 \times 10^{-3} = 0,19 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$$

4- La concentration molaire de NaCl : $C_M = n_{\text{NaCl}} / V_{\text{H}_2\text{O}}$

$$C_M = 0,017 / 90 \times 10^{-3} = 0,188 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Exercice 05 :

1. Le noyau de l'atome d'azote N ($Z=7$) est formé de 7 neutrons et 7 protons. Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau. La comparer à sa valeur réelle de 14,007515u.m.a. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a.} \quad m_n = 1,008665 \text{ u.m.a.} \quad m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23} \quad R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

2. Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :

^{14}N a une masse de 14, 007515 u.m.a et une abondance isotopique de 99,635%.

^{15}N a une masse de 15, 004863 u.m.a et une abondance isotopique de 0,365%.

Solution :

1- Calcul de masse théorique, défaut de masse et énergie de cohésion

➤ Masse théorique du noyau :

$$m_{\text{théo}} = 7 \cdot 1,008665 + 7 \cdot 1,007277 = 14,111594 \text{ u.m.a}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1/\mathcal{N} \text{ (g)}$$

$$m_{\text{théo}} = 14,111594 / \mathcal{N} = 2,342951021 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,34295 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

La masse réelle du noyau est inférieure à sa masse théorique, la différence Δm ou défaut de masse correspond à l'énergie de cohésion du noyau.

➤ Défaut de masse :

$$\Delta m = 14,111594 - 14,007515 = 0,104079 \text{ u.m.a/noyau} = 1,72802589 \cdot 10^{-28} \text{ kg/noyau}$$

$$\Delta m = 0,104079 \text{ g/ mole de noyaux}$$

➤ Energie de cohésion : $E = \Delta m c^2$ (d'après la relation d'Einstein : équivalence masse –énergie)

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 1,7280 \cdot 10^{-28} (3 \cdot 10^8)^2 = 15,552 \cdot 10^{-12} \text{ J/noyau} = 9,72 \cdot 10^7 \text{ eV/noyau}$$

$$2- M_{\text{N naturel}} = (99,635/100 \times 14,007515) + (0,365/100 \times 15,004863) = 14, 01 \text{ g.mol}$$

Chapitre 2: Radioactivité

2.1 La radioactivité

La radioactivité est une réaction dite nucléaire, car elle concerne le noyau de l'atome par opposition aux réactions chimiques qui ne concernent que le nuage électronique sans modifier le noyau. La radioactivité est un phénomène :

- Spontané : elle se déclenche sans intervention extérieure.
- Aléatoire : on ne peut pas prévoir l'instant de la désintégration.
- Inéluctable : un noyau instable se désintégrera tôt ou tard.
- Indépendant de la pression et de la température.

On distingue trois types de radioactivité en fonction de la nature de la particule émise.

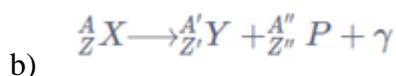
La désintégration radioactive est une réaction nucléaire spontanée au cours de laquelle un noyau radioactif donne naissance à un noyau plus stable.

La désintégration radioactive du noyau instable, appelé noyau père et noté A_ZX .

S'accompagne de l'émission :

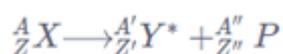
- D'un noyau fils, ${}^{A'}_{Z'}Y$. Généralement, il est obtenu dans un état excité et alors noté ${}^{A'}_{Z'}Y^*$.
- D'une particule, ${}^{A''}_{Z''}P$
- D'un rayonnement électromagnétique γ , émis lors de la désexcitation du noyau fils.

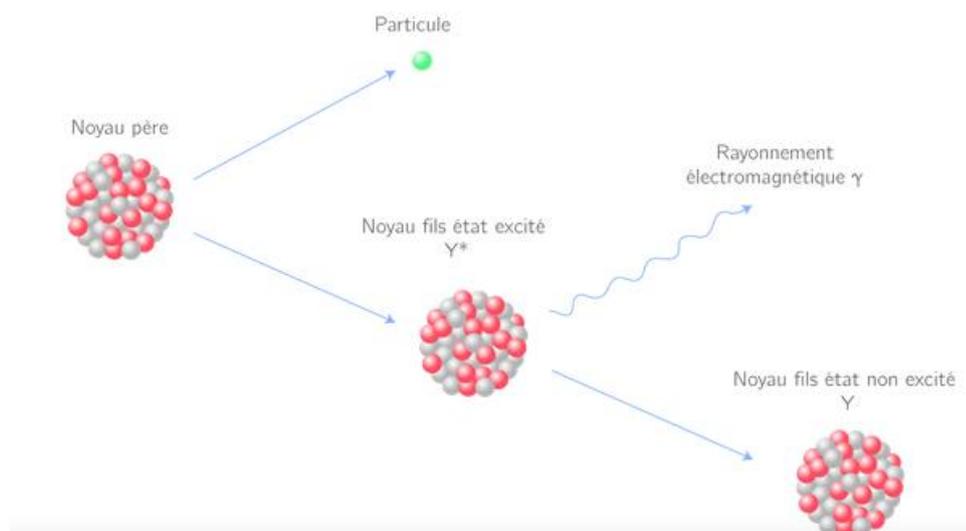
Le bilan de la désintégration peut donc s'écrire :



b)

Ou en indiquant que le noyau fils est formé dans un état excité, sachant qu'en se désexcitant il émettra un rayonnement γ :





Cette réaction nucléaire doit respecter des lois de conservation.

2.2 Lois de conservation ou loi de Soddy

Au cours d'une transformation nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons A et du nombre de protons Z .

Radioactivité α : La particule α est un noyau d'hélium $\boxed{{}_Z^A X \xrightarrow{\alpha} {}_{Z-2}^{A-4} Y + {}_2^4 \text{He}}$

Radioactivité β^- : émission d'électrons $\boxed{{}_Z^A X \xrightarrow{\beta^-} {}_{Z+1}^A Y + {}_{-1}^0 e}$

Radioactivité β^+ : émission de positons $\boxed{{}_Z^A X \xrightarrow{\beta^+} {}_{Z-1}^A Y + {}_{+1}^0 e}$

Rayonnement γ : $\boxed{Y^* \longrightarrow Y + \gamma}$

Loi de décroissance radioactive

$$\boxed{N(t) = N_0 \times e^{-\lambda t}}$$

λ : constante radioactive caractéristique du noyau considéré (en s^{-1})

τ : constante de temps en S.

$$\left(\tau = \frac{1}{\lambda} \right)$$

Demi-vie radioactive : on appelle temps de demi-vie d'un échantillon radioactif noté la durée correspondant à la désintégration de la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans l'échantillon.

$$\text{à } t = t_{1/2}, N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

La demi-vie radioactive est caractéristique de chaque noyau.

Elle ne dépend que de la constante radioactive λ :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

2.3 Activité d'une source

L'activité A d'une source est égale au nombre de désintégrations de noyau radioactifs présents dans l'échantillon en une seconde.

A s'exprime en Becquerels (Bq) 1 Bq = 1 désintégration / seconde

$$A(t) = \left| \frac{dN(t)}{dt} \right|$$

A un instant donné, l'activité d'une source dépend du temps de demi-vie et du nombre de noyau radioactifs présents en cet instant :

$$A(t) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \times N(t)$$

2.4 Energie libérée par une réaction nucléaire

Perte de masse

Lors d'une réaction nucléaire, la perte de masse Δm est définie comme la différence de masse entre les réactifs et les produits :

$$\Delta m(\text{kg}) = m_{\text{réactifs}}(\text{kg}) - m_{\text{produits}}(\text{kg})$$

Energie libérée

L'énergie libérée par une réaction nucléaire pour laquelle la perte de masse est Δm est :

$$E_l = \Delta m(\text{kg}) \times C^2(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

2.5 Exercices corrigés

Exercice 01 :

Un noyau radioactif a une demi-vie de 1 s.

1. Calculer sa constante de désintégration radioactive λ .
2. À un instant donné, un échantillon de cette substance radioactive a une activité de $11,1 \cdot 10^7$ désintégrations par seconde. Calculer le nombre moyen de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon à cet instant.

Solution

1. $\lambda = \ln 2 / T = \ln 2 / 1 = 0,693 \text{ s}^{-1}$
2. $N = A / \lambda = 11,1 \cdot 10^7 / 0,693 = 1,60 \cdot 10^8$ noyaux

Exercice 02 :

Une substance radioactive dont la demi-vie est de 10 s émet initialement $2 \cdot 10^7$ particules α par seconde.

1. Calculer la constante de désintégration de la substance.
2. Quelle est l'activité de cette substance ?
3. Initialement, combien y a-t-il en moyenne de noyaux radioactifs ?
4. Combien restera-t-il en moyenne de noyaux radioactifs après 30 s ?
 - Après 30s c'est -à-dire 3 périodes, il restera $N = N_0 / 2^3 = 3,97 \cdot 10^6$ noyaux
5. Quelle sera alors l'activité de la substance ?

Solution :

1. $\lambda = \ln 2 / T = \ln 2 / 10 = 0,0693 \text{ s}^{-1}$
2. $A = 2 \cdot 10^7 \text{ Bq}$ (1 particule alpha émise correspond à 1 noyau de la substance désintégré)
3. $N_0 = A / \lambda = 2 \cdot 10^7 / 0,0693 = 2,89 \cdot 10^8$ noyaux
4. Après 30s c'est -à-dire 3 périodes, il restera $N = N_0 / 2^3 = 3,97 \cdot 10^6$ noyaux
5. $A = \lambda \cdot N = 2,75 \cdot 10^5 \text{ Bq} = 275 \text{ kBq}$

Exercice 03 :

La famille radioactive dont le nucléide père est l'uranium ${}^{238}_{92}\text{U}$ aboutit à un nucléide final stable, le plomb ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.

1. Le radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ est un nucléide de cette famille qui, à la suite de désintégrations α ou β^- , conduit au plomb ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.



1.1. Donner l'équation générale de la radioactivité α . En utilisant des éléments de cette famille notés dans le tableau ci-contre, écrire l'équation d'une désintégration de ce type.

1.2. Donner l'équation générale de la radioactivité β^- .

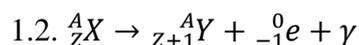
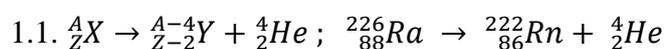
1.3. Quels sont les nombres de désintégrations de type α et de type β^- permettant de passer du noyau ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ au noyau ${}^{206}_{82}\text{Pb}$?

2. On considère une masse m_0 de radon à la date $t = 0$. La période du radon est de 3,825 j.

2.1. Déterminer la masse de radon restant au bout de 1, 2, ..., n périodes. En déduire la masse de radon désintégrée au bout de n périodes.

2.2. Calculer les durées nécessaires pour désintégrer les 4/9 et les 9/10 de la masse m_0 de radon

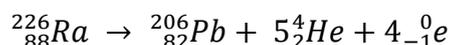
Solution :



1.3. L'équation bilan des désintégrations successives : ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + x {}^4_2 \text{He} + y {}^0_{-1} e$ on exprime la conservation des nucléons (somme des A) et la conservation de la charge totale (somme des Z)

Donc : $x = 5$ désintégrations alpha

$y = 4$ désintégrations bêta-



2.1. La masse de Radon et le nombre de noyaux sont proportionnels donc suivent la même loi de décroissance :

Au bout d'une période il reste une masse $m_1 = m_0/2$

Au bout de 2 périodes il reste une masse $m_2 = m_1/2 = (m_0/2)/2 = m_0/2^2$

Au bout d'une période il reste une masse $m_n = m_0/2^n$

La masse de radon désintégrée au bout de n périodes est $m'_n = m_0 - m_n = m_0 (1 - 1/2^n)$

2.2. $N/N_0 = m/m_0 = e^{-\lambda t}$; $t = -\frac{1}{\lambda} \times \ln(m/m_0) = -t \times \frac{\ln(m/m_0)}{\ln 2}$

m : masse restante à t

$m' = 4/9 m_0$ désintégrée correspond à $m = m_0 - m' = 5/9 m_0$ restante soit $m/m_0 = 5/9$

$m' = 9/10 m_0$ désintégrée correspond à $m = m_0 - m' = 1/10 m_0$ restante soit $m/m_0 = 1/10$

$$\text{Donc : } t_1 = -3825 \times \frac{\ln\left(\frac{5}{9}\right)}{\ln 2} = 3.244j ; t_2 = -3825 \times \frac{\ln\left(\frac{1}{10}\right)}{\ln 2} = 12.71j$$

Exercice 04 :

- 1- Dans la haute atmosphère, les neutrons des rayonnements cosmiques réagissent avec des atomes d'azote N 14 en formant du carbone C 14. Ecrire les équations correspondantes.
- 2- Le carbone 14 est fixé par les organismes végétaux et animaux, après leur mort, le C 14 n'est plus absorbé. La mesure de la teneur en C 14, qui décroît dans le temps par désintégration radioactive, permet de dater la mort. Écrire la réaction de désintégration radioactive de C 14
- 3- Quel est l'âge d'un échantillon de charbon de bois trouvé dans une grotte préhistorique, dont l'activité vaut 232 dpm (désintégrations par minute) sachant qu'un échantillon de charbon de bois de même masse, fraîchement préparé, a une activité de 1500 dpm, et que la période de C 14 vaut 5730 années ?

Solution :

- 1- ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{p}$: Désintégration de l'azote par bombardement avec un neutron, avec émission de protons
- 2- ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}$: une désintégration de type β^-
- 3- A_0 est l'activité de l'échantillon fraîchement préparé contenant N_0 atomes de ${}^{14}_6\text{C}$.

A est l'activité de l'échantillon qu'on doit dater, qui a la même masse, il contient N atomes de ${}^{14}_6\text{C}$.

Les deux échantillons ont la même constante de vitesse de désintégration λ .

$$A_0 = \lambda N_0 \dots \dots \dots (1)$$

$$A = \lambda N \dots \dots \dots (2)$$

On divise (1) par (2) et on aura : $A_0 / A = N_0 / N \Rightarrow \ln A_0 / A = \ln N_0 / N = \lambda t = \ln 2 / T \cdot t$ donc :

$$t = \ln \frac{A}{A_0} \times \frac{T}{\ln 2} = \ln \frac{1500}{232} \times \frac{5730}{\ln 2} = 15430 \text{ ans}$$

15430 ans c'est l'âge de l'échantillon à dater.

Chapitre 3 : Configuration électronique des atomes

3.1 Principes régissant la structure électronique d'un atome :

3.1.1 Définition de la configuration électronique :

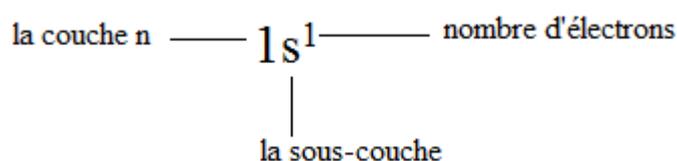
La configuration électronique est la répartition des électrons au sein des différentes orbitales atomiques en respectant des règles bien précises, nommés les règles de remplissage.

3.1.2 Les notations utilisées pour la configuration électronique

Pour donner la configuration électronique d'un élément on utilise deux types de notations :

1- La notation par des cases quantiques : Ici les sous-couches sont représentés par des cases aussi appelés les chambres quantiques, et l'électron est représenté par une flèche up \uparrow si l'électron a le nombre de spin $s = + 1/2$ et une flèche down \downarrow si l'électron a un nombre de spin $s = - 1/2$. Pour l'orbitale de type s on a une case Pour l'orbitale de type p on a trois cases Pour l'orbitale de type d on a cinq cases Pour l'orbitale de type f on a 7 cases

2- La notation spdf : pour l'hydrogène qui a un seul électron, elle s'écrit sous la forme $1s^1$, qu'on lit un s un.



Les 4 nombres quantiques de la configuration électronique

La configuration électronique des atomes est définie par 4 nombres quantiques.

n: nombre quantique principal : Il définit la couche. L'énergie de l'électron est fonction de n.

l: nombre quantique secondaire ou azimutal : c'est un entier qui varie de **0 à n-1**. Il définit la sous-couche s, p, d, f. Il définit la forme et la symétrie des orbitales (orbitales s, p, d etc...)

m: nombre quantique magnétique : Il prend des valeurs comprises entre -l et l (y compris les valeurs de -l et l). A une valeur de m, correspondent (2l+1) valeur de m. Il détermine l'orientation des orbitales dans l'espace.

s : nombre quantique de spin :Le nombre quantique de spin se définit comme le moment cinétique (ou moment angulaire) de l'électron. $s = -1/2$ ou $1/2$ (2 sens de rotation de l'électron sur lui-même)

3.1.3 Règle de KLECHKOWSKI

Cette règle montre que le remplissage des O.A se fait par ordre croissant de (n+l) et pour la même valeur de (n+l), il se fait par ordre croissant de n et décroissant de l. On obtient ainsi la configuration électronique de l'état fondamental d'un atome polyélectronique.

		$l=0$ 2e	$l=1$ 6e	$l=2$ 10e	$l=3$ 14e	
$n=0$	K	1s				[He] Z=2
$n=1$	L	2s	2p			[Ne] Z=10
$n=2$	M	3s	3p	3d		[Ar] Z=18
$n=3$	N	4s	4p	4d	4f	[Kr] Z=36
$n=4$	O	5s	5p	5d	5f	[Xe] Z=54
$n=5$	P	6s	6p	6d		[Rn] Z=86
$n=6$	Q	7s				

Règle de Klechkowski

3.1.4 Règles de remplissage des Orbitales atomique

Principe de stabilité : Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des O.A. Ainsi, on aboutit à l'état fondamental (le plus stable).

Principe d'exclusion de Pauli : Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques égaux : Ils doivent différer au moins par leur spin ($+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$).

3.1.5 Règle de HUND

Lorsque des électrons se placent dans une sous couche multiple, Ils occupent le maximum d'orbitales. Dans une même sous-couche, des électrons célibataires ont des spins parallèles (même valeur : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$).

3.2 Exercices corrigés

Exercice 01 :

Expliquer brièvement pourquoi chacune des séries suivantes n'est pas une combinaison permise de nombres quantiques. Et corrigez les erreurs dans chaque cas.

- a) $n = 4, l = 2, m = 0$ et $s = 0$
- b) $n = 3, l = 1, m = -3$ et $s = -1/2$
- c) $n = 3, l = 3, m = -1$ et $s = +1/2$

Solution :

Les combinaisons permises des nombres quantiques suivent les règles suivantes :

Le nombre quantique principal n prend toutes les valeurs entières ($1 \rightarrow \infty$).

Le nombre quantique azimutal l : $0 \leq l \leq n - 1$

Le nombre quantique magnétique m : $-l \leq m \leq +l$

s le nombre quantique de spin : ne peut prendre que la valeur $+1/2$ ou $-1/2$

- Pour la 1^{ère} combinaison ($n = 4, l = 2, m = 0$ et $s = 0$) pour $n=4$ on a

$$0 \leq l \leq 3 : l = 0, 1, 2, \text{ et } 3 \text{ et si } l = 2 \text{ on a } : -2 \leq m \leq +2 \text{ donc } m = -2, -1, 0, 1 \text{ et } 2.$$

Et s ne peut pas être 0, il ne peut être que $+1/2$ (électron up) ou $-1/2$ (électron down).

Dans la 2^{ème} combinaison : ($n = 3, l = 1, m = -3$ et $s = -1/2$) la valeur de m doit être comprise entre : -1 et 1 car le nombre quantique azimutal $l = 1$.

Dans la 3^{ème} combinaison ($n = 3, l = 3, m = -1$ et $s = +1/2$) : il est impossible que $l = 3$, l est compris entre 0 et $n-1 = 3-1 = 2$.

Exercice 2 :

Soient les atomes suivants : 19 **K**, 21 **Sc**, 25 **Mn**, 30 **Zn**, 47 **Ag**.

1. Donnez le cortège et la configuration électroniques de ces atomes en notation spdf.

2. Donnez la configuration [gaz rare] couche de valence, et présentez la couche de valence par les cases quantiques.

Solution :

Dans un cortège électronique, les sous-couches sont écrites par ordre croissant d'énergie en suivant le schéma de Klechkowsky. Par contre, dans la configuration électronique on écrit les sous-couches par ordre croissant de n.

On utilise les règles de remplissage (Klechkowsky, Hund et Pauli) pour donner le cortège et la configuration électronique :

1- ${}_{19}\text{K}$: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ (c'est le cortège et la configuration en même temps).

${}_{21}\text{Sc}$: Le cortège électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

${}_{25}\text{Mn}$: Le cortège électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

${}_{30}\text{Zn}$: Le cortège électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

${}_{47}\text{Ag}$: Le cortège électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$

La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s$

2- La couche de valence présente les orbitales de la dernière couche :

${}_{19}\text{K}$: $[1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6] 4s^1$

La configuration entre crochets présente la configuration électronique du gaz rare Argon (Ar) qui précède le potassium K dans le tableau périodique. Donc elle peut être abrégée par le symbole Ar.

$4s^1$ présente les orbitales de la dernière couche « la couche de valence ». Donc on aura cette écriture :

${}_{19}\text{K}$: $[\text{Ar}] 4s^1$ $\boxed{\uparrow}$

${}_{21}\text{Sc}$: La configuration électronique est : $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^1 4s^2$

La notation abrégée ou par les gaz rares : $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$

La couche de valence : $3d^1 4s^2$

$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

${}_{23}\text{V}$: La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

La notation abrégée ou par les gaz rares : $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$

La couche de valence : $3d^3 4s^2$

$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow\downarrow$

${}_{30}\text{Zn}$: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

La notation abrégée : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

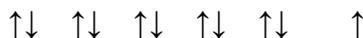
La couche de valence : $3d^{10}4s^2$



$_{47}\text{Ag}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$

La notation abrégée : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ plus stable que $[\text{Kr}]4d^9 5s^2$

La couche de valence : $4d^{10}5s^1$



Exercice 3 :

- 1- Donnez la configuration électronique pour les éléments : $_{9}\text{F}$, $_{19}\text{K}$, $_{26}\text{Fe}$. Et précisez la couche de valence.
- 2- Déduire la configuration des ions : F^- , K^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} ; et leurs couches de valence.
- 3- Donnez la configuration en notation [gaz rare] couche de valence des éléments : V , V^{2+} , V^{5+} . Spécifiez si chaque espèce est diamagnétique ou paramagnétique.

Solution :

1- $_{9}\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$. La couche de valence est : $2s^2 2p^5$

$_{19}\text{K}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. La couche de valence est : $4s^1$

$_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. La couche de valence est : $3d^6 4s^2$

- 2- Un ion monoatomique est obtenu par un gain ou une perte d'électron. Pour obtenir la structure électronique d'un cation dans son état fondamental, on retire d'abord les électrons appartenant aux orbitales de plus grande valeur de n (la dernière couche), et on passe ensuite à la couche $(n-1)$. Ainsi, pour les anions on ajoute les électrons (numéro de la charge) à la dernière couche.

F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$. La couche de valence est : $2s^2 2p^6$

K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$. La couche de valence est : $4s^0$

Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. La couche de valence est : $3d^5 4s^0$

Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$. La couche de valence est : $3d^6 4s^0$

- 3- V le vanadium a 23 électrons donc sa notation en [gaz rare] couche de valence sera :

$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$. Le V possède des électrons non appariés (célibataires) dans sa couche de valence donc il est paramagnétique.

V^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$: paramagnétique.

V^{5+} : $[\text{Ar}] 3d^0 4s^0$: diamagnétique car il n'a pas des électrons célibataires dans sa couche de valence.

Exercice 4 :

1. Donnez la configuration du Mn ($Z=25$) en notation : [gaz rare] cases quantiques.
2. Donnez la configuration électronique de l'ion \mathbf{Mn}^{2+} .
3. Combien l'ion \mathbf{Mn}^{2+} possède-t-il d'électron non appariés ?
4. Donnez la place du Mn dans le tableau périodique.

Solution :

1- La configuration du Mn en notation [gaz rare] cases quantiques est :



2- La configuration électronique de l'ion \mathbf{Mn}^{2+} : $[\text{Ar}]3d^54s^0$

3- L'ion \mathbf{Mn}^{2+} possède 5 électrons non appariés, donc on dit qu'il est paramagnétique.

4- Sa couche de valence est : $3d^54s^2$

- La dernière valeur de n est 4 donc sa période est 4.
- Sa couche de valence possède une sous-couche d non remplie, il appartient alors au bloc d , et donc au
- La sous-couche d n'est pas remplie donc son numéro de groupe est égal au nombre total des électrons de valence $(n-1)d + ns : 5+2=7$
- Le Mn appartient au groupe 7(VII B).

Exercice 05 :

1. Combien d'électrons peut accueillir au maximum une sous-couche l ?
2. Combien d'électrons peuvent contenir, au maximum, les couches K, L, M. Pouvez-vous généraliser ces résultats ?
3. Combien d'électrons peut décrire au maximum une orbitale d ?
4. Combien de cases quantiques peut-on prévoir relativement à $n = 4$?

Solution :

1. Une valeur de l entraîne $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ soit $(2l + 1)$ valeurs différentes de m_l , soit $(2l + 1)$ orbitales (ou cases quantiques). Chacune de ces dernières peut accueillir deux électrons (de spins opposés) soit au total $(4l + 2)$ électrons pour une sous-couche l .
 2. On déduit du résultat précédent pour $l = 0, 1, 2 ; (4l + 2) = 2, 6, 10$.
- d) Donc : pour la couche K, $n = 1, l = 0$, soit 2 électrons ;

e) pour la couche L, $n = 2, l = 0, 1$ soit $2 + 6 = 8$ électrons,

f) pour la couche M, $n = 3, l = 0, 1, 2$ soit $2 + 6 + 10 = 18$ électrons.

3. Dans le cas général : $2n^2$ électrons pour une couche n . Toute orbitale ne peut décrire plus de deux électrons.

g) L'orbitale d peut décrire au maximum dix électrons.

4. À $n = 4$: on peut prévoir relativement $2n^2$ électrons c-à-d n^2 cases quantiques.

Donc la quatrième période peut prévoir 16 cases quantiques.

Chapitre 4: Classification périodique

4.1 Introduction

La classification périodique basée sur l'ordre des numéros atomiques croissants, est organisée en fonction de la classification électronique des atomes (règle de Klechkowski)

4.2 Règles de construction :

- h) On regroupe dans une même ligne (période) les éléments dont la couche de valence est caractérisée par la même valeur de n (couches K, L, M, N...), et par colonne (famille ou groupe) les éléments dont la configuration électronique de la couche de valence est semblable (à n près)
- i) On divise ainsi le tableau périodique en blocs correspondant au type de la dernière sous-couche de valence occupée. La classification périodique fait apparaître 4 blocs correspondant respectivement au remplissage des sous-couches s, p, d et f.

Blocs s, p, d et f

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K (n=1)	H																	He
L (n=2)	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
M (n=3)	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
N (n=4)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
O (n=6)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
P (n=7)	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Q (n=8)	Fr	Ra		Rf*	Db*	Sg*	Bh*	Hs*	Mt*	Uun*	Uuu*	Uub*	114*	116*	118*			
				La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*	Lr*

* artificiel

La classification périodique se présente sous la forme d'un tableau de 18 colonnes (en réalité 32 compte tenu des périodes 6 et 7). Chaque colonne constitue une famille chimique. Les éléments d'une même famille possèdent une même configuration électronique de valence (à n près).

Les grandes familles chimiques

- Les alcalins (colonne 1) : ns^1
- Les alcalino-terreux (colonne 2) : ns^2
- Les halogènes (colonne 17) : $ns^2 np^5$
- Les chalcogènes (colonne 16) : $ns^2 np^4$
- j) Les gaz rares (ou inertes ou nobles) (colonne 18) : $ns^2 np^6$
- Les éléments de transition (colonnes 3 à 12) : $ns^2 (n-1)dx$ avec $1 \leq x \leq 10$ et $n \geq 4$
- Les éléments de transition interne ou profonde : $ns^2 (n-1)d1 (n-2)fy$ avec $1 \leq y \leq 14$ et $n \geq 6$ 4f (terres rares ou lanthanides) ; 5f (actinides)

4.3 Evolution des propriétés physiques au sein du tableau périodique :

4.3.1 Le numéro atomique Z

Z augmente de gauche à droite dans chaque période. En passant de la fin d'une période au début de la suivante, Z diminue fortement. Dans une colonne, la charge nucléaire effective Z augmente de bas en haut.

4.3.2 Rayon atomique

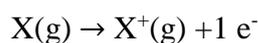
Le rayon atomique diminue lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans une période.

Les rayons ioniques augmentent de haut en bas dans une colonne et diminuent de la gauche vers la droite dans une période.

4.3.3 Énergie d'ionisation

Définition de l'énergie de première ionisation notée E_{I1} :

L'énergie de première ionisation E_{I1} est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome dans son état fondamental, en phase gazeuse :



$$E_{I1} = E(X^+, g) - E(X, g)$$

Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ionisation d'une mole d'atomes) mais aussi couramment en eV

Dans une période ; elle augmente de gauche à droite et dans une colonne ; elle augmente de bas en haut

4.3.4 Affinité électronique

L'affinité électronique (ou attachement électronique) $AE1$ est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour arracher un électron à l'anion X en phase gazeuse :



$$EA1 = E(X, g) - E(X^-, g)$$

Dans une période ; elle augmente de gauche à droite et dans une colonne ; elle augmente de bas en haut

4.3.5 L'électronégativité

C'est la tendance qu'a un élément à attirer le doublet de liaison vers lui dans sa liaison covalente avec un autre élément. Dans une molécule de type AB , liée par covalence, si A est plus électronégatif que B , le doublet de liaison sera "tiré" vers A . C'est donc une grandeur relative.

Parmi les échelles de classement proposées, une des plus simples et des plus connues est l'échelle de PAULING.

L'électronégativité augmente avec Z dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle est diminuée dans un même groupe lorsque Z augmente.

4.4 Exercices corrigés

Exercice 01

Soient les atomes suivants :

N (Z=7), Cl (Z=17), Ti (Z=22), Cr (Z=24), Fe (Z=26), Cu (Z=29), Br (Z=35), Rb (Z=37).

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.
3. Le molybdène (Mo) appartient à la famille du chrome Cr (Z=24) et à la cinquième période. Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Solution :

1. Nous allons écrire pour chaque élément, sa structure électronique selon la règle de Klechkowski et selon la disposition spatiale, et donner le nombre d'électrons de valence.

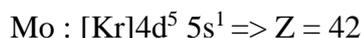
La règle de Klechkowski	La disposition spatiale	N ^{bre} d'électrons
N (7) : $1s^2 2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^3$	5
Cl (17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	[Ar] $4s^1$	1
Ti (22) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	[Ar] $3d^1 4s^2$	3
Cr (24) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^1$	6
Fe (26) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	[Ar] $3d^6 4s^2$	8
Cu (29) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	11
Br (35) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	7
Rb (37) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	[kr] $5s^1$	1

2. Un seul élément appartient à la période n=2 : N (Z=7) (groupe VA) - Les éléments qui appartiennent à la période n=4 sont : Cl (groupe VIIA), Ti (IVB), Cr (VIB), Fe (VIIB), Cu (IB), Br (VIIB)- Le Rb (IA) appartiennent à la période n=5.

3. La structure électronique du chrome Cr : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$.

Il appartient à la famille des métaux de transition de structure électronique de couche de valence de type $(n-1) d^5 ns^1$.

Le molybdène Mo appartient à la même famille que le chrome et à la 5ème période donc la structure de sa couche de valence de type $(n-1) d^5 ns^1$ avec $n=5$:



Exercice 02

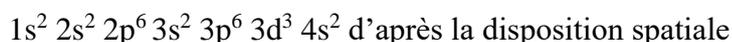
On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer ($Z = 26$) et appartenant à la même famille que le carbone ($Z = 6$).

Solution :

1- Les deux éléments sont le vanadium et l'arsenic :

Le vanadium V : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ d'après la règle de Klechkowski



Le numéro atomique est : $Z = 23$

Remarque : En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure serait la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. Cette structure est inexacte ; Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante. Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur que celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau 4s devient supérieur au niveau 3d.

Structure électronique de l'arsenic

As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ d'après la règle de Klechkowski



Le numéro atomique est $Z = 33$

2- Structure électronique du fer Fe ($Z=26$) : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$; Le fer appartient à la 4^{ème} période $n= 4$

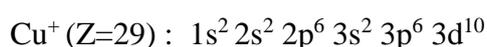
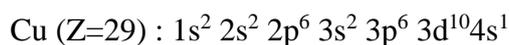
Structure électronique du carbone C ($Z=6$) $1s^2 2s^2 2p^2$

Le carbone appartient à la famille de structure électronique de couche de valence de type $ns^2 np^2$.
Donc la structure électronique du germanium est : $Ge [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$

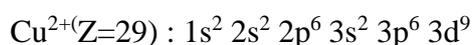
Exercice 03

Comment expliquer que le cuivre Cu ($Z=29$) existe sous deux degrés d'oxydation Cu^+ et Cu^{2+} et que le potassium K ($Z=19$) existe sous un seul degré d'oxydation K^+ .

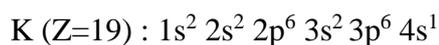
Solution :



L'électron de la dernière couche est arraché.



Le cation Cu^{2+} existe. La sous couche $3d$, malgré qu'elle soit saturée, perd un électron. Ceci est caractéristique des éléments de transition, qui sont capables de perdre les électrons de la dernière couche, ainsi que certains électrons de la sous couche d en cours de remplissage.



Le potassium ne peut perdre qu'un seul électron pour avoir la structure stable du gaz rare le plus proche (l'argon Ar)

Exercice 04 :

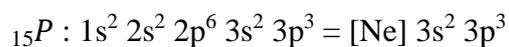
- 1- Décrivez la relation entre la configuration électronique de l'atome et sa position dans le tableau périodique.
- 2- Le sélénium appartient au groupe 16 et à la quatrième période de la classification périodique. Donnez sa configuration électronique et son numéro atomique.
- 3- Donnez l'emplacement du phosphore P et du Chlore Cl , dans le tableau périodique.

Solution :

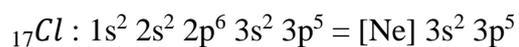
- 1- À partir de la configuration électronique de l'atome on détermine les électrons de la couche de valence qui nous permet de savoir la ligne (la période) et la colonne (le groupe) de l'atome. Tel que, le dernier chiffre de n désigne le numéro de la période et la somme des électrons de valence nous donne le groupe.
- 2- Le sélénium appartient au groupe 16, donc :
 - Il est dans le bloc p (couche de valence $ns np$) et il peut avoir une sous-couche d remplie.
 - Il a 6 électrons dans sa couche de valence $ns^2 np^4$

Et il appartient à la quatrième période : sa dernière couche est $n=4$. Et sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Son numéro atomique est la somme des électrons : $Z=34$.

3- L'emplacement du phosphore P et du Chlore Cl, dans le tableau périodique :



- $Z=15$ est inférieur à 18, et le phosphore appartient au block p car il possède une sous-couche p dans sa couche de valence, et il a 5 électrons dans sa couche de valence, donc il appartient au groupe 15 (V_A).



- $Z=17$ est inférieur à 18, et le Chlore appartient au block p car il possède une sous-couche p dans sa couche de valence, et il a 7 électrons dans sa couche de valence, donc il appartient au groupe 17 (VII_A)

Chapitre 5: Liaison chimique

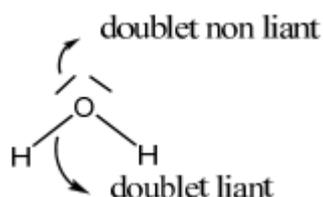
5.1 Introduction :

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir l'état de stabilité maximale. Les atomes ne font pas exception, eux aussi cherchent à acquérir cette stabilité par des liaisons chimiques avec d'autres atomes

5.2 Représentation de la liaison chimique (représentation de Lewis) :

Les électrons de la couche de valence déterminent les propriétés chimiques des atomes, ils sont responsables de la formation des liaisons chimiques. Gilbert Newton Lewis a imaginé une méthode très pratique pour décrire un atome : on écrit le symbole chimique de l'élément et on l'entoure par les électrons de la couche de valence, les électrons célibataires sont représentés par des points et les paires d'électrons par des traits (plus rarement par deux points). Les traits peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant, liaison covalente).

Exemple : La molécule H₂O



5.2.1 Règle du duet et de l'octet

Les atomes ont tendance à rechercher la stabilité maximale et essaient d'acquérir une couche électronique complète c'est pourquoi ils respectent donc la règle du duet ou celle de l'octet :

- D'après la règle du duet un atome ou un ion est stable si sa couche externe est K et comporte deux électrons.
- D'après la règle de l'octet un atome ou un ion est stable si sa couche externe L ou M comporte 8 électrons.

5.3 Différent types de liaisons fortes peuvent unir deux noyaux :

Selon la nature des atomes associés, et selon leur électronégativité on distingue :

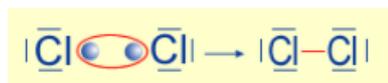
5.3.1 Liaison covalente

La liaison covalente entre 2 atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons.

Chaque atome fournit un électron de valence. On distingue 3 types de liaisons covalentes :

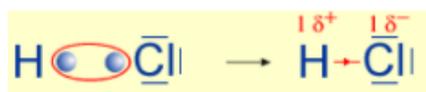
Liaison covalente parfaite : Normale signifie qu'il s'agit d'une mise en commun de **2 électrons célibataires** et parfaite entre 2 atomes **de même électronégativité**.

Exemple : Cl_2



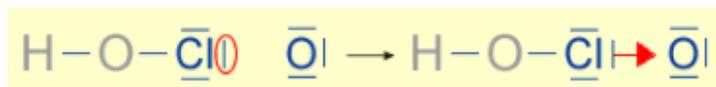
Liaisons covalentes polaires : Résulte de la mise en commun de **2 électrons célibataires** (covalente) entre 2 atomes **d'électronégativités différentes** (polarisée).

Exemple : HCl



Liaisons covalente de coordination ou datives : Résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons (covalente) entre 2 atomes d'**électronégativité différente**. L'atome le plus moins électronégatif donne une paire d'électrons (dative).

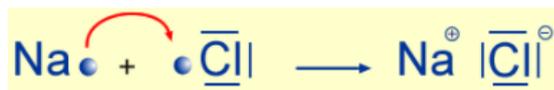
Exemple : HClO_2



5.3.2 Liaison ionique

Résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraire (cations Et ions). En général, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles *IA*, *IIA* et *IIIA* et les atomes non métalliques accepteurs d'électron des familles *VIA* et *VII*

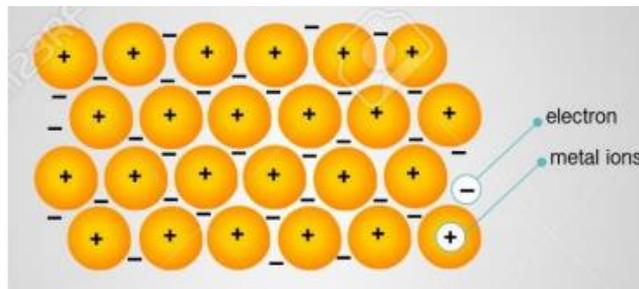
Exemple : NaCl



5.3.3 Liaison métallique

La liaison métallique concerne des atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, situation rencontrée dans le cas des métaux. Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les

électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un « nuage » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de transporter de l'énergie électrique



Représentation schématique de la liaison métallique

5.4 Les liaisons chimiques faibles

Les liaisons faibles sont des interactions électrostatiques (attraction de charges opposées) entre les molécules voisines (et non plus entre les atomes). Elles agissent donc à des distances plus longues et sont de ce fait plus faibles que les liaisons covalentes. On décrit ici les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals.

5.4.1 La liaison hydrogène

Il s'agit d'une liaison intermoléculaire entre molécules identiques d'un corps pur ou entre molécules différentes d'un mélange. Elle correspond à une interaction globalement attractive entre un atome d'hydrogène portant une forte charge partielle positive et un autre atome très électronégatif.

5.4.2 La liaison de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont responsables de **liaisons intermoléculaires**. Elles sont bien plus faibles que celles qui assurent la cohésion d'une molécule, d'un solide ionique ou d'un métal. Les forces de Van der Waals sont représentées par une expression variant en $1/r^6$ (r étant la distance entre deux molécules). Leurs influences s'étendent donc sur de très courtes distances (3-8 Å) et rendent compte de la cohésion de la grande majorité des liquides.

5.5 Caractère ionique d'une liaison covalente

Lorsque deux atomes liés ont des électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative et l'autre atome porte une charge partielle égale mais positive, d'où l'existence d'un moment dipolaire porté par la liaison, appelé moment de liaison. Ce paramètre permet de définir le caractère ionique partiel d'une liaison covalente.

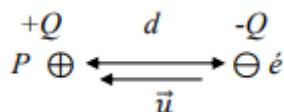
5.5.1 Moment dipolaire et polarité d'une liaison

- Molécule diatomique homonucléaire A_2 : les électrons mis en commun sont symétriquement répartis dans la liaison : la molécule est dite apolaire ou n'admet pas de moment dipolaire.

- Molécule diatomique hétéronucléaire AB (B plus électronégatif que A) : les électrons mis en commun sont plus proches de B que de A : on dit que la molécule est polaire ou qu'elle possède un moment dipolaire (noté μ_{AB}).

Il est habituellement représenté par une flèche orientée conventionnellement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

Pour illustrer qu'est-ce qu'un moment dipolaire, prenons par exemple un proton de charge (+) et un électron de charge (-) séparés par une distance d .



Nous sommes ici en présence de 2 pôles (dipôle) un pôle (+) et un pôle (-) non confondus.

Ce dipôle est caractérisé par un moment dipolaire \vec{u} qui est une grandeur vectorielle expérimentale et qui par convention est dirigé du pôle (-) vers le pôle (+) et dont le module $\|u\| = u = Q \cdot d$

Unité : u s'exprime en C.m (coulomb mètre) ou le debye (D) avec $1 D = 3.33 \cdot 10^{-30} C.m$

5.5.2 Caractère ionique partiel (CI)

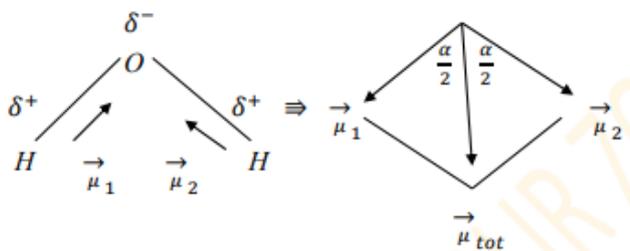
Le caractère ionique est le rapport entre le moment dipolaire mesuré est le moment dipolaire théorique. Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait $|\delta_{\pm}| = Q$. $d = e \cdot d$.

Comme la liaison était partiellement chargée, on a :

$q = x\% \cdot Q$ avec : x , caractère ionique partiel d'une liaison.

Exemple :

Calculer le moment dipolaire μ_{OH} de la liaison OH et le caractère ionique partiel de cette liaison dans la molécule d'eau $H-O-H$, sachant que : $d(OH) = 0.958 \text{ \AA}$, $\text{HOH} = 105^\circ$, $\mu_{HOH} = 1.87 D$



$$\text{Or : } \cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{tot}}{2} \times \frac{1}{\mu_1} = \frac{\mu_{tot}}{2} \times \frac{1}{\mu_2} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 = \mu_{O-H} = \frac{\mu_{tot}}{2 \cdot \cos \frac{\alpha}{2}}$$

$$\mu_{O-H} = \frac{1.87}{2 \cdot \cos 105} = 1.535 D$$

$$\mu_{O-H} = 1.535D \text{ soit: } 5,06.10^{-30} \text{ C.m}$$

D'autre part,

$$\mu_{O-H} = q.d \Rightarrow q = \frac{\mu_{O-H}}{d} = \frac{5.06.10^{-30}}{0.958.10^{-10}} = 5.28.10^{-20}$$

$$q = Q.x = x.e \Rightarrow x = \frac{q}{e} = \frac{5.28.10^{-20}}{1.6.10^{-19}} = 0.33$$

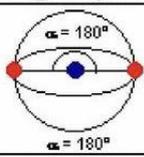
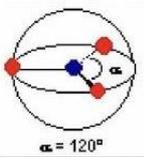
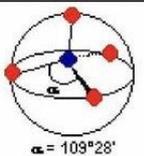
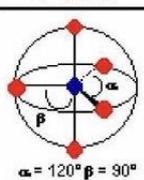
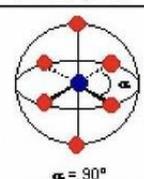
Le caractère ionique partiel de la liaison O–H est donc égale à 33%

5.6 Géométrie des molécules :

La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres : les longueurs des liaisons et les angles entre atomes formant la molécule. Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule. L'introduction des théories VSEPR (Valence Shell Electrons Pairs Répulsion : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central) et de l'hybridation permet après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples du type **AX_nE_p** où **A** est l'atome central lié à **n** atomes **X** et possédant **p** paires d'électrons libres E (doublet non liant). La somme (n+p) appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

5.6.1 Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)

Les doublets d'électrons externes (liants ou non liants) d'un même atome se repoussent les uns les autres : la géométrie adaptée alors par une molécule est celle pour laquelle les doublets d'électrons externes de chaque atome s'écartent au maximum les uns des autres.

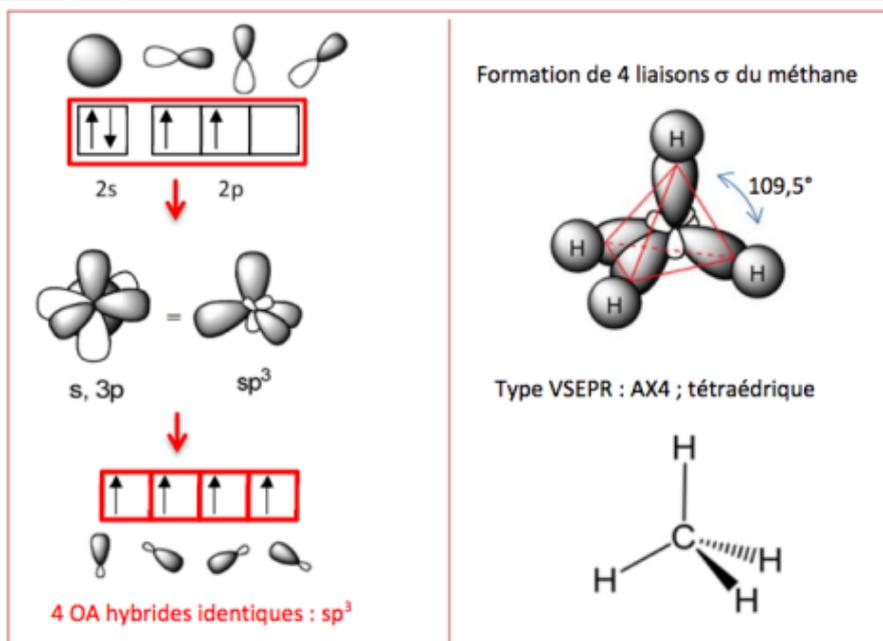
Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2, CO_2, HCN$
	AX_3	3	3	Trigone plan	$BF_3, AlCl_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	$SO_2, SnCl_2, NO_2^-$
	AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4, NH_4^+, PO_4^{3-}$
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, H_3O^+, PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O, H_2S, TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4, SF_4, TeF_4$
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3, ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, SeF_6, TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4, ICl_4^-

5.6.2 Théorie de l'hybridation

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour cela, on fait appel à la notion d'hybridation des orbitales atomiques. L'hybridation est la formation d'orbitales hybrides équivalentes par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**s** et **p**) ou (**s**, **p** et **d**) d'un même atome, on peut avoir ce phénomène après excitation de l'électron.

Hybridation sp^3 : La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de CH_4 . L'atome de carbone est le centre de la molécule de CH_4 . L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, 2p_x, 2p_y et la 2p_z). L'orbitale 2s s'est mélangée avec les 3 orbitales 2p. Etant donné qu'on a mis au départ 4 orbitales atomiques, il en sortira 4 nouvelles orbitales hybrides sp^3 . L'atome de carbone est maintenant entouré de quatre orbitales sp^3 identiques. Ces orbitales sp^3 ont toutes la même énergie

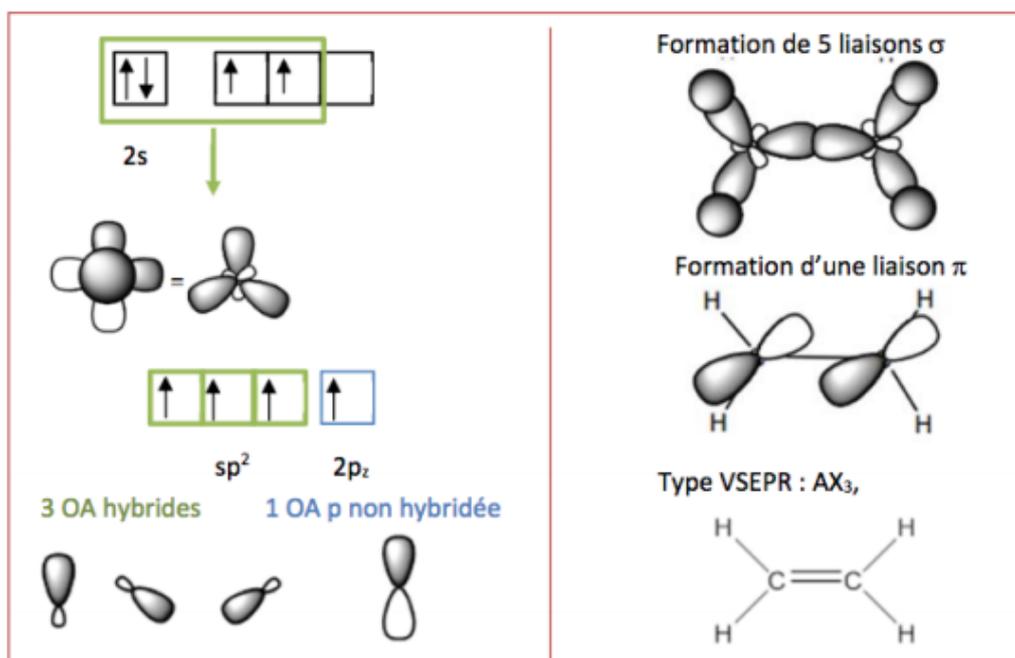
Exemple : CH_4



Les orbitales sp^3 forment un tétraèdre régulier.

Hybridation sp^2 : Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH_3 ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

Exemple : C_2H_4



La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison σ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone (2s, 2p_x et la 2p_z). La 2p_y ne participe pas à l'hybridation.

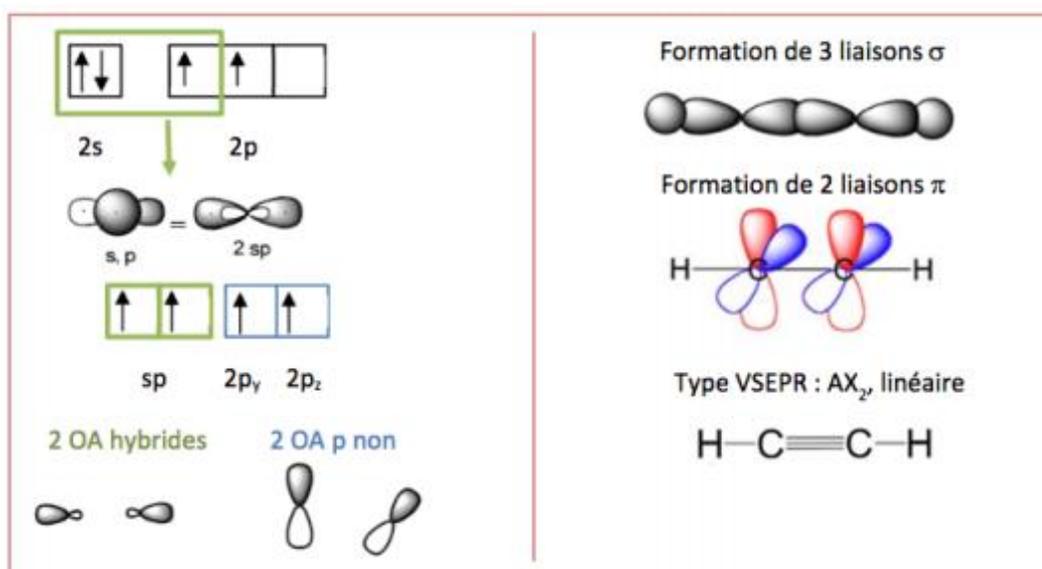
L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp². (Une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp²

□ L'orbitale 2p_y de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation.

□ Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison π .

Hybridation sp : Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation sp, deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées sp équivalentes et formées à partir de l'orbitale s et de la troisième orbitale p de la couche 2 du carbone.

Exemple : **C₂H₂**



□ Les axes des deux orbitales sp sont colinéaires.

□ Les axes des deux orbitales p pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées sp.

Lien avec la VSEPR

Orbitales Hybrides	AX _m E _n m+n	Figure de répulsion	Types de liaison	liaison
sp ³	4	Tétraédrique	Simple	σ
sp ²	3	Triangulaire	Double	$\sigma + \pi$
sp ¹	2	Linéaire	Triple	$\sigma + \pi + \pi$

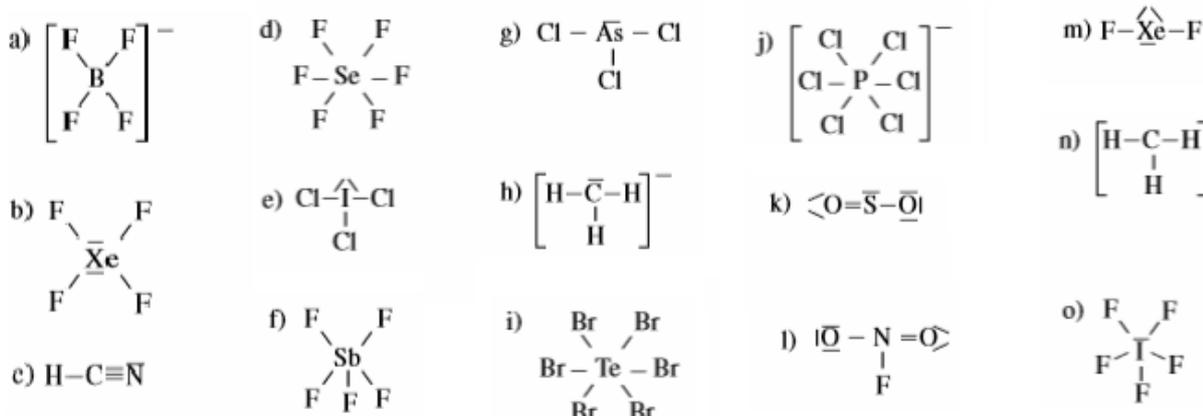
5.7 Exercices corrigés

Exercice 01 :

Écrivez les structures de Lewis des molécules ou ions suivants (le symbole souligné est celui de l'atome central).

- a) BF_4^- d) SeF_6 g) AsCl_3 j) PCl_6^- m) XeF_2
 b) XeF_4 e) ICl_3 h) CH_3^- k) SO_2 n) CH_3^-
 c) HCN f) SbF_5 i) TeBr_6 l) NO_2F o) IF_5

Solution



Exercice 02 :

Dans la molécule HF la distance internucléaire est $0,917 \text{ \AA}$.

- Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant que la charge partielle transférée vaut $6,585 \cdot 10^{-20} \text{ C}$.
- Calculer le caractère ionique de cette liaison.

Solution :

- Le moment dipolaire de la molécule HF :

$$d_{\text{H-F}} = 0,917 \text{ \AA} = 0,917 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$q = 6,585 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

$$\text{On a : } \mu = q \times d = 6,585 \cdot 10^{-20} \times 0,917 \cdot 10^{-10} = 6,0384 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$= 6,0384 \cdot 10^{-30} / 0,33 \cdot 10^{-29} = 1,829 \text{ Debye}$$

- le caractère ionique $\% = (\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{ion}}) \times 100$

μ_{exp} c'est le moment déjà calculé

μ_{ion} : le moment dipolaire dont la charge transférée est la charge complète d'un électron et on dit que c'est une liaison purement ionique tel que :

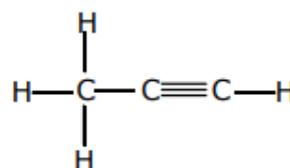
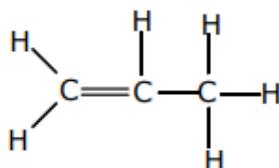
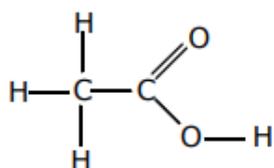
$$\mu_{\text{ion}} = e \times d = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,917 \cdot 10^{-10}$$

$$= 1,467 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 4,446 \text{ Debye}$$

$$\text{donc: le caractère ionique \%} = (1,829/4,446) \times 100 = 41\%$$

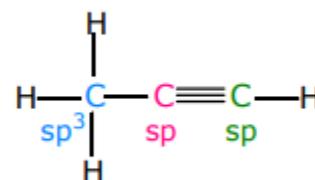
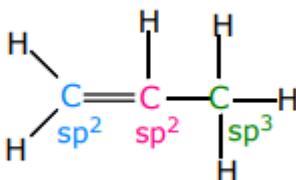
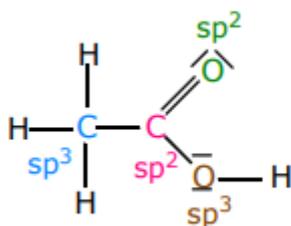
Exercice 03 :

Déterminer l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les composés suivants :



Solution :

L'hybridation des carbones et des hétéroatomes :

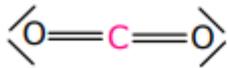
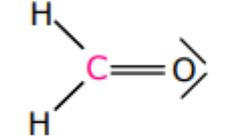
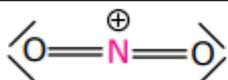
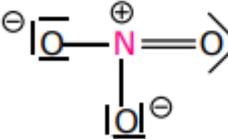
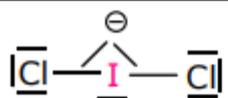


Exercice 04 :

Etablir les structures de Lewis pour les molécules suivantes puis compléter le tableau ci-dessous (l'atome central est indiqué en gras) :

CO_2 , SCN^- , H_2CO , NO_2^+ , NO_3^- , ICl_2^- .

Solution :

Molécule	Structure De Lewis	Hybridation de l'atome central	VSEPR AX _n E _m	Géométrie
CO ₂		sp	AX ₂	Linéaire 180°
SCN ⁻		sp	AX ₂	Linéaire 180°
H ₂ CO		sp ²	AX ₃	Triangle plan 120°
NO ₂ ⁺		sp	AX ₂	Linéaire 180°
NO ₃ ⁻		sp ²	AX ₃	Triangle plan 120°
ICl ₂ ⁻		sp ³ d	AX ₂ E ₃	Linéaire 180°

Exercice 05 :

Les structures des molécules suivantes sont :

CS₂ molécule linéaire.

H₂CO ou Cl₂CO et B(OH)₃ molécules planes.

CH₃-CCl₃ et CH₃-CH₂-CH₃ molécules tétraédriques.

Que peut-on dire de l'état de l'hybridation de chaque atome ?

Solution

Les structures des molécules suivantes sont :

- CS₂ molécule linéaire. Le carbone forme deux liaisons. Il n'y pas de doublets libres ; le carbone est hybridé sp.
- H₂CO ou Cl₂CO et B(OH)₃ molécules planes. Le carbone et le bore forment chacun trois liaisons. Il n'y pas de doublets libres ; le carbone et le bore sont hybridés sp².
- CH₃-CCl₃ et CH₃-CH₂-CH₃ molécules tétraédriques. Les carbones forment quatre liaisons. Il n'y pas de doublets libres ; les carbones sont hybridés sp³.

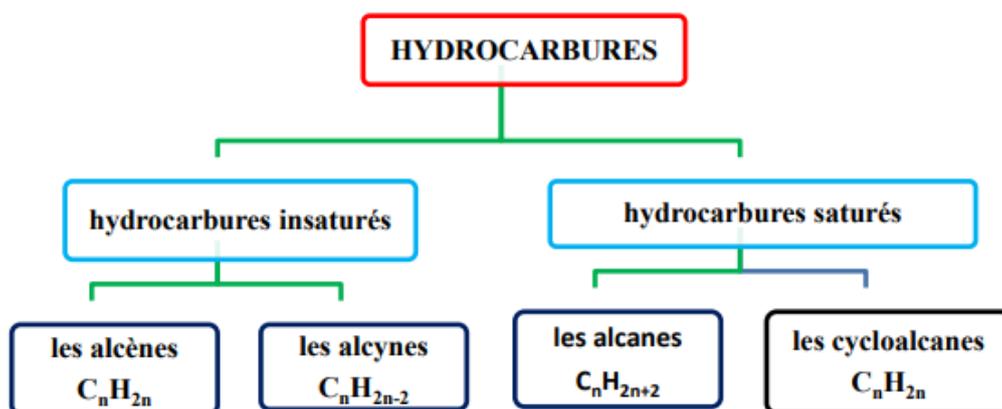
Partie II : Chimie organique

Chapitre 1: Composés organiques, formules, fonctions, nomenclature composés organiques

1.1 Introduction générale

La chimie organique est la chimie du carbone, tout composé possède au moins un atome de carbone est dit « composé organique » soit naturel ou synthétique.

L'union de carbone avec un hydrogène donne des molécules dites : **Hydrocarbures**



A part le carbone et l'hydrogène, tous les autres éléments qui entrent dans la composition chimique d'un composé organique est appelée : **Hétéroatomes**.

On retrouve d'autres éléments fixés tel que : les halogènes (F, Cl, Br, et I), les métaux (Fe, Zn, Mg ...) et les non métaux (O, N, S, P, B...)

1.2 Formules des composés organiques

1.2.1 Formule brute

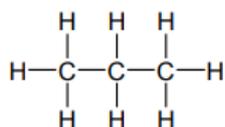
À tout composé organique correspond une formule brute, par exemple $C_xH_yO_zN_t$, mais à une même formule brute correspondent en général plusieurs corps dits isomères. La formule brute est insuffisante pour définir un composé.

1.2.2 Formules développées et semi-développées

Nous avons toujours représenté les molécules de façon développée, en indiquant chaque atome de carbone et la liaison qui les unit. Afin de permettre une écriture plus rapide, on indique la chaîne carbonée et ensuite le nombre d'hydrogène qui se rattache à chaque atome de carbone.

Exemple

Écriture développée



Écriture semi-développée



1.3 Fonctions, groupes fonctionnels

Au cours des réactions chimiques, une partie de molécule réagit alors que le reste de la molécule reste inchangé. La partie réactive est appelée **groupement fonctionnel**.

Une fonction ; est un atome « ex : Cl » ou groupe d'atomes « ex :-OH » qui donne des propriétés physico-chimique spécifique aux composés.

1.4 Nomenclature

Pour nommer les molécules, il est nécessaire de connaître les règles adoptées par l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). Cette nomenclature universelle, est donc un grand outil pour les chimistes partout dans le monde

Le nom systématique d'un composé organique comprend en général trois parties :

PREFIXE-----UNITE STRUCTURALE FONDAMENTALE-----SUFFIXE

La partie Préfixe regroupe tous les substituants classés par ordre alphabétique et portant chacun l'indice de son emplacement.

La partie Unité Structurale Fondamentale (USF) indique le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale la plus longue et qui contient le groupement fonctionnel (Suffixe).

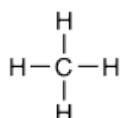
La partie Suffixe désigne la fonction principale présente sur l'Unité Structurale Fondamentale.

1.5 Etude des fonctions organiques

1.5.1 Les hydrocarbures :

Les composés chimiques contenant du carbone sont les composés organiques. On en connaît plus de 12 millions ! Parmi eux, les hydrocarbures sont des composés chimiques constitués uniquement de carbone et d'hydrogène. Ils donnent lieu à d'innombrables formules différentes.

Hydrocarbures saturés (alcane) : Les atomes de carbone sont tétravalents : ils possèdent 4 liaisons et peuvent se lier à 4 autres atomes. Par exemple, un atome de carbone peut se lier à 4 atomes d'hydrogène. La formule brute de cet assemblage, nommé méthane, sera CH₄, sa formule développée est plus difficile à écrire, car elle possède une forme dans le plan :



Dans les alcanes, les atomes de carbone se lient les uns aux autres par simple liaison. La propriété pour un hydrocarbure d'avoir le maximum possible d'atomes d'hydrogène s'appelle *saturation* : ces composés sont les hydrocarbures saturés.

La formule brute générale qui représente la famille des alcanes est : **C_nH_{2n+2}**.

Hydrocarbures insaturés :

❖ Les alcènes

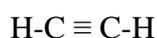
Les hydrocarbures qui comportent un groupe C=C (une double liaison), ne comportent pas le nombre maximum d'atomes d'hydrogène ; ils sont insaturés. On les nommait autrefois *oléfines*.

Pour être insaturé, un hydrocarbure doit donc comporter une double liaison entre deux carbones, donc au moins deux atomes de carbone. La double liaison entre eux ne leur laisse que deux liaisons à chacun pour se lier à des hydrogènes. Donc chaque carbone sera lié à deux hydrogènes : CH₂ = CH₂ (ou C₂H₄). Il s'agit de l'éthylène

Pour être le plus saturé possible, sans l'être complètement, un hydrocarbure doit comporter une double liaison, mais de simples liaisons avec les autres carbones. On obtient ainsi une famille de formule générale : **C_nH_{2n}**.

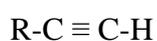
❖ Les alcynes

On peut également avoir une triple liaison entre deux carbones, ce qui donnera lieu à une nouvelle famille d'hydrocarbures. On les appelle alcynes.

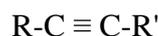


C'est le plus simple ; il s'agit de l'acétylène (nom usuel), dont le nom standard est éthyne.

Par substitution d'un radical R quelconque, on obtient :



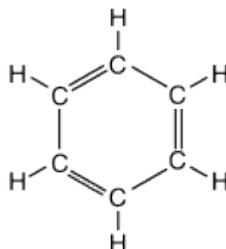
On peut aussi substituer les deux hydrogènes :



❖ Hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques, contrairement aux précédents qui sont des chaînes linéaires, comportent un cycle de carbones. Ce cycle se nomme *noyau benzénique*. Il contient des doubles liaisons, et les aromatiques sont donc insaturés.

Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le *benzène* [C₆H₆] :



Le noyau benzénique présente une symétrie. Il est entouré de 6 atomes d'hydrogène, auxquels on peut substituer des radicaux. Si on ne substitue qu'un seul hydrogène, on conserve la symétrie, et on a une molécule unique. Mais si on en substitue plusieurs, il y a plusieurs façons de le faire. Prenons un exemple simple, le chlorobenzène, obtenu en substituant un hydrogène par un atome de chlore. Sa formule brute est : C₆H₅Cl. C'est le mono-chlorobenzène.

Si on substitue deux hydrogènes par deux chlores, on obtient du di-chlorobenzène. Mais il y a trois façons différentes de placer les deux atomes de chlore, selon qu'ils sont consécutifs, ou séparés par un ou deux hydrogènes. S'ils étaient séparés par trois hydrogènes, on obtiendrait une molécule où les chlores sont séparés par DEUX hydrogènes, mais de l'autre côté du cycle.

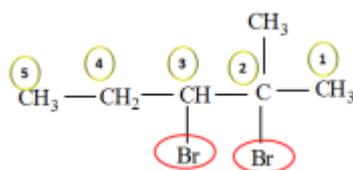
Si les deux atomes sont consécutifs, c'est la position ortho ; s'il y a un hydrogène entre les deux, c'est la position méta ; s'il y en a trois, c'est la position para. Les molécules correspondantes sont l'ortho-di-chlorobenzène, le méta-di-chlorobenzène et le para-di-chlorobenzène.

1.5.2 Halogénures, Dérivés halogènes :

Les halogènes sont des éléments chimiques constituant le sous-groupe VII B de la classification périodique, au nombre de cinq : le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br), l'iode (I) et l'astate (At) ; précédant immédiatement chacun des gaz inertes – sauf l'hélium –, ils possèdent 7 électrons de valence et présentent un caractère électronégatif et oxydant très accusé lié à leur tendance à capter un électron pour saturer leurs orbitales de valence à 8 électrons, soit en formant des ions halogénures comme Cl⁻, soit en établissant des liens de covalence.

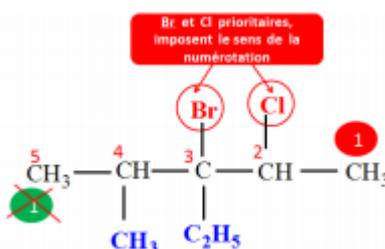
R-X : **R** le squelette et **X** les halogènes

• Chaîne ramifiée halogénée



Nom: 2,3- dibromo 2- méthyl pentane

• Chaîne ramifiée contenant deux halogènes différents



Nom : 3-bromo 2- chloro 3- éthyl 4- méthyl pentane

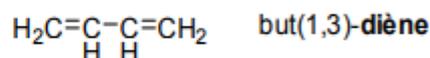
Les dérivés halogénés résultent du remplacement, par des halogènes F, Cl, Br, I, d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène des hydrocarbures. Ils se rencontrent rarement à l'état naturel. Il en existe une très grande variété dont la réactivité diffère notablement selon qu'ils sont saturés ou non, aliphatiques ou aromatiques, mono- ou polyhalogénés ; les dérivés fluorés ont un comportement particulier. Leur nomenclature les désigne par le nom de l'hydrocarbure précédé du préfixe halogéno (fluoro, chloro, bromo, iodo) complété par l'indication de la position occupée par l'halogène. Ils sont couramment dénommés halogénures d'alkyle, d'alcényle, d'aryle.

Alcools, thiols, thioethers, phenols, amine aldehydes polyfonctionnels

1.5.3 Les composés polyfonctionnels

Ce sont des composés qui possèdent plusieurs fonctions identiques ou différentes

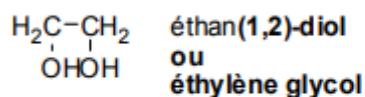
- ✓ Un composé qui présente une double liaison est dit **alcène**
- ✓ Un composé qui présente deux doubles liaisons est dit **diène**

Exemple :

- ✓ Un composé qui présente trois doubles liaisons est dit **triène**
- ✓ S'il présente ∞ doubles liaisons est dit **polyène**.
- Un composé qui présente une fonction $-\text{OH}$ est dit **alcool**.

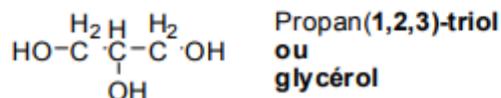
- Un composé qui présente deux fonctions $-OH$ est dit diol.

Exemple :



- Un composé qui présente trois fonctions $-OH$ est dit triol.

Exemple :



1.5.4 Composés polyfonctionnels hétérocycles :

Un hétérocycle est un composé organique comportant un ou plusieurs cycle(s) carboné(s) contenant un ou plusieurs atome(s) différent(s) du carbone. Ce peut être l'azote, l'oxygène ou le soufre. Certains sont saturés, d'autres non.

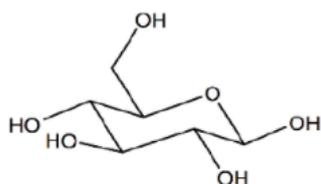
Un hétéroatome est différent du carbone, les plus fréquents sont :

- N azote
- O oxygène
- S soufre

Mais il existe aussi : P (Phosphore), As (arsenic) et Si (silicium)

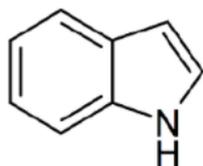
On distingue deux classes d'hétérocycles :

- k) Les hétérocycles non aromatiques, qui s'apparentent fortement, de part leur réactivité chimique, aux composés acycliques de structure voisine



l)

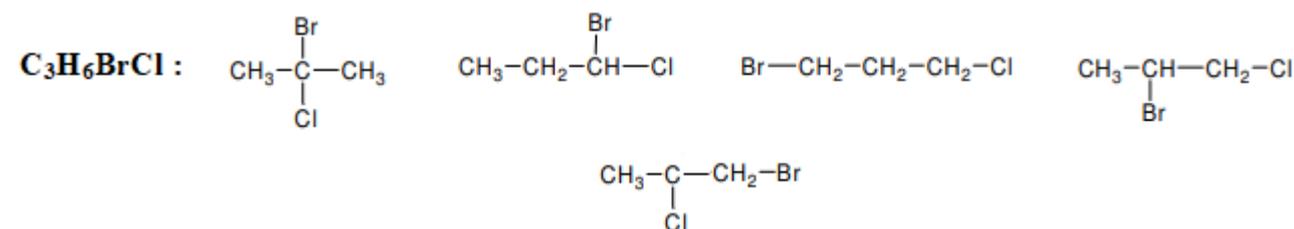
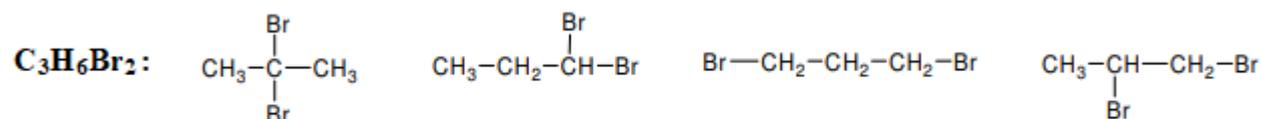
- m) Les hétérocycles présentant un caractère aromatique, qui possèdent des propriétés analogues au benzène



1.6 Exercices corrigés**Exercice 01 :**

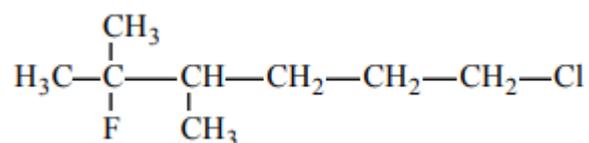
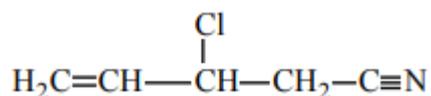
Donner les formules semi-développées de tous les isomères possibles des formules brutes suivantes:

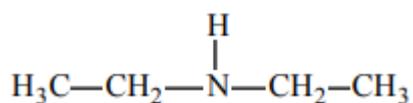
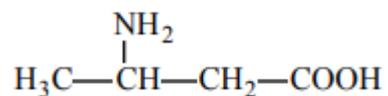
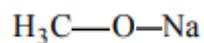
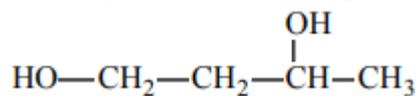
C_3H_4 , $C_3H_6Br_2$, C_3H_6BrCl .

Solution :**Exercice 02 :**

Donner les formules semi-développées et développées des composés suivants :

- 3-chloropent-4-ène-1-nitrile
- 1-chloro-5-fluoro-4,5-diméthylhexane
- butane-1,3-diol
- 3-hydroxyhexanal
- méthanolate de sodium
- acide 3-aminobutanoïque
- diéthylamine

Solution

**Exercice 03 :**

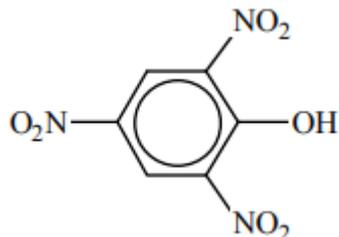
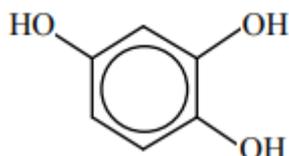
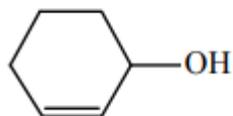
Nommer, selon la nomenclature officielle, les molécules ci-dessous :

4-méthylcyclohexan-1-amine

cyclohex-2-én-1-ol

benzène 1,2,4-triol

2,4,6-trinitrophénol

Solution :

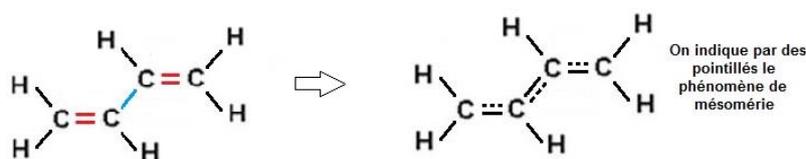
Chapitre 2 : Mécanismes réactionnels en chimie organique

2.1 Résonance et mésomérie

On peut présenter l'**effet mésomère** comme une description de la répartition des électrons dans les molécules le plus souvent organiques. Elles ont généralement une alternance π - σ - π , n - σ - π , v - σ - π ou n - σ - v (n = non liant et v = vacance électronique). Pour aborder cette notion, on utilisera la notion de liaison chimique, le formalisme de Lewis et la notion d'électronégativité des atomes.

La résonance est un concept fondamental dans les modèles des liaisons de valence. Elle indique que la forme mésomère définie par un schéma de Lewis unique n'est pas toujours suffisante pour décrire correctement la répartition électronique.

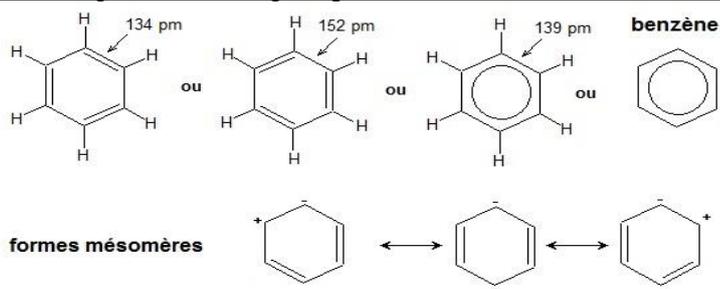
Exemple : le butadiène. Le schéma de Lewis classique pour cette molécule fait apparaître deux liaisons doubles et une liaison simple centrale carbone-carbone ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).



Le renforcement de la liaison centrale et l'affaiblissement des liaisons doubles ne peuvent être justifiés que par l'existence de formes mésomères qui montrent les déplacements des électrons π dans la molécule. On qualifie de "conjuguée" les liaisons et leur déplacement modifie leurs caractéristiques. Le schéma de résonance suivant avec 3 formes mésomères représente la molécule réelle mais il s'agit de formules limites :



Lorsqu'il est nécessaire de combiner plusieurs formes mésomères, cela indique que l'appariement des électrons sur les liaisons n'est pas statique : il est dit résonant. Un exemple typique de résonance des électrons se trouve dans la molécule de benzène :



L'hybride de résonance traduit le mélange de **formules mésomères limites**, il est le symbole graphique d'une fonction d'onde qui est la combinaison linéaire des différentes fonctions mésomères limites. Les formules limites de Lewis sont reliées par une **flèche double**. Dans l'hybride de résonance, on illustre la délocalisation des liaisons par des traits en pointillés (ou un cercle pour le benzène).

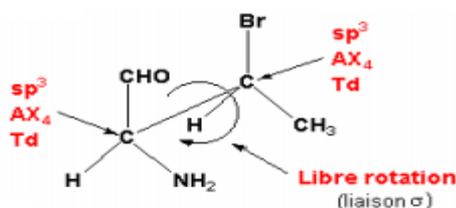
2.2 La conjugaison

D'une manière générale des liaisons multiples (doubles ou triples) sont dites conjuguées si elles font partie d'un enchaînement où elles alternent avec des liaisons simples.

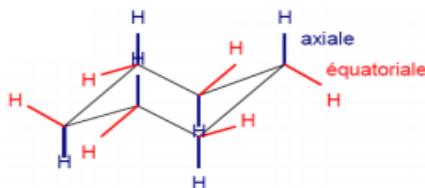
La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison. Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement. Les groupements donneurs (note +M) sont OH, NH₂ et Les groupements attracteurs (note -M) sont C=O, C=N.

Donneur (+M)			Attracteur (-M)		
O ⁻	S ⁻	NR ₂	NO ₂	CHO	CN
NHR	NH ₂	NHCOR	COR	CO ₂ H	SO ₂ R
OR	OH	OCOR	CO ₂ R	SO ₂ OR	CONH ₂
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR ₂		
R	Ar				

n) Représentation perspective (ou perspective cavalière) :

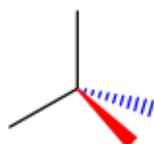


La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques :



2.2.1 Représentation projective ou convention de Cram :

Elle consiste à représenter une liaison par convention :

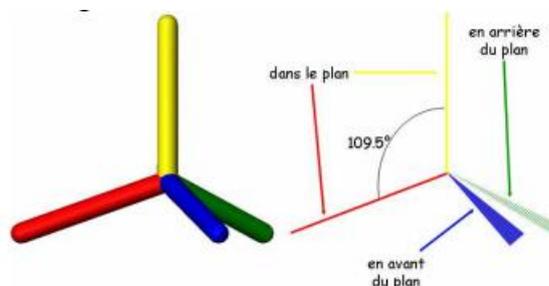


Liaison dans le plan du papier : ———

Liaison en avant du plan du papier : ———

Liaison en arrière du plan du papier : ———

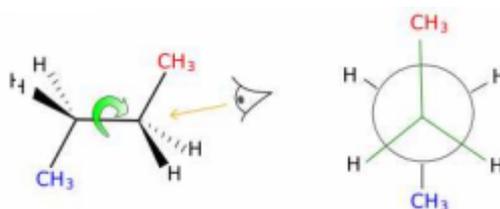
On place généralement la chaîne hydrocarbonée la plus longue dans le plan de la figure.



2.2.2 Projection de Newman

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée : Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120° .

Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

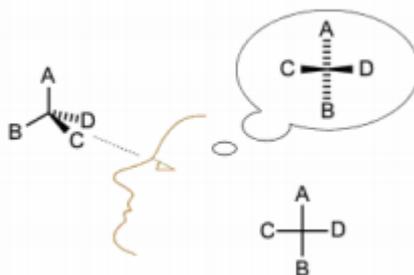


La Projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes conformations (on passe d'un conformère à un autre par rotation autour d'une liaison simple C-C).

2.2.3 Projection de Fisher :

En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas. Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.



Cette représentation est utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés. Les stéréoisomères peuvent être des isomères de configuration ou des isomères de conformation:

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes. Les molécules de deux isomères ne sont pas superposables.

On distinguera l'isométrie de constitution et la stéréoisométrie.

Isométrie de constitution.

Deux isomères de constitution ont même formule brute mais des formules semi-développées planes différentes.

Exemple :

C_3H_8O	Propan-1-ol	$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$
C_3H_8O	Propan-2-ol	$CH_3 - CHOH - CH_3$

2.3 Stéréoisométrie.

Lorsqu'on considère une molécule dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isométrie peuvent apparaître. On parle alors d'isométrie spatiale ou de stéréoisométrie (du grec stéréos : solide)

Deux stéréoisomères ont la même formule semi-développée plane mais des formules différentes dans l'espace à trois dimensions. On étudiera :

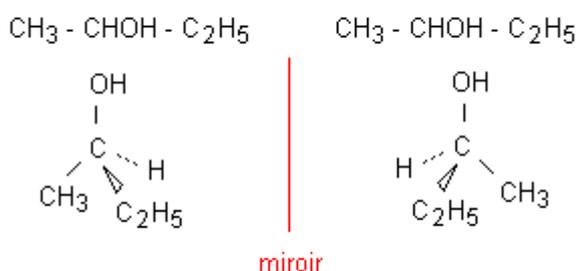
2.3.1 La stéréoisométrie de configuration

La stéréoisométrie de configuration : qui comprend deux types :

la stéréoisométrie optique ou énantiométrie : Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. C'est le cas, notamment, d'une molécule possédant un atome de carbone asymétrique (un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents).

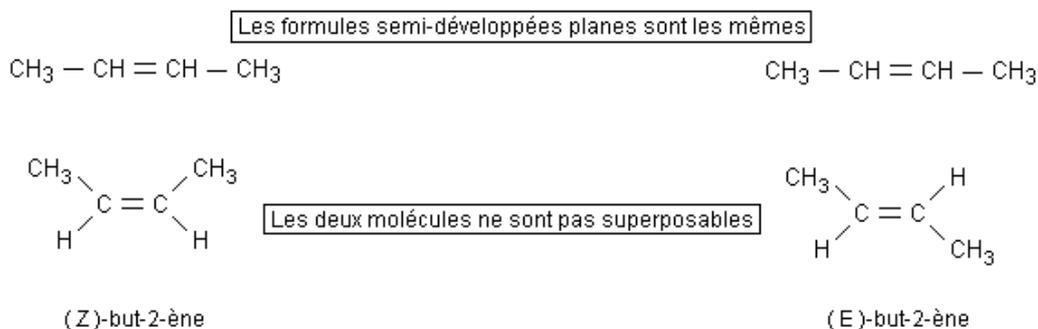
Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés énantiomères.

Les formules semi-développées planes sont les mêmes



Les deux molécules ne sont pas superposables

la stéréoisomères de configuration Z / E : Le but-2-ène $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ possède 2 stéréoisomères non superposables :



Les préfixes Z (Zusammen : ensemble) et E (Entgegen : opposés) viennent de l'allemand

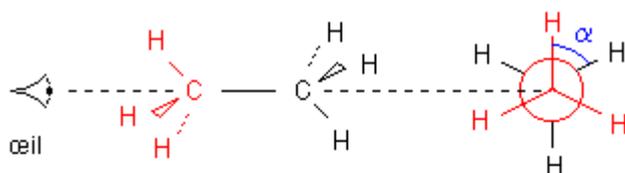
Les 2 atomes H sont "ensemble" du même côté de la liaison double.

Les 2 atomes H sont "opposés" de part et d'autre de la liaison double.

Les deux produits sont donc séparables et possèdent des propriétés différentes. Par exemple, la température d'ébullition normale du (Z)-but-2-ène est de 3,7 °C alors que celle de l'isomère (E)-but-2-ène est de 0,9 °C.

2.3.2 La stéréoisomérie de conformation

Considérons un modèle éclaté de la molécule d'éthane et effectuons une projection de Newman :



L'œil voit l'atome de **carbone rouge (cercle rouge)**. L'atome de carbone noir est caché mais les atomes noirs d'hydrogène sont visibles.

α peut prendre n'importe quelle valeur entre 0° et 360°

Si $\alpha = 0^\circ$ ou 120° ou 240° on a une conformation éclipsée

Si $\alpha = 60^\circ$ ou 180° ou 300° on a une conformation décalée (ou étoilée)

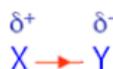
Prenons comme solide de référence le groupe méthyle rouge et faisons tourner par rapport à ce référentiel le groupe méthyle noir autour de l'axe C - C. La molécule passe par une infinité de structures appelées conformations (α varie entre 0° et 360°). Passer d'une conformation à une autre se fait sans rompre de liaisons.

Au cours de la rotation d'un groupe méthyle par rapport à l'autre, l'énergie de la molécule d'éthane varie. Cette énergie est minimale dans les conformations décalées et maximale dans les conformations éclipsées. Par conséquent la conformation décalée est la plus stable et donc la plus probable.

2.4 Effets électroniques des molécules organiques

2.4.1 Effet inductif

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif. En d'autres termes, l'effet inductif est la transmission par des groupements d'atomes, de la polarité d'une liaison σ . Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes

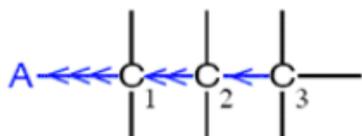


On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

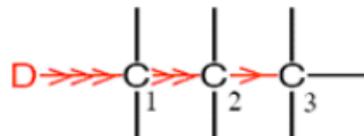
Groupements à effet inductif donneur (+I).

Exemples : F⁻, Cl⁻, Br⁻, OH⁻, NH₂⁻, CN⁻, NO₂⁻.

Effet inductif attracteur (-I)

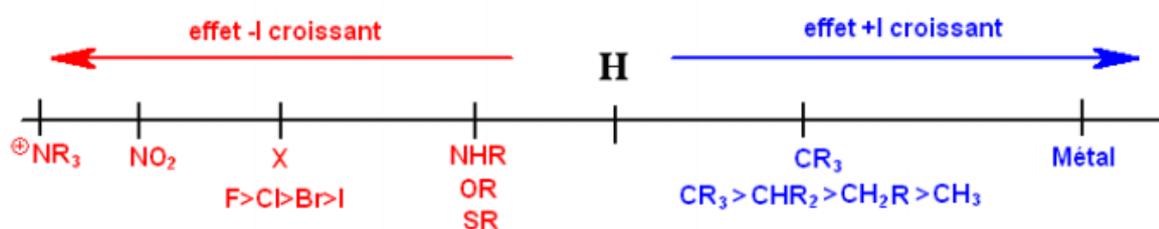


Effet inductif donneur (+)



Remarque : l'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (presque nulle au-delà de 3 à 4 liaisons).

Classement des effets inductifs



Effet inductif

Donneur (+I)	Attracteur (-I)		
O ⁻	NR ₃ ⁺	COOH	OR
COO ⁻	SR ₂ ⁺	F	COR
CR ₃	NH ₃ ⁺	Cl	SH
CHR ₂	NO ₂	Br	SR
CH ₂ R	SO ₂ R	I	OH
CH ₃	CN	OAr	Ar
D	SO ₂ Ar	COOR	

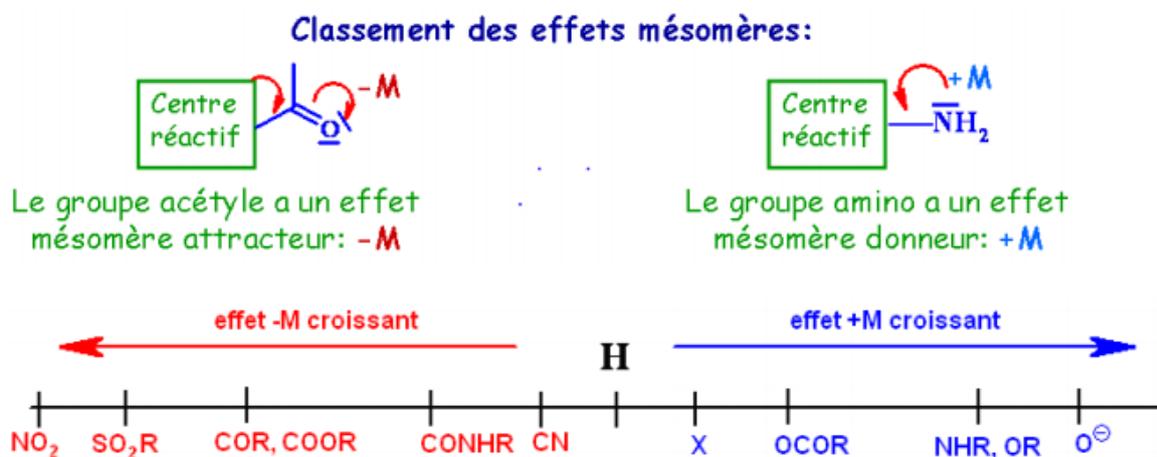
2.4.2 Effet mésomère

Définition et classification : Le déplacement des doublets d'électrons de liaison π ou des doublets non liants (n) crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons. C'est l'effet mésomère. L'effet mésomère concerne:

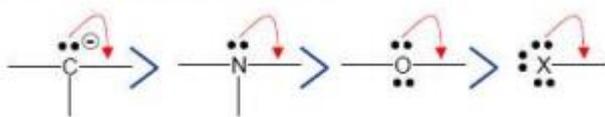
- Les électrons π
- Les doublets d'électrons libres
- Les charges.

La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison.

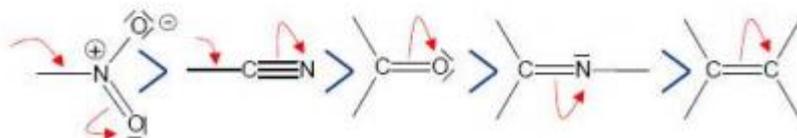
On note deux types d'effets mésomères. Les effets donneurs d'électrons (+M) et les effets attracteurs d'électrons (-M) :



✓ Effet mésomère donneur (+M) :



✓ Effet mésomère attracteur (-M) :



Effet mésomère

Donneur (+M)			Attracteur (-M)		
O ⁻	S ⁻	NR ₂	NO ₂	CHO	CN
NHR	NH ₂	NHCOR	COR	CO ₂ H	SO ₂ R
OR	OH	OCOR	CO ₂ R	SO ₂ OR	CONH ₂
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR ₂		
R	Ar				

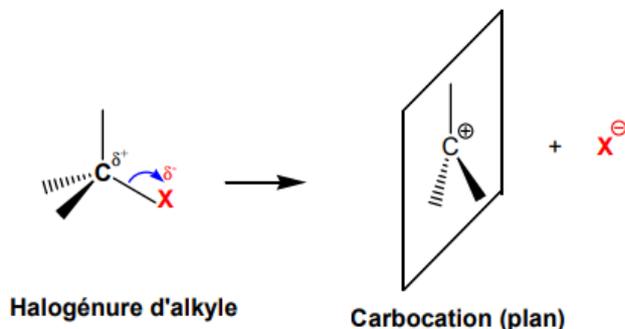
2.5 Substitution nucléophile

La substitution nucléophile résulte de l'attaque nucléophile sur un substrat par une espèce riche en électrons (molécule neutre ou anion) et du départ nucléofuge d'un groupement emportant un doublet d'électrons :

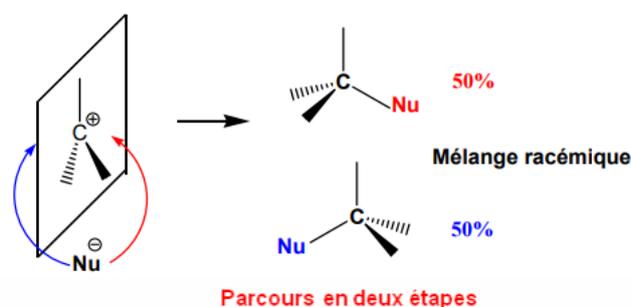
2.5.1 Substitution nucléophile monomoléculaire (SN1)

Mécanisme de la réaction : réaction en deux étapes :

1 ère étape (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan



2 ème étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan



2.5.2 Substitution nucléophile bimoléculaire (SN2)

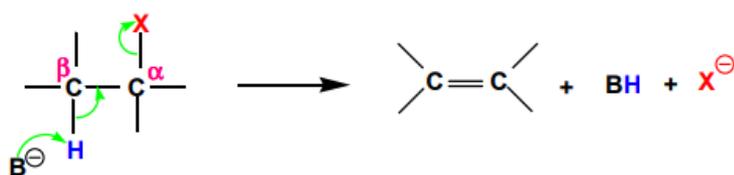
Mécanisme de la réaction : La rencontre du substrat et du réactif se fait simultanément selon un mécanisme concerté : le nucléophile s'approche du carbone par le côté opposé au nucléofuge (attaque dorsale). L'état de transition présente un carbone penta-coordiné (très instable), où la liaison C—X commence à se rompre alors que la liaison Nu—C commence à se former. Les trois autres liaisons sont coplanaires.



2.6 Eliminations

En chimie organique, une élimination (ou β -élimination) est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène.

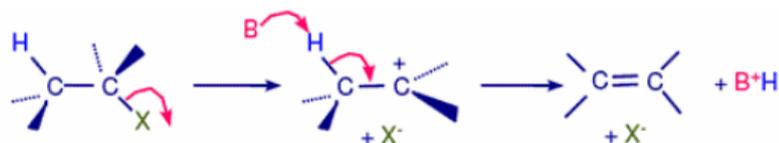
Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons σ par une liaison π



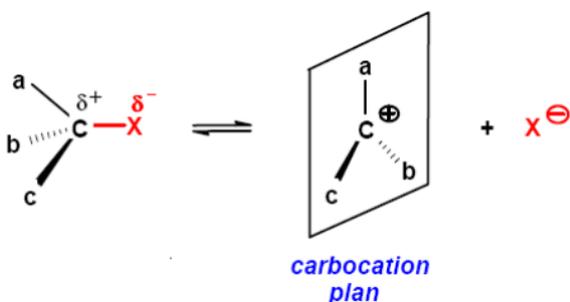
Comme pour la substitution nucléophile il existe une élimination unimoléculaire et une élimination bimoléculaire que l'on note respectivement E1 et E2.

2.6.1 Élimination unimoléculaire (E1)

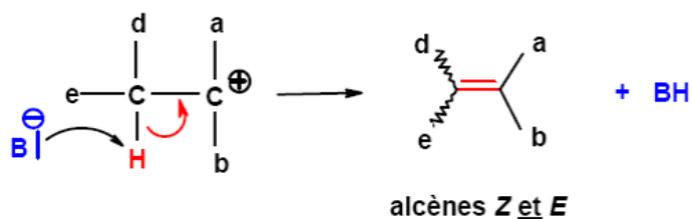
Mécanisme de la réaction : réaction en deux étapes :



1^{ère} étape (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



2^{ème} étape (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène

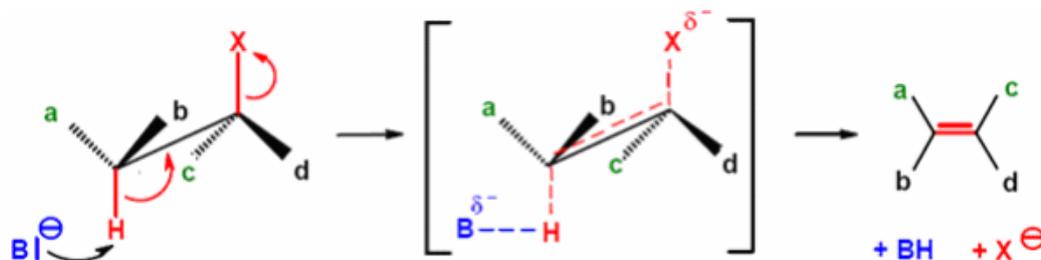


2.6.2 Élimination bimoléculaire (E2)

Mécanisme de la réaction : le mécanisme est concerté : passage par un état de transition.



L'attaque de la base et la rupture des liaisons C-X et C-H se font simultanément : la base attaque la liaison C-H qui s'affaiblit, pendant que la liaison C-X se polarise.



Les liaisons C-X et C-H doivent être antipériplanaires (même plan), X et H doivent se trouver sur deux côtés opposés (en position anti).

Règle de Zaitsev:

Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) : Réaction régiosélective.

2.7 Les réactions radicalaires

Les radicaux se forment par rupture homolytique d'une liaison covalente.

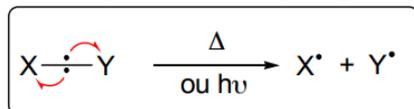
Les atomes libres radicalaires sont des espèces très réactives de durée de vie de l'ordre de 10^{-2} s ; électriquement neutres, ils se manifestent par leurs propriétés paramagnétiques et peuvent être détectés par RPE (résonance paramagnétique électronique). Ces espèces interviennent surtout en phase gazeuse.



Ainsi l'atome de brome se forme par photolyse de la molécule de Brome.

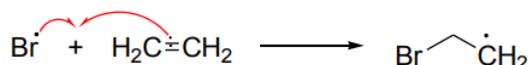
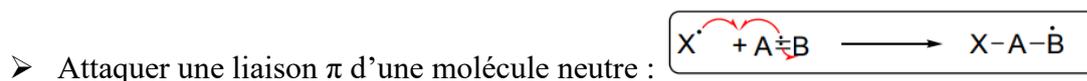
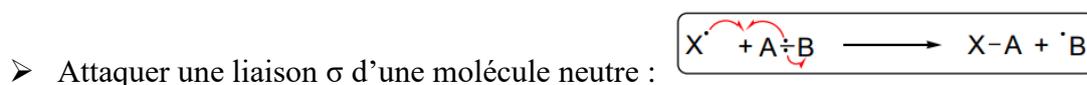
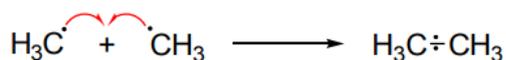
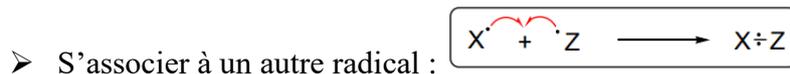
1. rupture

Dans la rupture homolytique ou radicalaire d'une liaison (homolyse de liaison) chaque atome participant à la liaison reprend l' e^- qu'il avait mis en commun en formant la liaison covalente.



2. formation

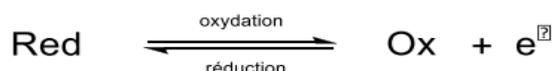
Les radicaux libres ainsi formés peuvent alors former de nouvelles liaisons de 3 façons différentes :



2.8 Réactions oxydation/réduction

Oxydation : Réaction au cours de laquelle une espèce chimique perd des électrons

Réduction : Réaction au cours de laquelle une espèce chimique gagne des électrons



Oxydant : espèce capable de gagner des électrons

Réducteur : espèce capable de perdre des électrons

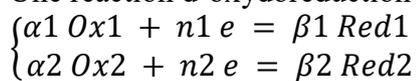
Nombre d'oxydation

Le nombre (ou degré) d'oxydation est un concept introduit pour déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique. Il correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'atome est dans son édifice, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

C'est un nombre entier, algébrique ou nul. Il est représenté à côté du symbole chimique par un chiffre romain et un signe (+ ou -).

Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction ou rédox correspond à un échange d'électrons entre deux couples :



A pour équation bilan : $n_2 \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 \beta_2 \text{Red}_2 = n_1 \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 \beta_1 \text{Red}_1$.

Une équation d'une réaction rédox ne fait pas apparaître les électrons transférés dans l'équation.

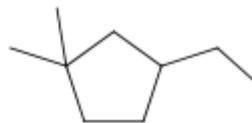
2.9 Exercices corrigés**Exercice 01**

1) Nommez les molécules suivantes :

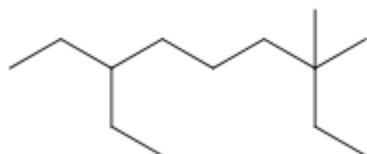
a)



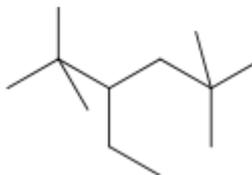
b)



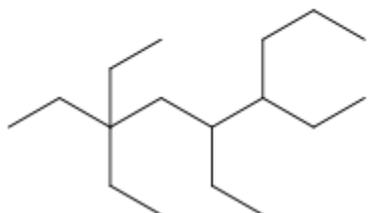
c)



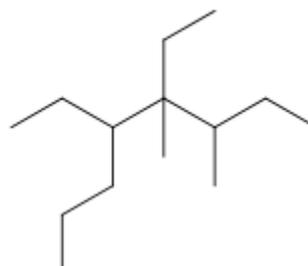
d)



e)



f)



2) Dessinez les molécules selon leurs nomenclatures :

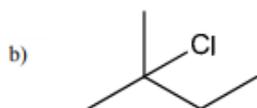
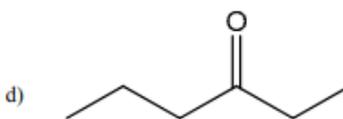
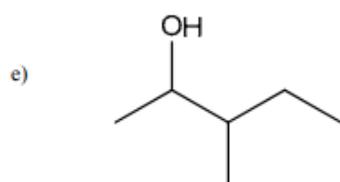
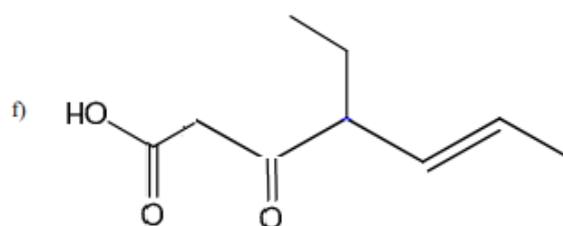
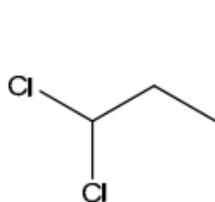
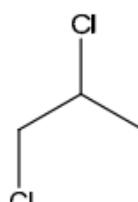
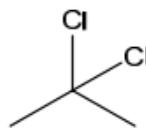
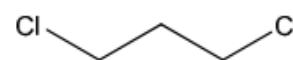
- Hex-2-ène-4-yne
- 2-chloro-2-méthylbutane
- hepta-2,4-diène
- hexan-3-one
- pentan-2-ol
- acide-3-oxo-4-éthylpenta-5-énoïque

Solution

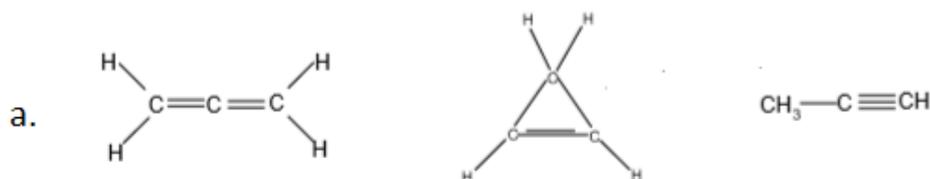
1) La nomenclature des molécules :

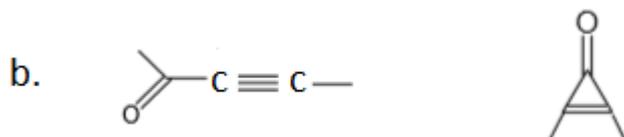
- 2,2-diméthylpentane
- 3-éthyl-1,1-diméthylcyclopentane
- 7-éthyl-3,3-diméthylnonane
- 3-éthyl-2,2,5,5-tétraméthylhexane
- 3,3,5,6-tétraéthylnonane
- 4,5-diéthyl-3,4-diméthyl-octane

2) Dessin des molécules selon leurs nomenclatures :

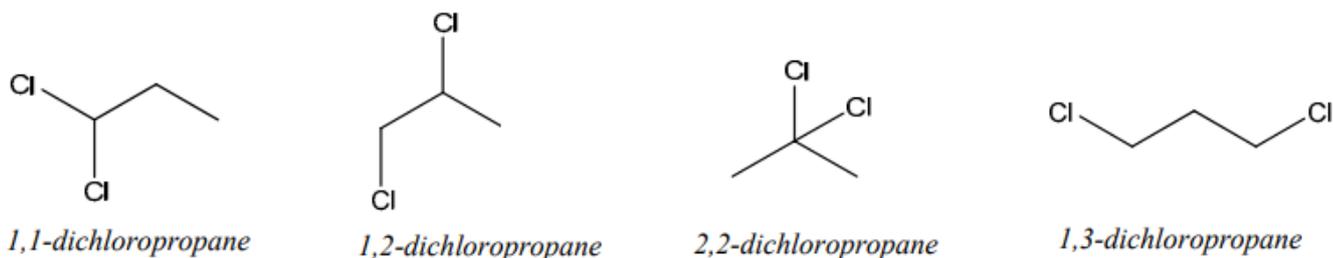
*hex-2-ène-4-yne**2-chloro-2-méthylbutane**hepta-2,4-diène**hexan-3-one**3-méthylpentan-2-ol**acide-3-oxo-4-éthylpent-5-énoïque*Les isomères de la formule $C_3H_6Cl_2$ sont :*1,1-dichloropropane**1,2-dichloropropane**2,2-dichloropropane**1,3-dichloropropane***Exercice 02**

- Donner Les isomères de C_3H_4
- Ecrire les deux isomères de formule C_5H_6O ayant chacun un groupement carbonyle et deux groupements méthyle ;
- Ecrire Les isomères de $C_3H_6Cl_2$ en donnant leurs noms de nomenclature.

Solution :

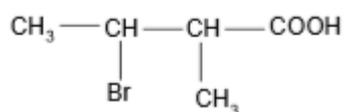


c. Les isomères de la formule $C_3H_6Cl_2$ sont :



Exercice 03 :

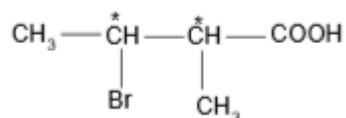
On considère l'acide bromé suivant :



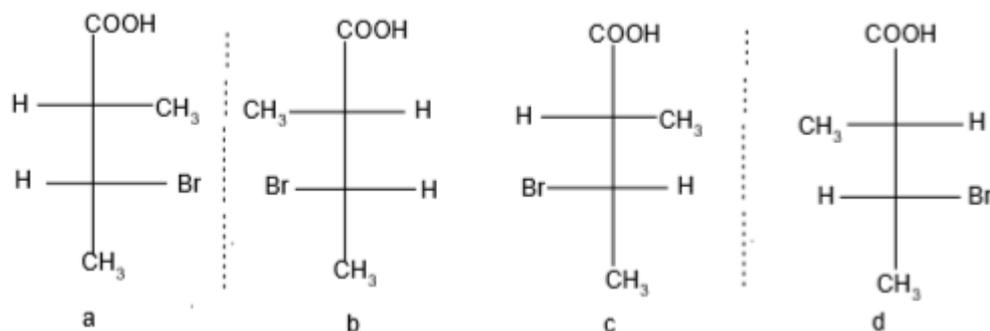
- Quel est le nombre total de stéréoisomères ?
- Les représenter en projection de FISHER.
- Donner la configuration absolue des carbones asymétriques.
- Préciser la relation qui existe entre les différents stéréoisomères

Solution

a) nombre total de stéréoisomères, $2C^* \Rightarrow 2^2 = 4$ stéréoisomères.



b) Représentation en Projection de Fisher



c) La configuration absolue des carbones asymétriques :

a (S- R), b (R- S), c (S- S), d (R- R)

d) Relation d'isomérisation :

a et b, c et d : couples d'énantiomères.

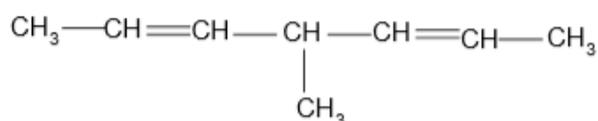
a et c, a et d, b et c, b et d : couples de Diastéréoisomères.

Exercice 04 :

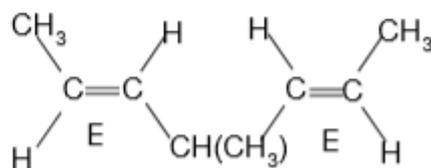
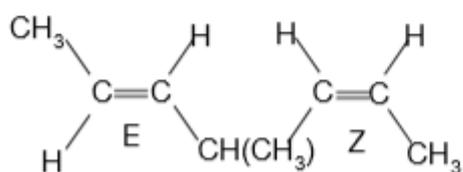
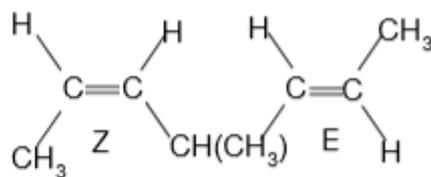
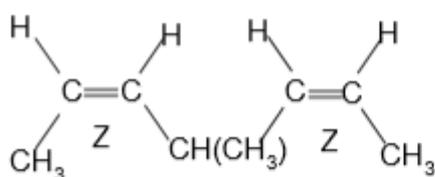
Représenter les configurations de la molécule 4-méthylhepta-2,5-diène en précisant les notations Z, E ou R, S ainsi que les relations d'isomérisation entre elles.

Solution

4-méthylhepta-2, 5-diène

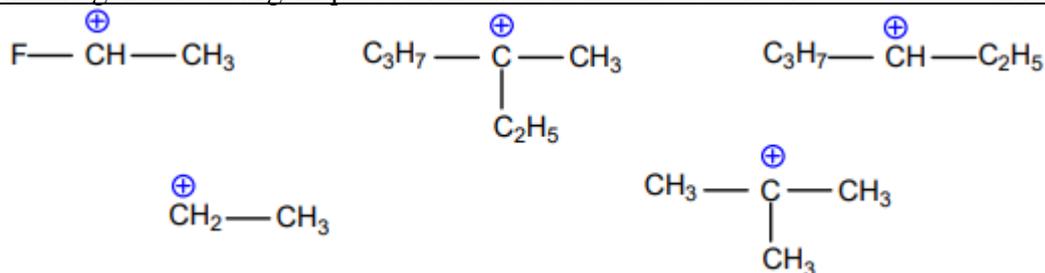


$2C^* \Rightarrow 2^2 = 4$ stéréoisomères géométriques :

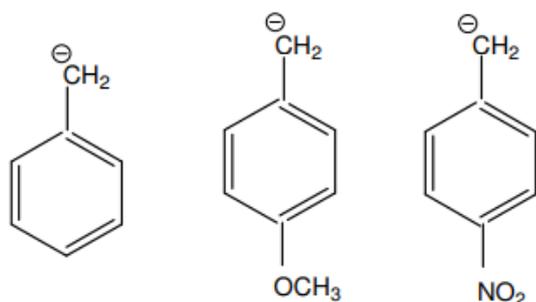
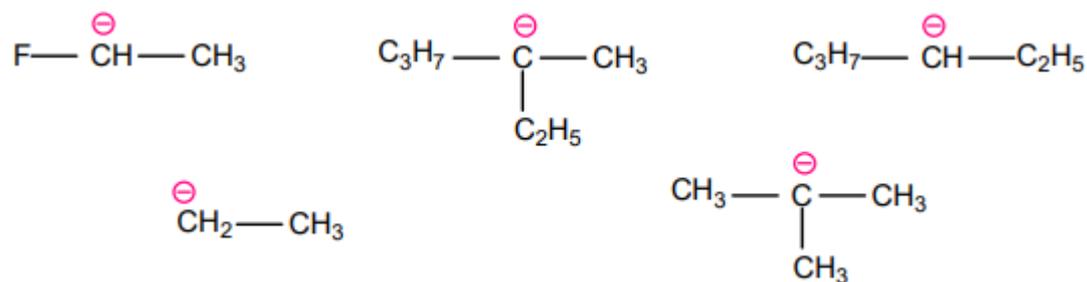


Exercice 05

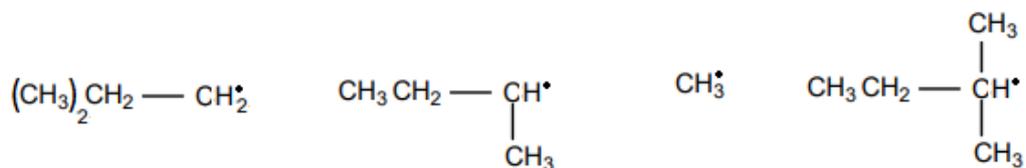
Classer les **carbocations** suivants par ordre de stabilité croissante :



a) Classer les carbanions suivants par ordre de stabilité croissante :

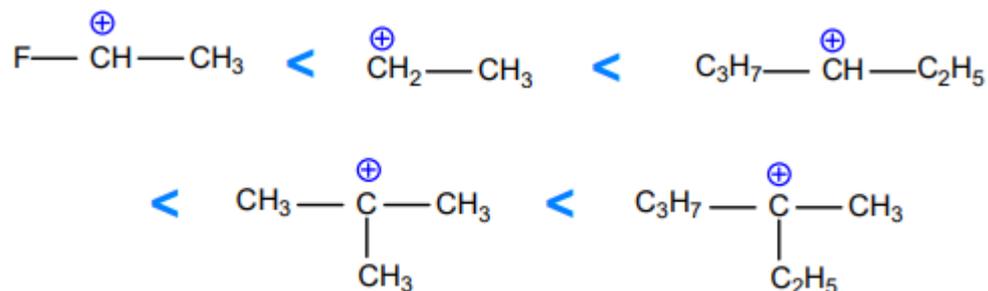


b) Classer les radicaux suivants par ordre de stabilité croissante :

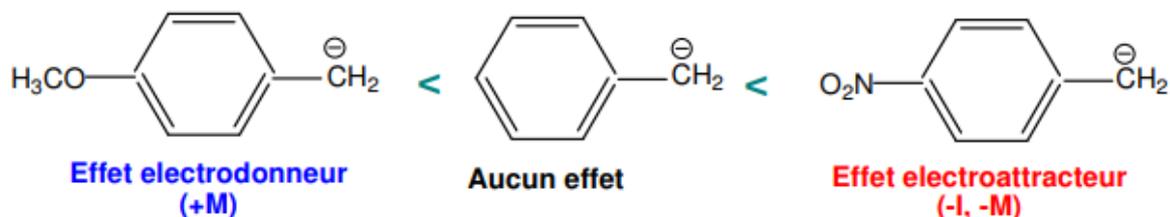
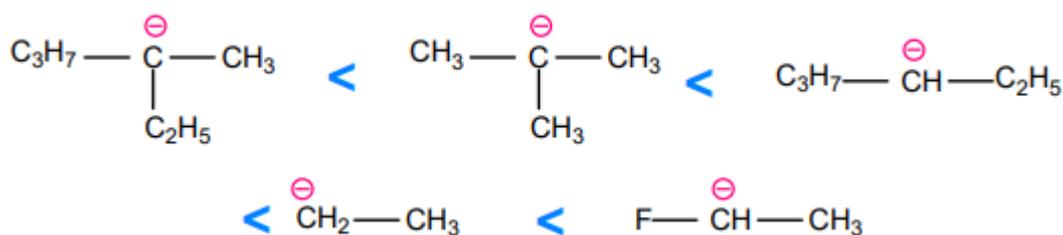


Solution

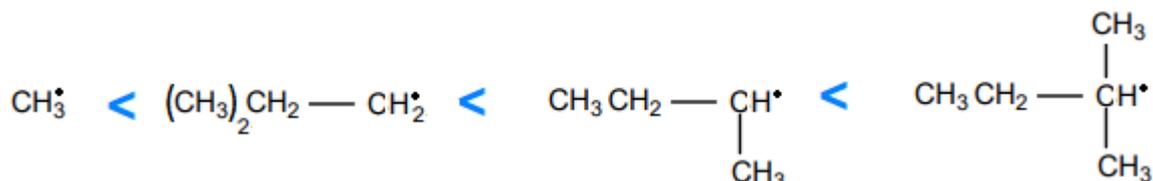
a) Classement des carbocations par ordre de stabilité croissante :



b) Classement des carbanions par ordre de stabilité croissante :

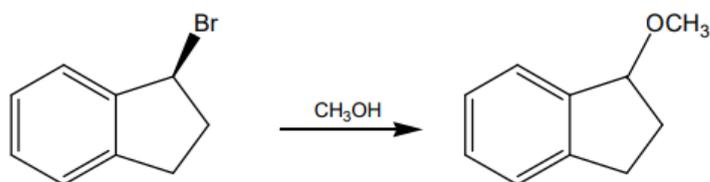


c) Classement des radicaux suivants par ordre de stabilité croissante :



Exercice 06 :

La réaction suivante donne lieu à une réaction de substitution nucléophile :



- Préciser l'ordre (SN1, SN2). Justifiez votre réponse.
- Donner le mécanisme de cette réaction.

Solution

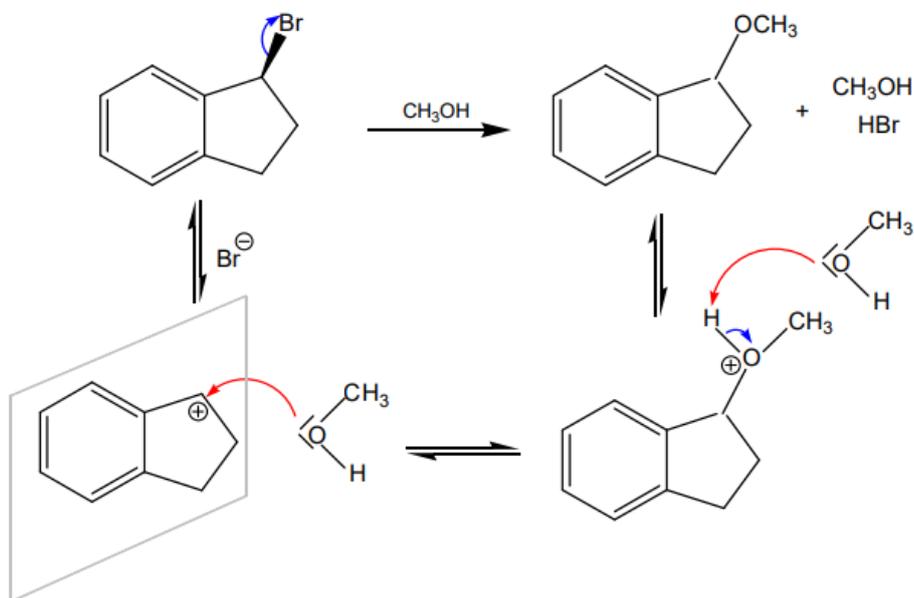
La réaction donne lieu à une réaction de substitution nucléophile de type SN1 car le solvant (CH₃OH) est polaire protique.

La substitution nucléophile de type (SN1) est une réaction en 2 étapes :

- 1^{ère} étape (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.

- 2^{ème} étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.

Mécanisme de la réaction :



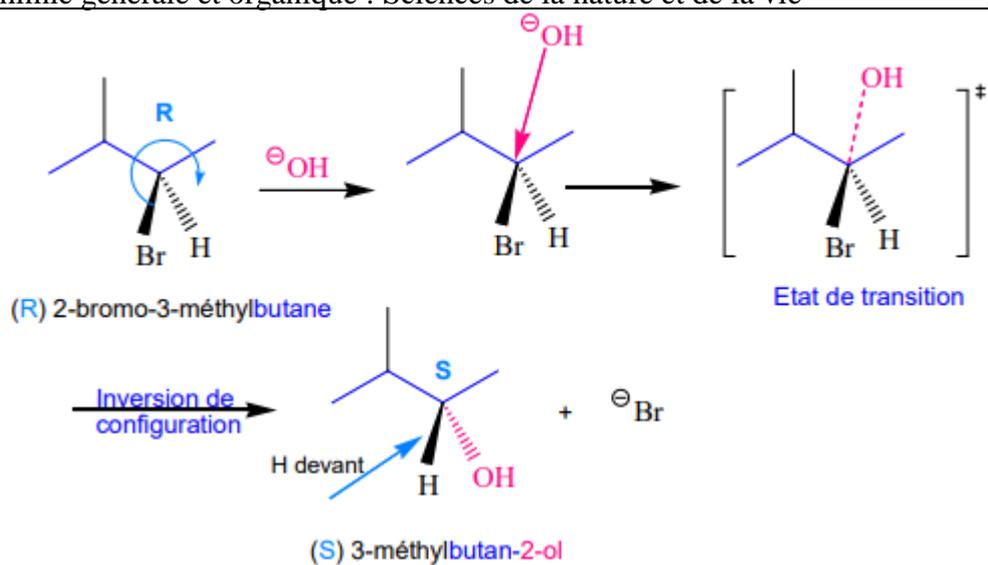
Exercice 07

L'action de la soude sur le (R) 2-bromo-3-méthylbutane donne lieu à une réaction de substitution d'ordre global 2 ($\text{S}_{\text{N}}2$).

Ecrire le mécanisme de cette réaction, en précisant le nom du produit obtenu.

Solution

Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$:



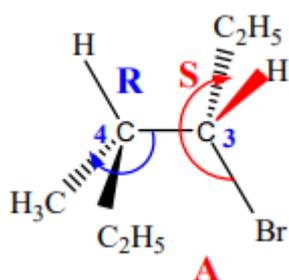
Exercice 08 :

Le 3-bromo-4-méthylhexane (A) de configuration (3S, 4R) est traité par de la potasse à chaud. On obtient (B) majoritaire et (C).

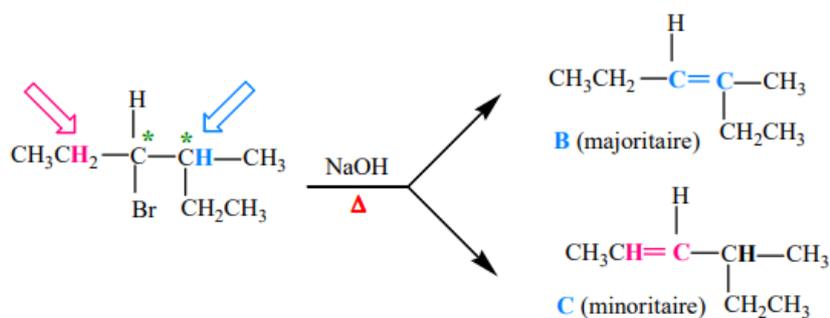
- Sachant que cette réaction est d'ordre 2, écrire le mécanisme et déterminer la stéréochimie de (B).
- Justifier la formation majoritaire de (B).
- Si on fait réagir le (3R, 4R), quel(s) stéréoisomère(s) obtiendrait-on ?

Solution

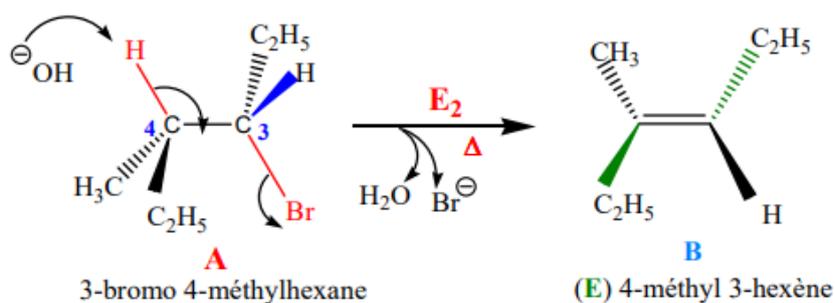
Le 3-bromo-4-méthylhexane (A) de configuration (3S, 4R) est :



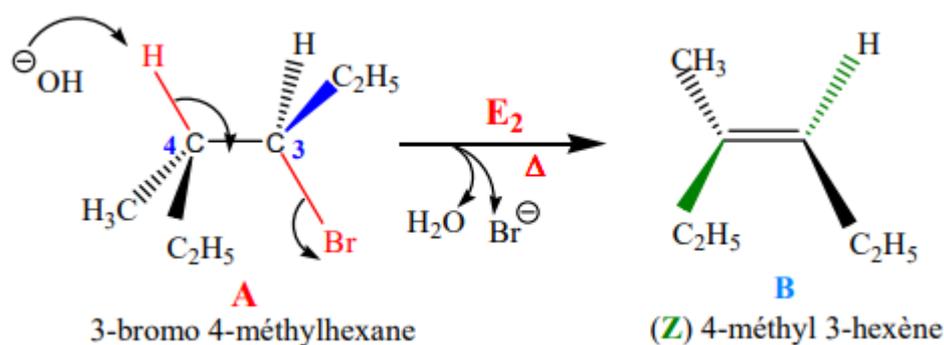
- Traité avec de la potasse à chaud \Rightarrow Elimination
- Réaction d'ordre 2 (E2) : 1 seul isomère Z ou E (Elimination en anti)
- On obtient deux produits B (majoritaire) et C (minoritaire) :



Règle de Zaitsev : Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué : B (majoritaire).



Si on fait réagir le (3S, 4S), on obtiendrait deux stéréoisomères :



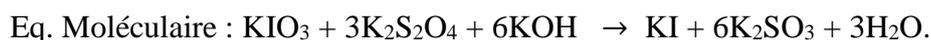
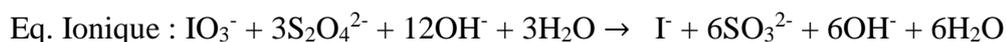
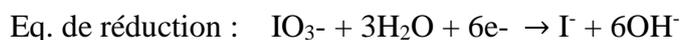
Exercice 09

En utilisant la méthode du nombre d'oxydation :

- Ecrire l'équation ionique et moléculaire de l'oxydation en milieu basique de $S_2O_4^{2-}$ en SO_3^{2-} par réduction de KIO_3 en KI .
- Ecrire l'équation ionique et moléculaire en milieu acide de la réaction rédox de :
 - $MnO_4^- + H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + Mn^{2+}$.

Solution

- p) L'équation ionique et moléculaire de l'oxydation en milieu basique de $S_2O_4^{2-}$ en SO_3^{2-} par réduction de KIO_3 en KI .



- q) L'équation ionique et moléculaire en milieu acide de la réaction rédox de :



Références

1. Steven S. ZUMDAHL, Chimie Générale. Ed. De Boeck, Paris.
2. Elisabeth Bardez, 2009- Chimie générale : Exercices et Problèmes. Ed. Dunod, Paris.
3. R. Sutton, B. Rockett, and P. Swindells, 2009- Chimie pour les étudiants en médecine ... et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes. Ed. De Boeck.
4. JOHN C. Kotz, PAUL M. Treichel JR, 2014-Chimie Générale, Ed, De Boeck.
5. R. Sutton, B. Rockett, and P. Swindells, 2009- Chimie pour les étudiants en médecine ... et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes. Ed. De Boeck.
6. Bernard Valeur, 2006-Techniques de l'ingénieur : la classification périodique, paris, 5, p 25.
7. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
8. Mc Murry, John, Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2ème édition, 2000.
9. P. Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, 19e Edition, 2015
10. Chimie générale, René MILCENT, EDP Sciences, 2007
11. <http://biomimetic.crihan.fr/orga1/ORG1A.ppt>
12. https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours_Ligne/documents/Rentree_19_20/CHIMIE/CHAP_2_Liaison_Chim.pdf
13. Support de cours Chimie générale, Faculté de Médecine, Professeur Antoine
14. GEDEON, Professeur Ariel de KOZAK. Université Pierre-et-Marie-Curie
15. <https://fmedecine.univ-setif.dz/ProgrammeCours/chimie.Chapitre%20V.pdf>
16. www.edu.upmc.fr/sdv/docs_sdvbmc/Licence/chimieorga/Chap2.pdf