

# *FICHES DE COURS DE CHIMIE*

*P.C.E.M. 1<sup>ère</sup> année*

*Dr. Pascal BEZOU*

# Tables des Matières

<i>THERMOCHIMIE : 1<sup>ER</sup> ET 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE</i>	3
<i>ÉQUILIBRES CHIMIQUES</i>	5
<i>OXYDO-RÉDUCTION</i>	7
<i>ACIDES - BASES</i>	8
<i>ATOMISTIQUE</i>	11
<i>MOLÉCULES : LIAISONS &amp; GÉOMÉTRIE</i>	14
<i>NOMENCLATURE</i>	16
<i>ISOMÉRIE PLANE</i>	18
<i>STÉRÉOISOMÉRIE</i>	20
<i>EFFETS ÉLECTRONIQUES</i>	23
<i>ENTITÉS RÉACTIVES</i>	26
<i>MÉCANISMES RÉACTIONNELS</i>	28
<i>ALCANES - ALCÈNES - ALCYNES</i>	31
<i>HALOGÉNURES D'ALKYLES</i>	34
<i>ALCOOLS - THIOLS - AMINES</i>	34
<i>ALDÉHYDES - CÉTONES - ACIDES ET DÉRIVÉS</i>	37

# CHIMIE GÉNÉRALE

## THERMOCHIMIE : 1<sup>ER</sup> ET 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE

### 1. Définitions

La thermochimie est l'étude des chaleurs de réaction. Les seuls échanges énergétiques entre un système chimique et le milieu extérieur sont, en thermochimie, des quantités de chaleur ( Q ) et le travail volumique ( W ).

Convention de signe : L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur est comptée positivement lorsqu'elle est reçue par le système.

Système ouvert : permet des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

fermé : permet seulement des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

isolé : aucun échange avec le milieu extérieur.

Transformation isochore : transformation à V constant.

isobare : transformation à P constant.

isotherme : transformation à T constant.

adiabatique : transformation pour laquelle  $Q = 0$ .

État standard :  $P = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \# 1 \text{ atm}$  ;  $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$  ;  $[c] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  (  $\text{pH} = 0$  )

État standard biologique :  $T = 310 \text{ K} = 37 \text{ °C}$  (ou  $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$ ) ;  $\text{pH} = 7$

### 2. 1<sup>er</sup> principe (appliquer à un gaz parfait)

Loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$  avec  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \# 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Travail :  $W = -P_{\text{ext}}.dV$

Chaleur :  $Q = C_v.dT + P.dV = C_p.dT - V.dP$

Énergie interne :  $dU = W + Q = C_v.dT$

Enthalpie :  $H = U + PV$

Transformation :

à V cst :  $U = Q_v = C_v.dT$

à P cst :  $H = Q_p = C_p.dT$

à T cst :  $U = 0$

à V et P cst :  $U = H$

Réaction exothermique :  $H < 0$

Réaction endothermique :  $H > 0$

Des relations précédentes, on en déduit : Relation de Mayer :  $C_p - C_v = R$

et Formule de Kirchhoff :  $\frac{d(H)}{dT} = C_p(\text{final}) - C_p(\text{initial})$        $\frac{d(U)}{dT} = C_v(\text{final}) - C_v(\text{initial})$

H ne dépend pas du chemin suivi :

$$H_{1-3} = H_{1-2} + H_{2-3}$$



Loi de Hess :  $H_{\text{réaction}} = H_{\text{formation des produits}} - H_{\text{formation des réactifs}}$

### 3. 2<sup>ème</sup> principe

Entropie :  $dS = dS_{\text{ext}} + dS_{\text{int}}$

$dS_{\text{ext}}$  : échange de chaleur avec le milieu extérieur :  $dS_{\text{ext}} = \frac{Q}{T}$

$dS_{\text{int}}$  : génération d'entropie à l'intérieur du système : pour une transformation réversible  $dS_{\text{int}} = 0$   
pour une transformation irréversible  $dS_{\text{int}} > 0$

donc pour une transformation réversible :  $dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$

et pour une transformation irréversible :  $dS > \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$

### 4. Loi de Nernst (3<sup>ème</sup> principe)

S tend vers 0 quand T tend vers 0, et on a  $S = 0$  à  $T = 0$

Enthalpie libre :  $G = H - TS$

$$G = H - T \cdot S$$

Réaction spontanée si  $G < 0$

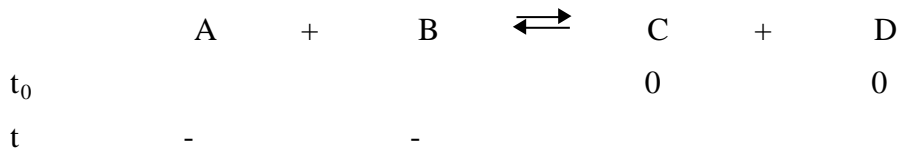
A l'équilibre  $G = 0$

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(PV) - d(TS) = -P \cdot dV + T \cdot dS + d(PV) - d(TS) = V \cdot dP - S \cdot dT$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

# CHIMIE GÉNÉRALE

## ÉQUILIBRES CHIMIQUES



, , , et : coefficients stoechiométriques

: degré d'avancement de la réaction

Équilibre chimique : les 2 réactions inverses sont possibles dans les mêmes conditions et se produisent simultanément. Elles sont incomplètes et on atteint un état d'équilibre.

### 1. Variance du système

La variance  $v$  d'un équilibre chimique est le nombre de paramètres qu'il faut fixer pour déterminer l'équilibre.

Règle des phases :  $v = c + 2 -$

$c$  : nombre de constituants indépendants =  $n - r$  avec  $n$  : nombre de constituants

et  $r$  : nombre de relation entre constituants

2 : correspond au 2 paramètres  $P$  et  $T$

: nombre de phases homogènes (2 gaz = 1 phase ; 2 liquides miscibles = 1 phase ;

2 liquides non miscibles = 2 phases ; 2 solides = 2 phases)

### 2. Enthalpie libre

$dG = V.dP - S.dT + \sum \mu_i.dn_i$  (car la composition n'est plus constante,  $dn_i \neq 0$ )

à  $P$  et  $T$  constantes :  $dG = \sum \mu_i.dn_i = (\sum \mu_C + \sum \mu_D - \sum \mu_A - \sum \mu_B) d = G.d$

Le potentiel chimique peut être défini à partir des pressions, des fractions molaires, ou des activités.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT.\ln(P_i) \quad G = (\sum \mu_C^0 + \sum \mu_D^0 - \sum \mu_A^0 - \sum \mu_B^0) + RT.\ln \frac{P_C . P_D}{P_A . P_B}$$

$$G = G^0 + RT.\ln \frac{P_C . P_D}{P_A . P_B}$$

### 3. A l'équilibre

$$G = G^0 + RT \cdot \ln K_p = 0 \qquad G^0 = - RT \cdot \ln K_p$$

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = - \frac{d}{d T} \frac{G^0}{RT}$$

Équation de Gibbs-Helmholts :  $\frac{d}{d T} \frac{G}{T} = \frac{1}{T} \frac{G}{T} - \frac{G}{T^2} = - \frac{H}{T^2}$

Formule de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{H}{RT^2}$

en utilisant les activités :  $a_i = [c_i]$  pour un composé infiniment dilué (applicable aux solutés)  
et  $a_i = 1$  pour un composé pur (applicable au solvant)

$$G = G^0 + RT \cdot \ln K_C = 0 \qquad G^0 = - RT \cdot \ln K_C$$

$$\frac{d \ln K_C}{d T} = \frac{H}{RT^2} = \frac{U}{RT^2} \quad \text{car P et V constants}$$

Relation entre  $K_p$  et  $K_C$  :  $K_p = K_C \cdot (RT)^n$

Principe de Le Chatelier : Une modification d'un facteur de l'équilibre déclenche la réaction qui, si elle se produisait seule, provoquerait une variation en sens contraire du facteur modifié.

# CHIMIE GÉNÉRALE

## OXYDO-RÉDUCTION

### 1. Définition

Une oxydation correspond à une perte d'électrons et une réduction à un gain d'électrons.

Un oxydant est une espèce capable de fixer des électrons. Il va subir une réduction.

Un réducteur est une espèce capable de céder des électrons. Il va subir une oxydation.



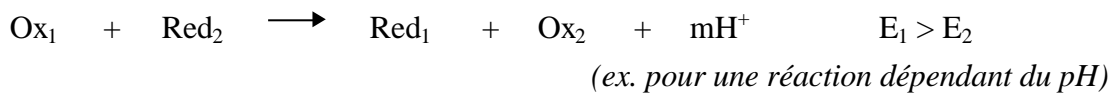
Le nombre d'oxydation d'un atome correspond à sa charge en cas de coupure hétérolytique.

- Pour un atome neutre : no = 0
- Pour un ion monoatomique : no = charge de l'ion
- Pour l'oxygène : no = -2 sauf pour les peroxydes no = -1 (ex.: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Pour l'hydrogène : no = +1 sauf pour les hydrures no = -1 (ex.: NaH)

### 2. Oxydo-réduction

Une oxydo-réduction est un échange d'électrons.

L'oxydant le plus fort (E le plus élevé) réagit sur le réducteur le plus fort (E le plus faible).



Référence des potentiels : électrode à hydrogène  $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2$  :  $E^0 = 0$  (à pH = 0,  $P_{\text{H}_2} = 1$  bar)

$$G = G^0 + RT \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]} \quad \text{et} \quad G = -nF E \text{ (travail électrique)}$$

n est le nombre de mole d'électrons échangés,

F, constante de Faraday, est la quantité de charge dans une mole d'électrons (96500 C.mol<sup>-1</sup>),

E est la force électromotrice de la pile, toujours >0.

$$\text{Loi de Nernst :} \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]} = E_1 - E_2$$

$$\text{et } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0,06 \cdot m}{n} \cdot \log[\text{H}^+] + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Pile : 2 demi-réactions redox séparées : oxydation anodique (pole -) et réduction cathodique (pole +).

# CHIMIE GÉNÉRALE

## ACIDES - BASES

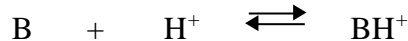
### 1. Définitions

Selon Brönsted :

- un acide est une espèce susceptible de céder un  $H^+$ .



- une base est une espèce susceptible de fixer un  $H^+$ .



le pH est défini par :  $pH = -\log[H_3O^+]$

Le produit ionique de l'eau est :  $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$  (à 25 °C)

Eau pure à 25 °C :  $pH = 7$       Solution acide :  $pH < 7$       Solution basique :  $pH > 7$

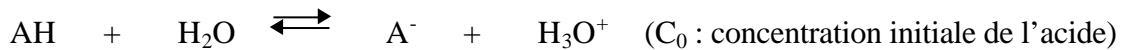
Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition de base, d'acide ou par dilution (dans des conditions modérées).

### 2. Équilibres acidobasiques

Quand un acide ou une base est mis en solution dans l'eau, il s'établit instantanément un équilibre de dissociation : forme acide +  $H_2O \rightleftharpoons$  forme basique +  $H_3O^+$

en plus de l'autoprotolyse de l'eau, toujours présente :  $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

#### **2.1. Cas d'un acide mis dans l'eau**



- les constantes des deux équilibres sont :  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$  et  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

- électroneutralité :  $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$  et conservation de la matière :  $C_0 = [AH] + [A^-]$

La résolution de ce système conduit à une équation du 3<sup>ème</sup> degré en  $H_3O^+$ .

Hypothèse 1 : la solution est acide donc  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$        $[H_3O^+] = [A^-]$

2.1.1. Si l'acide est fort ( $pK_a < 0$ )

Hypothèse 2 : la dissociation est forte (quasi totale) donc  $[A^-] \gg [AH]$        $[H_3O^+] = C_0$

d'où  $pH = -\log C_0$

2.1.2. Si l'acide est faible ( $pK_a > 0$ )

Hypothèse 2 : la dissociation est faible donc  $[AH] \gg [A^-]$        $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$

d'où  $pH = \frac{1}{2} [pK_a - \log C_0]$



## 2.2. Cas d'une base mise dans l'eau



- les constantes des deux équilibres sont :  $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$  et  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

mais on a aussi la constante de l'équilibre inverse :  $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$  et donc  $K_a \cdot K_b = K_e$

- électroneutralité :  $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$  et conservation de la matière :  $C_0 = [BH^+] + [B]$

La résolution de ce système conduit toujours à une équation du 3<sup>ème</sup> degré en  $H_3O^+$ .

Hypothèse 1 : la solution est basique donc  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$   $[OH^-] = [BH^+]$

2.2.1. Si la base est forte ( $pK_a > 14$ )

Hypothèse 2 : la dissociation est forte (quasi totale) donc  $[BH^+] \gg [B]$   $[H_3O^+] = \frac{K_e}{C_0}$

$$\text{d'où } \text{pH} = 14 + \log C_0$$

2.2.2. Si la base est faible ( $pK_a < 14$ )

Hypothèse 2 : la dissociation est faible donc  $[B] \gg [BH^+]$   $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_0}}$

$$\text{d'où } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} [pK_a + \log C_0]$$

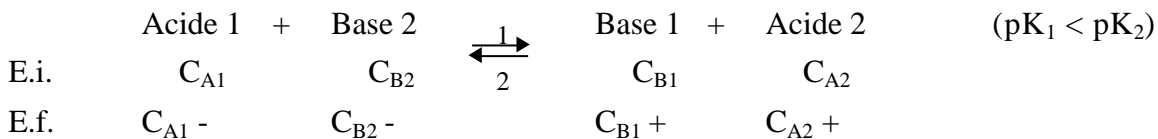
Une hypothèse  $[A] \gg [B]$  est vérifiée si  $[A]$  est 10 fois plus grand que  $[B]$ .

En dehors de toutes approximations, on a toujours la formule d'Henderson :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

## 3. Réaction acidobasique

Quand un couple acide/base 1 est mis en présence d'un couple acide/base 2, il y a réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :

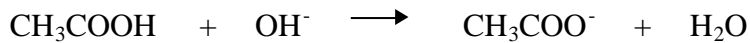


Plus la différence de  $pK_a$  entre les couples 1 et 2 est élevée, plus la réaction est déplacée dans le sens 1.

Le pH d'un tel mélange est  $\text{pH} = pK_1 + \log \frac{[C_{B1} +]}{[C_{A1} -]} = pK_2 + \log \frac{[C_{B2} -]}{[C_{A2} +]}$

On en déduit puis le pH en faisant, si nécessaire, les approximations voulues.

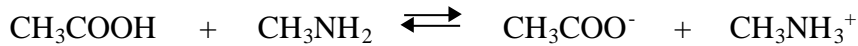
### 3.1. Mélange acide faible (C<sub>A</sub>) - base forte (C<sub>B</sub>)



E.i.	C <sub>A</sub>	+	C <sub>B</sub>			-	
E.f.	C <sub>A</sub> - C <sub>B</sub>		0		C <sub>B</sub>	-	(si C <sub>A</sub> > C <sub>B</sub> )

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{C}_B]}{[\text{C}_A - \text{C}_B]}$$

### 3.2. Mélange acide faible (C<sub>A</sub>) - base faible (C<sub>B</sub>)



E.i.	C <sub>A</sub>	+	C <sub>B</sub>				
E.f.	C <sub>A</sub> -		C <sub>B</sub> -		C <sub>B</sub> -		

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{[\quad]}{[\text{C}_A - \quad]} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{C}_B - \quad]}{[\quad]} \text{ d'où on en déduit } \quad \text{ puis le pH.}$$

## 4. Solution tampon

Une solution tampon est obtenue par un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée (ou un mélange proche).

On a donc :  $\text{pH} = \text{pK}_a$

Le pouvoir tampon, défini comme la quantité de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> que l'on doit ajouter pour faire varier le pH d'une unité, est d'autant plus fort que la concentration du tampon est élevée.

## ATOMISTIQUE

### 1. Atome neutre

${}^A_ZX$                       Z : numéro atomique                      A : nombre de masse (= Z + N)

Noyau : Z protons (+Ze), N neutrons                      Electrons : Z électrons (-Ze)

Z caractérise l'élément chimique.

Pour un élément chimique donné (même Z), on peut avoir différents atomes qui diffèrent par le nombre N de neutrons (A différent) : ce sont des isotopes. Ex :  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^3_1\text{H}$  ;  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_6\text{C}$

Dans la nature, la prépondérance des isotopes est fixe. La masse molaire trouvée dans les tables est la moyenne des différentes masses en tenant compte de leur prépondérance.

### 2. Structure électronique

L'application de la mécanique ondulatoire conduit à l'*équation de Schrödinger* qui caractérise l'état d'un électron (mouvement et énergie). Pour résoudre cette équation (et décrire l'état de l'électron), il faut introduire des nombre quantiques : (n,  $\ell$  et m sont des entiers)

n : nombre quantique principal	n    1	caractérise la couche (K, L, M, ...).
$\ell$ : nombre quantique secondaire	0 $\ell$ n-1	caractérise la sous-couche (s, p, d, ...).
m : nombre quantique magnétique	- $\ell$ m    + $\ell$	caractérise la direction de l'orbitale.
s : nombre quantique de spin	$s = \pm \frac{1}{2}$	caractérise le sens de rotation de l'électron.

(n,  $\ell$ , m) caractérise une orbitale atomique ou case quantique et (n,  $\ell$ , m, s) caractérise l'électron.

#### 2.1. Règles de remplissage

Les électrons vont remplir les orbitales en se plaçant dans les niveaux de moindre énergie.

##### 2.1.1. Règle de Klechkowsky

Le remplissage des couches et sous-couches s'effectue selon les (n +  $\ell$ ) croissants, et si (n +  $\ell$ ) est identique, selon n croissant :

1s    2s    2p    3s    3p    4s    3d    4p    5s    4d    5p    6s    4f    5d ...

##### 2.1.2. Loi de Hund

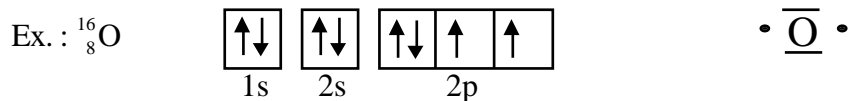
Lorsqu'une sous-couche est incomplètement remplie, les électrons s'arrangent de telle sorte que le maximum d'entre eux aient des spins parallèles (nombre de spin maximum).

##### 2.1.3. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

## 2.2. Schéma de Lewis

Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de sa couche électronique externe (couche de valence). Le schéma de Lewis d'un atome représente cette couche électronique :

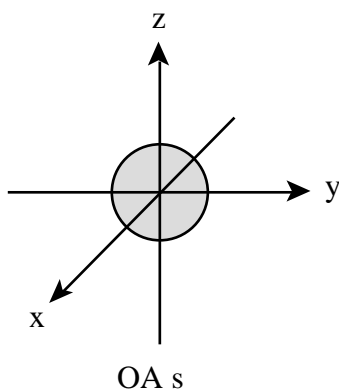


## 2.3. Règle de l'octet

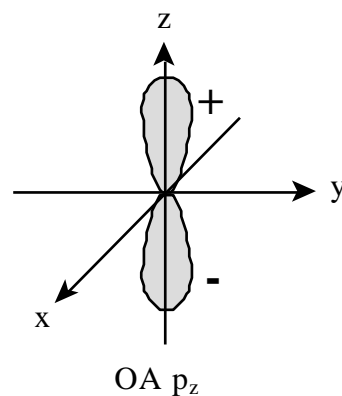
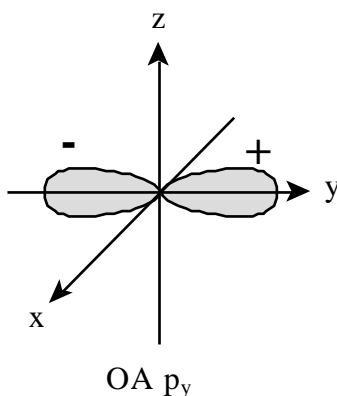
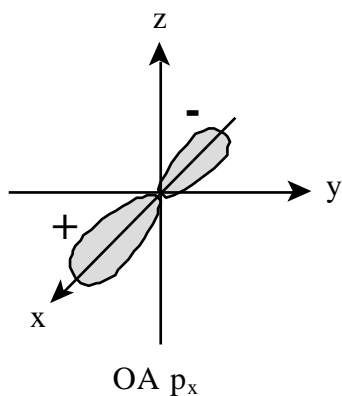
Règle empirique selon laquelle, dans une molécule organique, chaque atome doit être entouré de 8 électrons (en Lewis). Cette règle est souvent prise en défaut. D'une façon plus générale, les atomes ont tendance à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche en fixant ou cédant des électrons. Les atomes C, N et O seront donc entourés de 8 électrons, et l'atome H de 2 électrons.

## 3. Forme des orbitales

### 3.1. OA s : symétrie sphérique



### 3.2. OA p : 2 lobes symétriques par rapport au noyau



## 4. Tableau périodique

Les éléments sont classés par Z croissant. Chaque ligne (= période) correspond au remplissage d'une couche. Chaque colonne (= famille) correspond aux éléments de même configuration électronique externe (donc de mêmes propriétés chimiques).

Colonne I <sub>A</sub> : alcalins	Colonne II <sub>A</sub> : alcalino-terreux	(remplissage de la sous-couche s)
Colonne III <sub>A</sub> à II <sub>B</sub> : métaux de transitions		(remplissage de la sous-couche d)
Colonne III <sub>B</sub> à VI <sub>B</sub> : famille du B, C, N, O respectivement		(remplissage de la sous-couche p)
Colonne VII <sub>B</sub> : halogènes	Colonne VIII <sub>B</sub> : gaz rare	(idem)

## 5. Électronégativité

La saturation d'une couche électronique correspond à une stabilité chimique. Chaque élément tendra donc à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche :

- en ayant tendance à perdre un ou plusieurs électrons (électropositif)
- en ayant tendance à capter un ou plusieurs électrons (électronégatif)

L'électronégativité est l'aptitude d'un élément à capter un électron. Selon l'échelle de Pauling :

F	>	O	>	Cl, N	>	Br	>	C, S, I	>	...	>	H	...
4,0		3,5		3,0		2,8		2,5				2,1	

L'affinité électronique est l'énergie libérée lors de la capture d'un électron par un atome.

Le potentiel d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome.

## MOLÉCULES : LIAISONS & GÉOMÉTRIE

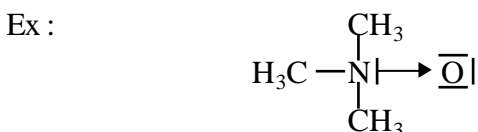
### 1. Les différentes liaisons

#### 1.1. Liaison covalente

La liaison covalente est la mise en commun d'un doublet électronique.

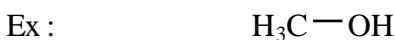


Si le doublet appartient initialement à un seul donneur, la liaison covalente est appelée liaison dative.



Les atomes ayant des électronégativités différentes, la liaison covalente entre 2 atomes différents (C et O par ex.) est polarisée. Les électrons de la liaison sont attirés par l'élément plus électronégatif.

+ -



#### 1.2. Liaison ionique

Si la différence d'électronégativité est très importante, la liaison est totalement ionisée.

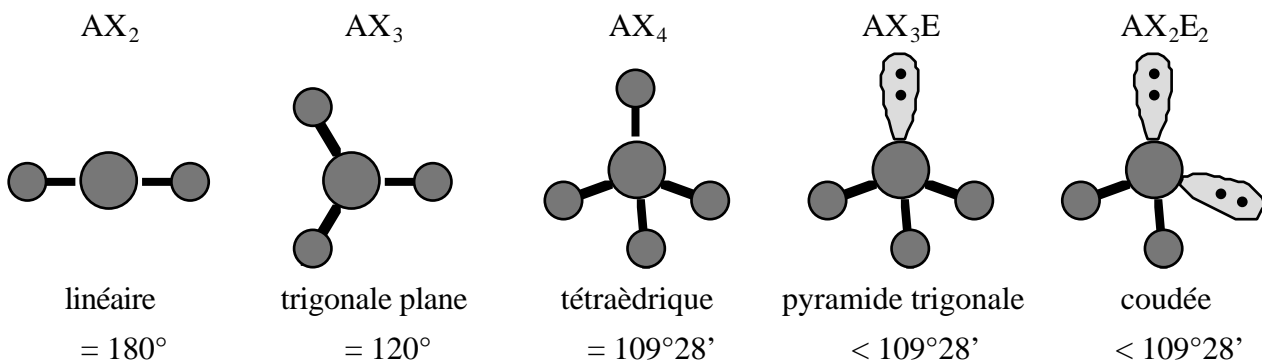


### 2. VSEPR ou Théorie de Gillespie

Le schéma de Lewis d'une molécule ne donne pas sa géométrie.

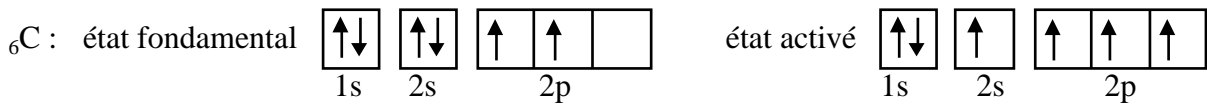
La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permet, à partir de ce schéma, de prédire la géométrie des molécules ou ions du type  $\text{AX}_n\text{E}_p$  ou A est l'atome central lié à n atomes X et possédant p paires d'électrons libres E.

Les paires électroniques, liantes ou non liantes, se disposent de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales).



### 3. Hybridation des OA

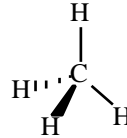
Pour pouvoir établir 4 liaisons covalentes, le C doit être préalablement activé. L'énergie nécessaire à cette activation est récupérée lors de la formation de la molécule.



#### 3.1. Hybridation $sp^3$

Si 4 liaisons simples sont formées, ces 4 liaisons sont équivalentes et donc formées à partir de 4 OA identiques. L'OA s et les 3 OA p du C sont « mélangées » pour former 4 OA hybridées  $sp^3$ . Les liaisons s'effectuent par recouvrement axial (liaison  $\sigma$ ).

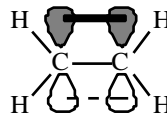
Ex :  $\text{CH}_4$  molécule tétraédrique



#### 3.2. Hybridation $sp^2$

Si 3 liaisons simples sont formées, seul 2 OA p sont utilisées pour former 3 OA hybrides  $sp^2$ . Il reste donc une OA p libre pour former une liaisons par recouvrement latérale (liaison  $\pi$ ).

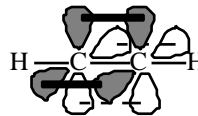
Ex :  $\text{C}_2\text{H}_4$  molécule plane



#### 3.3. Hybridation $sp$

Si une seule OA p est utilisée pour former 2 OA hybrides  $sp$ , il reste 2 OA p libres pour former 2 liaisons  $\pi$ .

Ex :  $\text{C}_2\text{H}_2$  molécule linéaire



## NOMENCLATURE

### 1. Identification des molécules

La spectrométrie de masse donne la masse moléculaire.

L'analyse élémentaire donne le pourcentage massique de chaque atome (C, O, N, S).

Formule brute

L'infrarouge indique les différentes fonctions présentes dans la molécule.

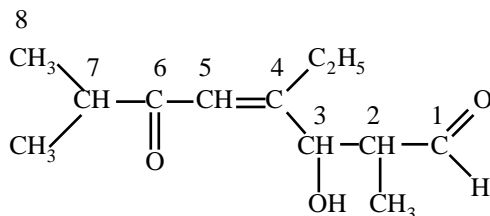
La RMN donne des informations sur le squelette de la molécule (environnement des H et C).

L'UV-Visible donne des renseignements sur les systèmes.

Formule développée

### 2. Nomenclature officielle (IUPAC)

Ex : (voir tableau)



- 1) Recherche de la fonction principale  
aldéhyde ...al
- 2) Recherche de la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction principale  
8 carbone oct...al
- 3) Recherche des insaturations dans la chaîne carbonée la plus longue  
1 alcène octèneal
- 4) Numérotation de la chaîne avec l'indice la plus faible pour la fonction principale  
oct-4-èneal
- 5) Recherche des différents substituants dans l'ordre alphabétique  
4-éthyl-3-hydroxy-2,7-diméthyl-6-oxo-oct-4-èneal



### Fonctions classées par ordre de priorité décroissante

Fonction		Préfixe	Suffixe
—COOH	acide carboxylique	carboxy-	acide ...oïque
—SO <sub>3</sub> H	acide sulfonique	sulfo-	acide ...sulfonique
—COO <sup>-</sup>	carboxylate	-	...oate de métal
—COOR	ester	R-oxycarbonyl-	...oate de R
—COX	halogénure d'acide	halogénoformyl-	halogénure de ...oyle
—CONH <sub>2</sub>	amide	carbamoyl-	...amide
—CN	nitrile	cyano-	-nitrile
—CHO	aldéhyde	formyl-	...al
—CO—	cétone	oxo-	...one
—OH	alcool	hydroxy-	...ol
—SH	thiol	mercapto-	...thiol
—O-OH	hydroperoxyde	hydroperoxy-	-
—NH <sub>2</sub>	amine	amino-	...amine
=NH	imine	imino-	...imine
—OR	éter	R-oxy-	-
—SR	sulfure	R-thio-	-
—O-OR	peroxyde	R-dioxy-	-
=	alcène	-	...ène
	alcyne	-	...yne
—	alcane	-	...ane
—NO <sub>2</sub>	dérivé nitré	nitro	-
—X	halogénure	halogéno-	-

1 C : méth-      4 C : but-      7 C :hept-      10 C : déc-      cyclique : cyclo-  
 2 C : éth-      5 C : pent-      8 C : oct-      11 C : undéc-  
 3 C : prop-      6 C :hex-      9 C : non-      12 C : dodéc-

## ISOMÉRIE PLANE

Isomères : composés de même formule brute mais dont l'arrangement des atomes est différent.

Il y a deux grands type d'isomérisation: l'isomérisation plane et la stéréoisomérisation.

Isomères plans: composés de même formule brute mais de formule développée (plane) différentes.

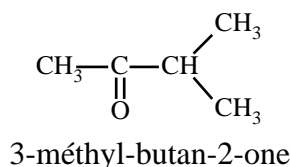
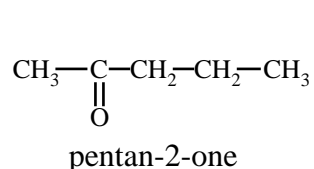
Stéréoisomères : composés de même formule brute, même formule développée, mais dont l'arrangement spatial relatif des atomes est différent.

### 1. Isomérisation plane

#### 1.1. Isomérisation de chaîne

Les composés diffèrent par leur chaîne carbonnée (ramification).

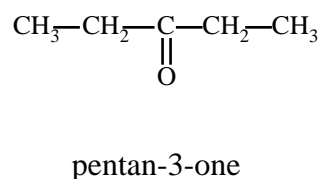
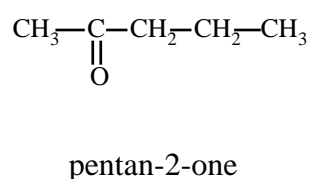
Ex :



#### 1.2. Isomérisation de position

Les composés diffèrent par la position d'une fonction.

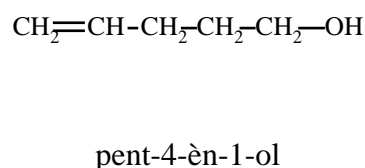
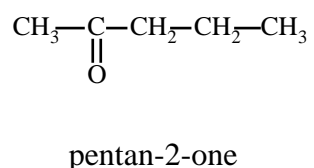
Ex :



#### 1.3. Isomérisation de fonction

Les composés diffèrent par la nature d'une fonction.

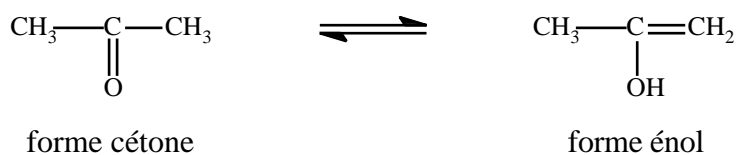
Ex :



#### 1.4. Tautomérisation

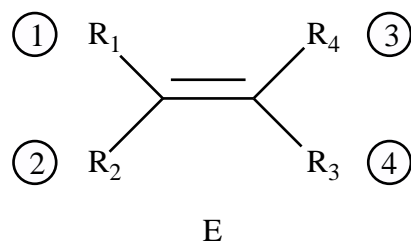
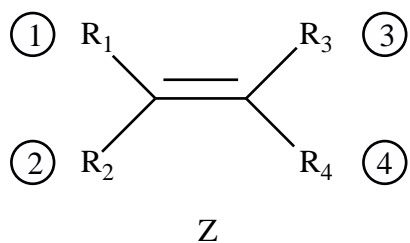
Isomérisation présente dans les dérivés carbonnés.

Ex : équilibre céto-énolique des cétones



## 2. Isomérisme Géométrique

### 2.1. Double liaison (Z,E)

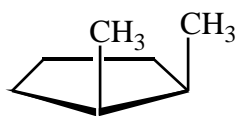


Ce type d'isomérisme ne peut exister que si  $R_1 \neq R_2$  et  $R_3 \neq R_4$

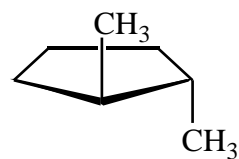
Ces deux composés Z et E sont des diastéréoisomères et l'isomérisme géométrique est parfois classée dans la stéréoisomérisme.

*Pour le classement des substituants, voir la partie Stéréoisomérisme.*

### 2.2. Cycle (Cis-Trans)



Cis: du même côté du plan de la molécule



Trans: de part et d'autre du plan

## STÉRÉOISOMÉRIE

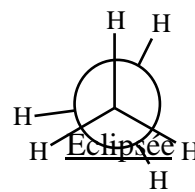
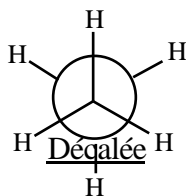
Stéréoisomères : composés de même formule brute, même formule développée, mais dont l'arrangement spatial relatif des atomes est différent.

### 1. Stéréoisomères de conformation

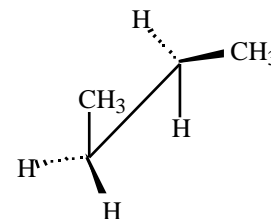
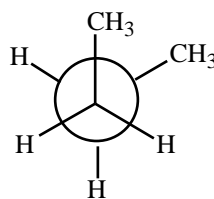
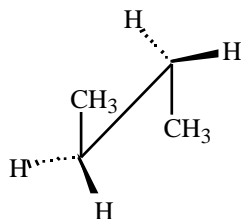
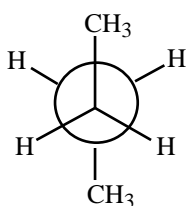
La libre rotation autour d'une simple liaison est gênée par des barrières d'énergie.

A température ambiante, cependant, les molécules ont une énergie thermique suffisante pour vaincre ces barrières. Elles adoptent sans cesse toutes les positions de rotation dont certaines sont plus stables que d'autres: ces positions sont dites conformations, et la molécule dans chaque position s'appelle conformère.

Ex.: • éthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



• butane  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



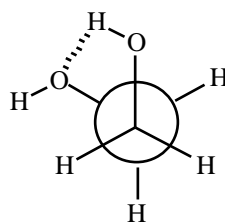
#### Décalée Anti

la plus stable

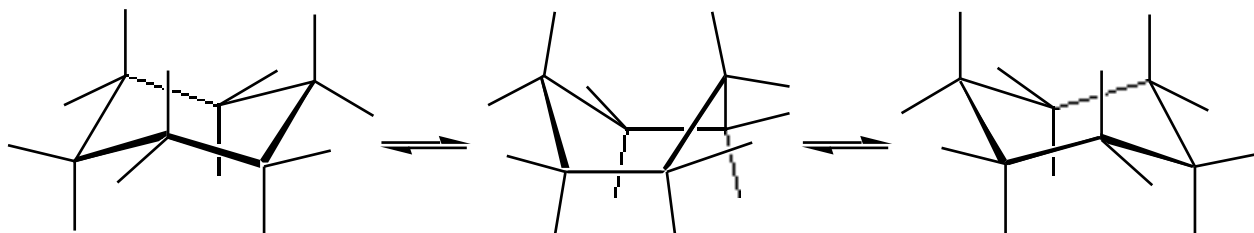
#### Décalée Syn (ou gauche)

moins stables à cause des interactions gauche

Rq.: Certaines "décalées gauches" peuvent être mieux stabilisées que les "décalées anti" par suite de l'établissement d'une liaison hydrogène.



• cyclohexane: 2 conformères chaises plus stables que le conformère bateau.

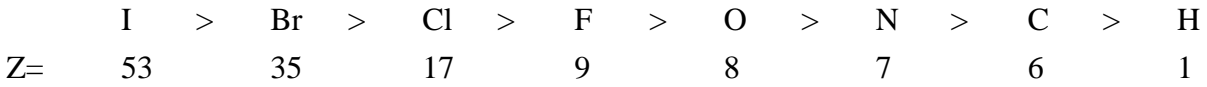


La stabilité relative des 2 formes chaises dépend de la position des substituants: un substituant en position équatoriale est plus stable qu'un substituant en position axiale.

## 2. Stéréoisomères de configuration

Contrairement aux conformères, les stéréoisomères configurationnels nécessitent de casser des liaisons pour passer d'un stéréoisomère à un autre.

Pour comparer les structures, on utilise la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) qui classe les groupements par priorité en choisissant pour critère le numéro atomique :



Pour les isotopes, l'isotope le plus lourd est prioritaire :  $^2\text{D} > ^1\text{H}$

Si 2 groupements ont un premier atome identique, on départage avec l'atome suivant.

### 2.1. Chiralité

Le pouvoir rotatoire existe dans toute molécule qui ne possède ni centre ni plan de symétrie.

Toute molécule n'ayant pas ces éléments de symétrie sera dite chirale. C'est le cas des molécules ayant un carbone asymétrique. Le carbone asymétrique sera dit centre de chiralité et noté  $\text{C}^*$ , c'est un  $\text{C sp}^3$  (tétraédrique) portant 4 substituants différents.

Les molécules chirales sont optiquement actives et on distinguera, expérimentalement, l'isomère lévogyre (l) ou (-) et l'isomère dextrogyre (d) ou (+). Il n'y a aucune corrélation entre les appellations (d) et (l), et la configuration absolue du  $\text{C}^*$  (R et S) (et de même avec D et L).

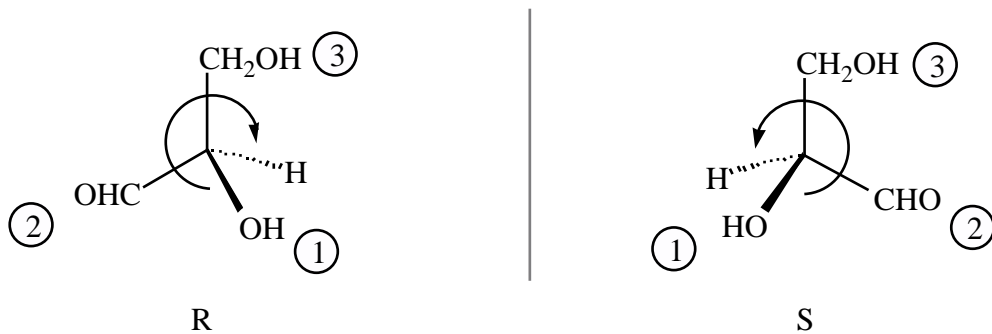
Une molécule contenant un  $\text{C}^*$  aura 2 isomères optiques. Une molécule contenant n  $\text{C}^*$  aura au maximum  $2^n$  isomères optiques.

Enantiomères : deux configurations non superposables images l'une de l'autre dans un miroir. Ils ont mêmes propriétés chimiques et physiques, excepté le pouvoir rotatoire.

Diastéréoisomères : stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères (propriétés physiques différentes).

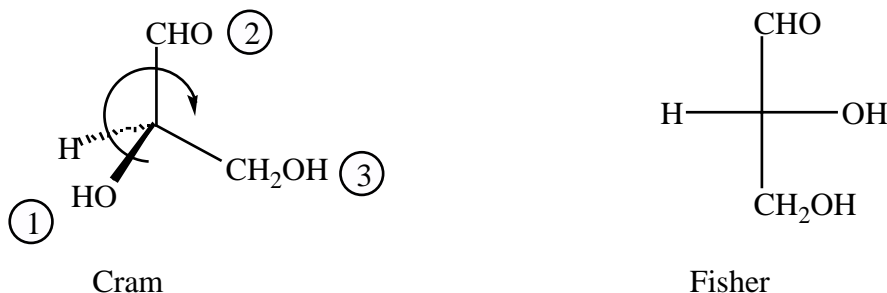
Epimères : diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul  $\text{C}^*$ .

### 2.2. Configuration absolue d'un centre de chiralité

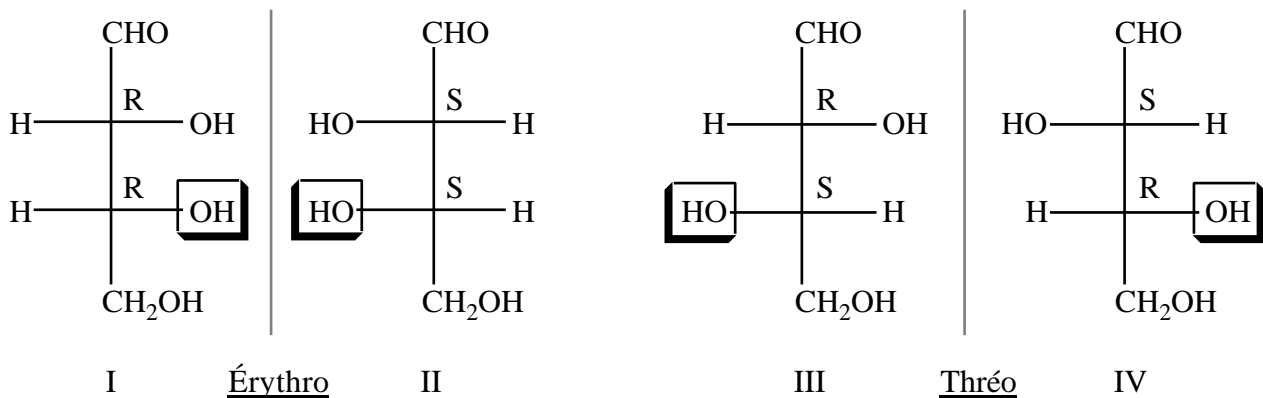


### 2.3. Convention de Fisher

La chaîne carbonée est verticale avec la fonction la plus oxydée vers le haut. Les substituants des carbones (liaisons horizontales) sont vers l'avant, et les liaisons C-C (liaisons verticales) vers l'arrière.



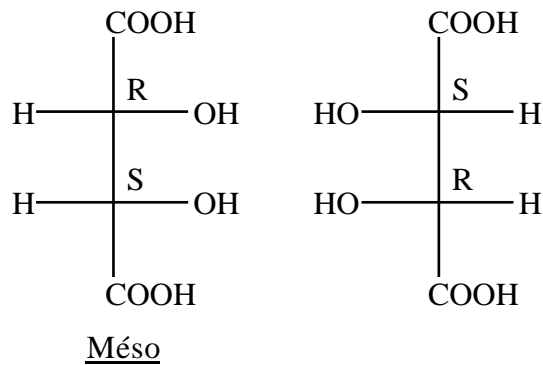
## 2.4. Cas de plusieurs centres de chiralités



(I, II) et (III, IV) sont énantiomères, (I, III), (I, IV), (II, III) et (II, IV) sont diastéréoisomères

Selon la position du OH porté par le dernier C\*, I et IV appartiennent à la série D, II et III appartiennent à la série L. Pour les acides aminés, on regarde la position du NH<sub>2</sub>.

Si les groupements terminaux sont identiques, les 2 composés érythro possèdent un plan de symétrie et sont donc superposables. Le composé est appelé méso.



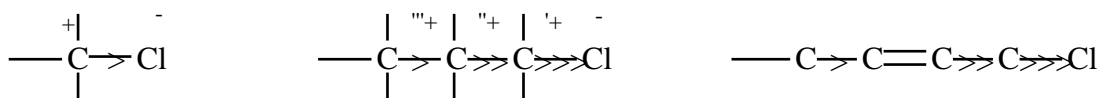
## EFFETS ÉLECTRONIQUES

### 1. Effet inductif

La liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité différente est polarisée : l'atome le plus électronégatif attire le doublet de la liaison. Le moment dipolaire du dipôle ainsi formé est d'autant plus grand que la différence d'électronégativité est grande.

Cette polarisation modifie les propriétés des chaînes carbonées : c'est l'effet inductif (ou inducteur).

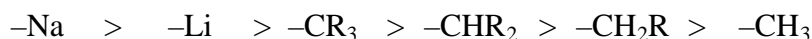
Cet effet inductif peut se transmettre le long de 3 liaisons en diminuant d'intensité. Il est intégralement transmis par une liaison . De plus, cet effet est additif.



Groupements inductif attracteur (par rapport au C) :



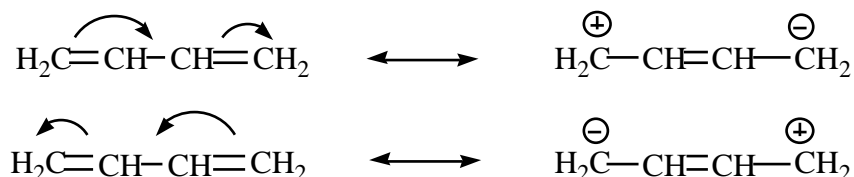
Groupements inductif donneur (par rapport au C) :



### 2. Effet mésomère

Quand 2 doublets (électrons ou doublet libre p) ne sont séparés que par une seule simple liaison , il y a conjugaison. Ce phénomène modifie les propriétés de la molécule : c'est l'effet mésomère. Ce phénomène existe aussi entre un doublet et une lacune électronique ou un e<sup>-</sup> célibataire (radical).

Ex :



Chaque liaison à un caractère partiel de double liaison. Ces formes sont appelées formes limites de résonance ou formes mésomères. Les formes limites doivent toujours respecter la règle de l'octet.

Importance des formes limites : sont majoritaires, les formes limites :

- qui font apparaître le maximum de doubles liaisons,
- dont la localisation des charges est en accord avec l'électronégativité,
- non chargées par rapport à celles qui portent des charges contraires.

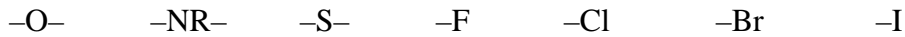
La différence d'énergie dans la molécule entre le calcul théorique de  $H_f^0$  de la forme limite la plus stable et l'expérience est appelée énergie de résonance. Cette énergie de résonance  $E_R$  est d'autant plus forte qu'il y a de formes limites, et la molécule est d'autant plus stable que  $E_R$  est élevée.

En présence de deux effets inductif et mésomère contraires, l'effet mésomère l'emporte presque toujours sur l'effet inductif (sauf pour un halogène porté par un cycle aromatique).

Groupements mésomère attracteur :



Groupements mésomère donneur :

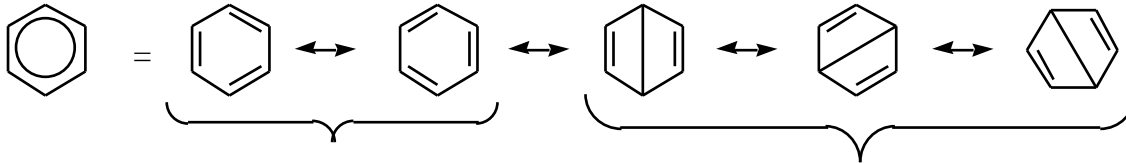


## 2.1. Aromaticité

Règle empirique de Hückel :

Une molécule est aromatique si :

- elle est monocyclique,
- elle est polyénique conjuguée,
- elle est plane,
- le nombre d'e<sup>-</sup> délocalisés est 4n + 2 (n entier).



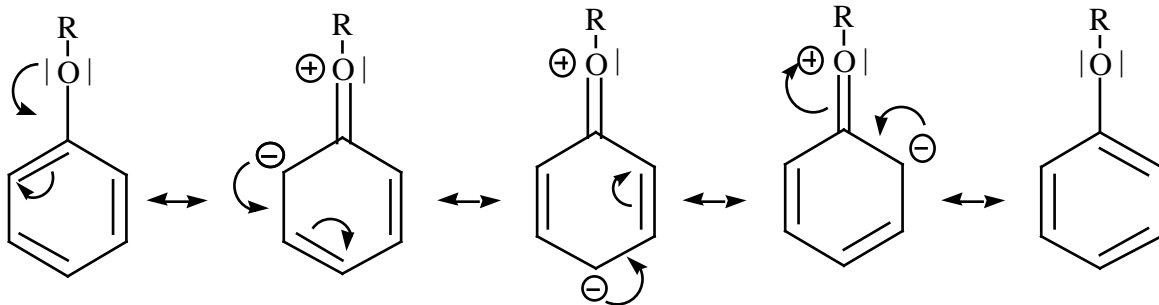
benzène

formes limites de Kékulé

formes limites de Dewar

Dans le cas de molécules polycycliques, on ne compte que les e<sup>-</sup> périphériques délocalisés.

Influence des effets électroniques sur le benzène monosubstitué : Un groupement mésomère donneur fait apparaître des charges négatives sur les sites ortho et para du cycle benzénique.

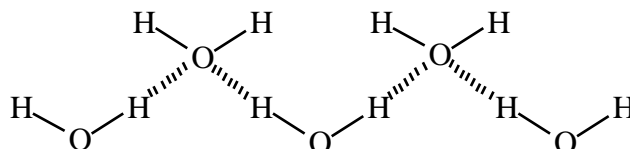


## 3. Interactions moléculaires

### 3.1. Liaison hydrogène

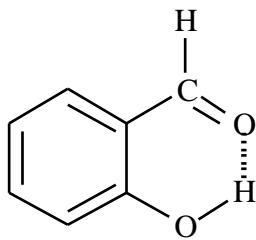
La liaison hydrogène existe entre l'atome H (très petit) porté par un atome très électronégatif (O, N) et un atome de petite taille et possédant un doublet libre (O, N, F). C'est une liaison faible (énergie de liaison : 10 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport aux liaisons covalentes : 100 à 1000 kJ.mol<sup>-1</sup>)

Les liaisons H intermoléculaires expliquent la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau :





Les liaisons H intramoléculaires sont responsable des phénomènes de chélation et influent sur l'acidité des groupements.



### 3.2. Liaisons de Van Der Waals

Ce sont des forces très faibles ( $0,1$  à  $1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et à courte portée résultant de l'interaction entre deux moments dipolaires instantanés. Pratiquement, ces interactions n'interviennent donc qu'entre des chaînes hydrocarbonées.

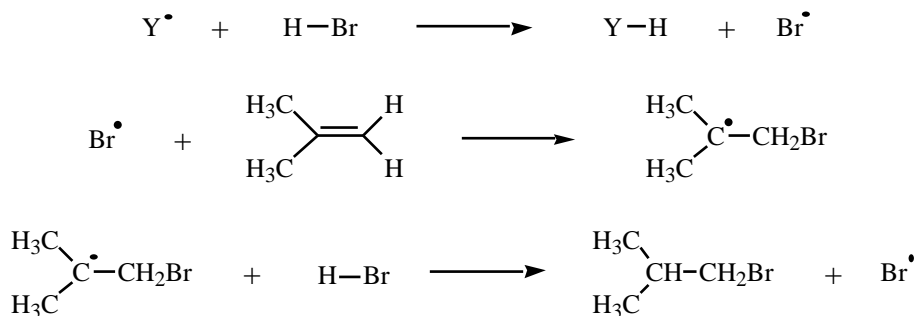
## ENTITÉS RÉACTIVES

Une réaction, en chimie organique, nécessite la rupture de liaisons covalentes. Ce clivage peut se faire de façon homolytique ou hétérolytique, selon la polarité de la liaison.

### 1. Radicaux

Si chaque atome garde son électron, la rupture est homolytique et il se forme des radicaux :

Ex : addition radicalaire de HBr (anti-Markovnikov) (Y est issu d'un initiateur de radicaux)

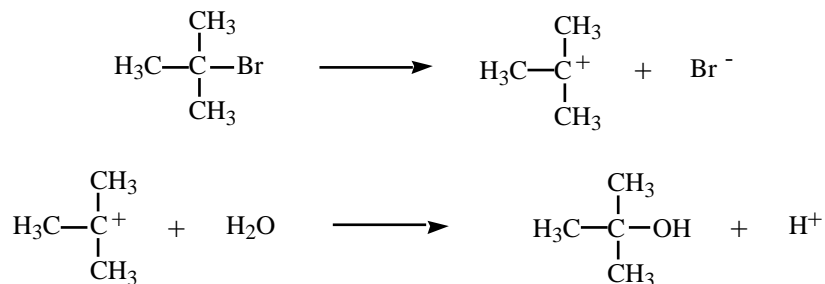


Les radicaux sont généralement plans ( $sp^2$ , l'orbitale  $p_z$  contient un  $e^-$ ) et d'autant plus stable qu'ils sont substitués ( $C^\bullet$  tertiaire >  $C^\bullet$  secondaire >  $C^\bullet$  primaire).

### 2. Carbocations

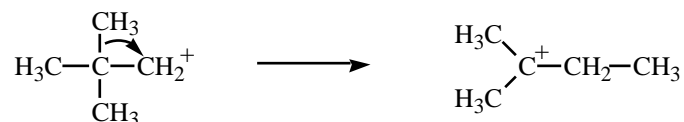
Si le carbone est lié à un atome plus électronégatif, les 2 électrons partent avec cet atome, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbocation :

Ex : substitution d'un halogénure d'alkyle



Les carbocations sont plans ( $sp^2$ , l'orbitale  $p_z$  est vide) et d'autant plus stable qu'ils sont substitués ( $C^+$  tertiaire >  $C^+$  secondaire >  $C^+$  primaire).

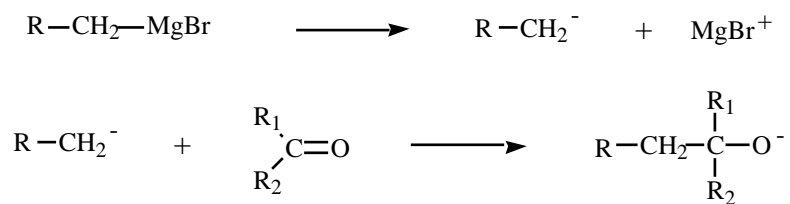
Les carbocations peuvent subir des transpositions pour donner un carbocation plus stable :



### 3. Carbanions

Si le carbone est lié à un atome moins électronégatif, les 2 électrons restent sur le carbone, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbanion :

Ex : addition sur un dérivé carbonyle



Les carbanions sont tétraédrique ( $sp^3$ , l'orbitale  $p_z$  contient 2  $e^-$ ) et d'autant plus stable qu'ils sont moins substitués ( $C^-$  primaire >  $C^-$  secondaire >  $C^-$  tertiaire).

*La stabilité des radicaux, carbocations et carbanions est gouverné par les effets électroniques (inducteur et mésomère) existant dans la molécule.*

## MÉCANISMES RÉACTIONNELS

### 1. Réactions de Substitutions Nucléophiles

	$S_N1$	$S_N2$
Étapes du mécanisme	<p>2 étapes</p> <p>Concertement lent</p> <p>Mécanisme</p> <p>Intermédiaire carbocation plan</p>	<p>1 étape synchrone</p> <p>[État de transition]</p>
Vitesse stéréochimie	$v = k[RX]$ ordre 1 Racémisation	$v = k[RX][OH^-]$ ordre 2 Inversion de configuration relative (de Walden)
Évolution énergétique		
Influence de X	Vitesse $RI > RBr > RCl > RF$ (polarisabilité de la liaison)	
Influence de R	$III > II > I$ Stabilisation de l'intermédiaire carbocation: effets stérique et électroniques	$I > II > III$ Déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique
Influence du réactif nucléophile	Insensible à : - nature - concentration - encombrement	La vitesse augmente avec : - la nucléophilie - la concentration diminue quand il devient plus volumineux
Influence du solvant	$v$ augmente : - avec la polarité ( $\mu$ et $\epsilon$ , solvation et dissociation) - et avec le caractère protogène du solvant	$v$ est assez peu sensible (sens variable) à la polarité du solvant un solvant aprotique est préférable (solvate moins l'union nucléophile)
Type de solvant	$H_2O, ROH, HCOOH$ ( $\epsilon = 57$ )	Acétone ( $\epsilon = 21$ )
Catalyse	Acides de Lewis: $Ag^+, AlCl_3, ZnCl_2$	Peu importante
Réaction en compétition	E1	Élimination E2 Principalement avec RX tertiaire en présence de bases de Brønsted fortes

## 2. Réactions d'Éliminations

	E1	E2
Mécanisme	<ul style="list-style-type: none"> <li>par étapes: 2 étapes</li> <li> <math display="block">\text{R}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{base}} \text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} + \text{H}^+</math> </li> <li>intermédiaire carbocation</li> <li> <math display="block">\text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{base}} \text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{base}} \text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} + \text{H}^+</math> </li> <li>(ou sous l'action de B:<sup>⊖</sup>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>synchrone: 1 étape</li> <li> <math display="block">\text{B}^{\ominus} + \text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{base}} \text{R}-\overset{\text{X}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R} + \text{HB} + \text{X}^{\ominus}</math> </li> </ul>
Molécularité	• 1	• 2
Profil énergétique		
Cinétique	• $r = k[\text{RX}]$	• $r = k[\text{RX}][\text{B}^{\ominus}]$
Ordre	• 1/RX	• global 2 (en général)
Stéréochimie	pas de stéréospécificité particulière (carbocation plan)	Aliméation anti stéréospécifique

Facteurs favorables	(Observation)	
	(E1)	(E2 peu sensible à l'encombrement stérique)
• Influence de R	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{RX(III)} &gt; \text{RX(II)} &gt; \text{RX(I)}</math></li> <li>(stabilité R<sup>⊕</sup>)</li> </ul>	(stabilité des alcènes)
• Influence de X nucléofuge	$\text{I}^{\ominus} > \text{Br}^{\ominus} > \text{Cl}^{\ominus} > \text{F}^{\ominus}$ (polarisabilité de la liaison C-X)	
• Influence de la base = force = [ ]	Faible base	Forte base
• Solvant	Polaire et protogène	Peu protogène ou aprotogène
Réactions compétitives		

### 3. Principales Substitutions Nucléophiles

Réactif	Entité nucléophile		Produit	Exemple de solvant
H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> , AgOH <sup>(1)</sup>	OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O		ROH alcool	eau; eau-dioxane
alcoolate R'ONa (synthèse de Williamson)	R'O <sup>-</sup>		R-O-R' éther-oxyde	alcool correspondant
amidure NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Na <sup>+</sup> ammoniac amines	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> :NH <sub>2</sub> R'-NH <sub>2</sub>		R-NH <sub>2</sub> amine R-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ions RR'NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> alkylammonium (puis amines)	NH <sub>3</sub> liquide CH <sub>3</sub> OH ou NH <sub>3</sub> liquide
cyanure (de sodium) <sup>(2)</sup>	CN <sup>-</sup>	→ X <sup>+</sup> +	R-C≡N nitrile	acétone
acétylure alcynure	H-C≡C <sup>-</sup> R'-C≡C <sup>-</sup>		R-C≡C-H alcyne vrai R'-C≡C-R alcyne bisubstitué	NH <sub>3</sub> liquide
anion carboxylate	R'CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		R'CO <sub>2</sub> R ester	
dérivé organométallique organomagnésien	R'-M <sup>+</sup> R'-Mg <sup>+</sup> X		R-R' alcane	éther
halogénure F <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> X <sup>+</sup> (plus « lourd » que X)	F <sup>-</sup> X <sup>-</sup>		R-F halogénoalcane R-X'	acétone alcool
hydrogénosulfure thiolate sulfure	HS <sup>-</sup> R'S <sup>-</sup> S <sup>2-</sup>		R-SH thiol R'-S-R thioéther R-S-R thioéther	
nitrite Na <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Ag <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		R-NO <sub>2</sub> nitroalcane	

(1) AgOH symbolise l'action de l'oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O humide.  
(2) Un halogénure d'alkyle tertiaire ne donne pas cette réaction.

### 4. Compétitions Élimination - Substitutions Nucléophiles

Halogénure	Primaire RX <sub>I</sub>	Secondaire RX <sub>II</sub>	Tertiaire RX <sub>III</sub>
CH <sub>3</sub> X	RCH <sub>2</sub> X	$\begin{array}{c} R^1 \\   \\ R^2-C-X \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \\   \\ R^2-C-X \\   \\ R^3 \end{array}$
Réactions bimoléculaires			S <sub>N</sub> 1/E1 ou E2
S <sub>N</sub> 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Principalement S<sub>N</sub>2</li> <li>• Sauf avec base forte et encombrée E2 principalement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Principalement S<sub>N</sub>2 avec base faible</li> <li>• E2 avec base forte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de S<sub>N</sub>2</li> <li>• En solvolysse → S<sub>N</sub>1/E1</li> <li>• S<sub>N</sub>1 prédomine à basse température</li> <li>• Base forte → E2 prédomine</li> </ul>

## ALCANES - ALCÈNES - ALCYNES

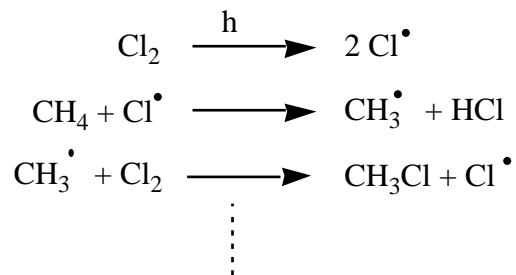
L'oxydation complète (combustion) d'une molécule organique quelconque ( $C_xH_yO_zN_w$ ) conduit à  $CO_2 + H_2O + N_2$  (si N présent dans la molécule).

### 1. Alcanes

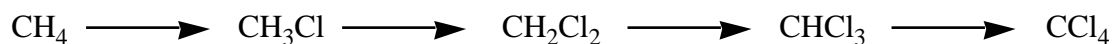
Formule générale :  $C_nH_{2n+2}$

Acidité :  $R-CH_3 / R-CH_2^-$   $pK_a$  40-50

Très peu réactif. Substitution d'un H par mécanisme radicalaire:



On obtient un mélange des composés mono, di, tri et tétrachlorés.



### 2. Alcènes

Formule générale :  $C_nH_{2n}$

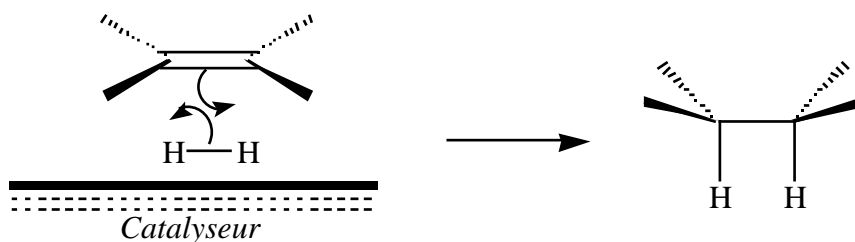
Acidité :  $R-CH=CH_2 / R-CH=CH^-$   $pK_a$  35

Plus un alcène est substitué, plus il est stable. Un alcène trans est plus stable que le cis.

La liaison  $\pi$  donne à la molécule les propriétés d'un nucléophile.

#### 2.1. Hydrogénation

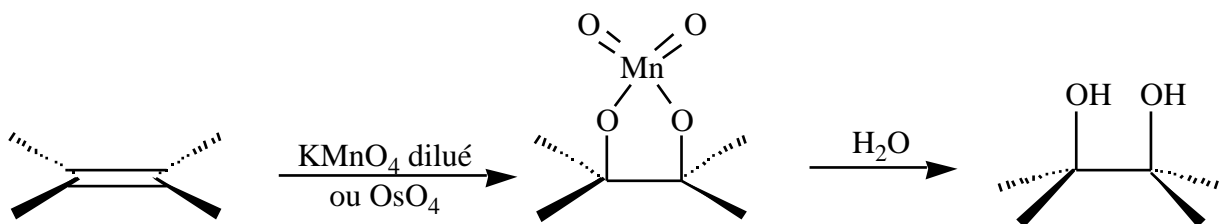
C'est une addition syn.



## 2.2. Oxydation

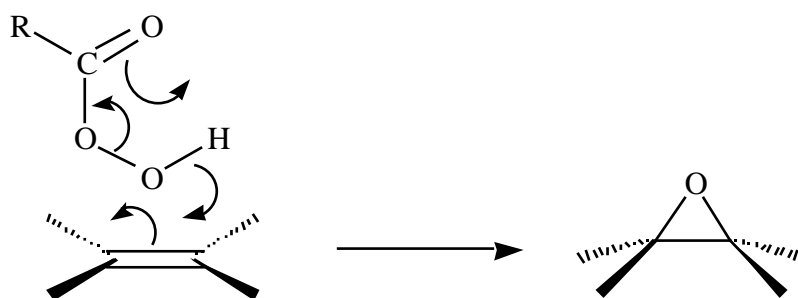
### 2.2.1. Oxydation ménagée: formation de diols

Réalisée dans des conditions douces. C'est une addition syn.



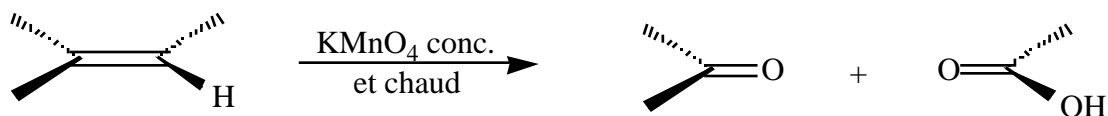
### 2.2.2. Epoxydation

Avec un peracide (RCO<sub>3</sub>H).

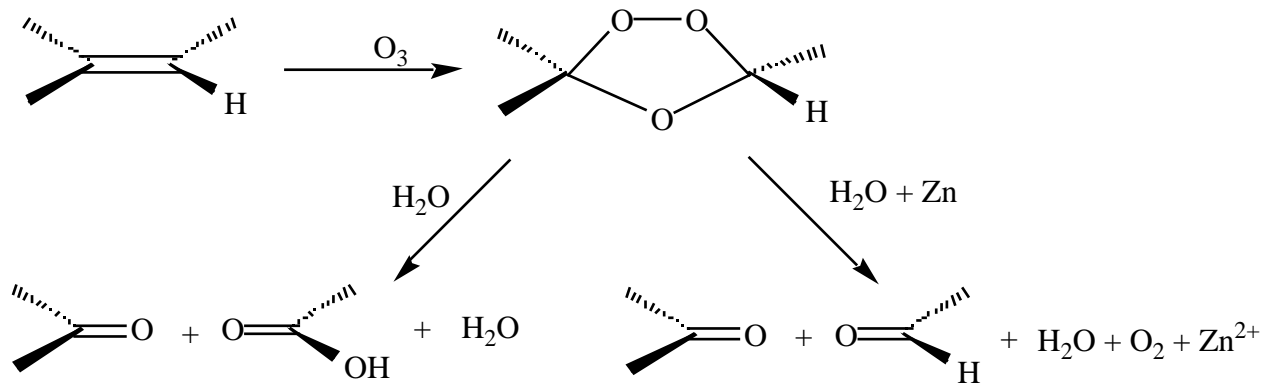


### 2.2.3. Oxydation forte: coupure de la double liaison

Réalisé dans un milieu fortement oxydant.



Avec l'ozone, l'oxydation se déroule en 2 étapes ce qui permet de conserver les aldéhydes si besoin.

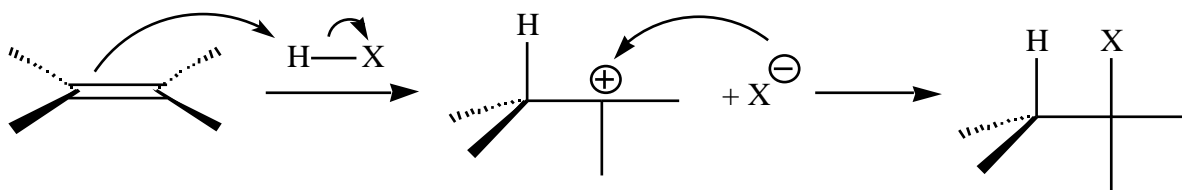




## 2.3. Addition électrophile

### 2.3.1. Passage par un carbocation

Non stéréospécifique. Addition selon Markovnikov sauf si effets électroniques contraire.

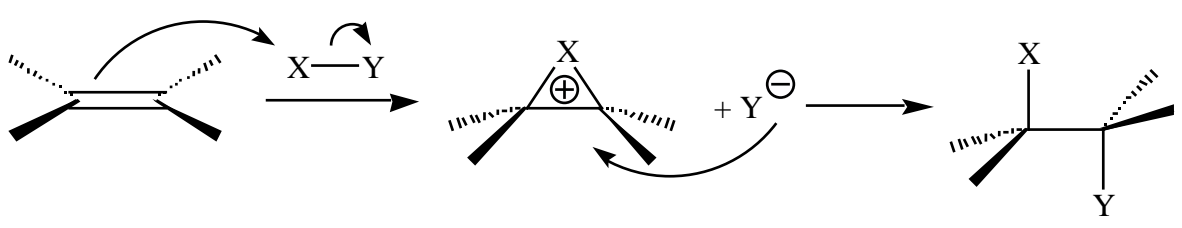


H-X = H-Cl, H-Br, H-I, H-F, H-OH, H-OSO<sub>3</sub>H, H-OR, ...

mais aussi RCO-Cl ou R-Cl en présence de AlCl<sub>3</sub> (équivalent à RCO<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup> ou R<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>), ...

### 2.3.2. Passage par un pont halonium

C'est une addition anti.



X-Y = Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Br-OH (Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), Cl-OH (Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), ...

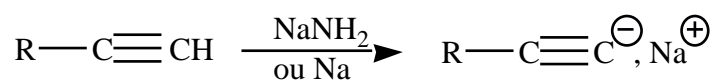
## 3. Alcyne

Formule générale : C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>

Acidité : R-C≡CH / R-C≡C<sup>-</sup> pK<sub>a</sub> 25

Réactivité semblable aux alcènes.

Particularité : présence d'un hydrogène « acide » dans les alcyne vrais.

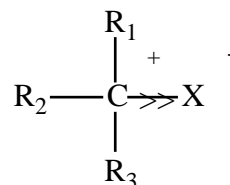


## HALOGÉNURES D'ALKYLES ALCOOLS - THIOLS - AMINES

### 1. Halogénures d'alkyles

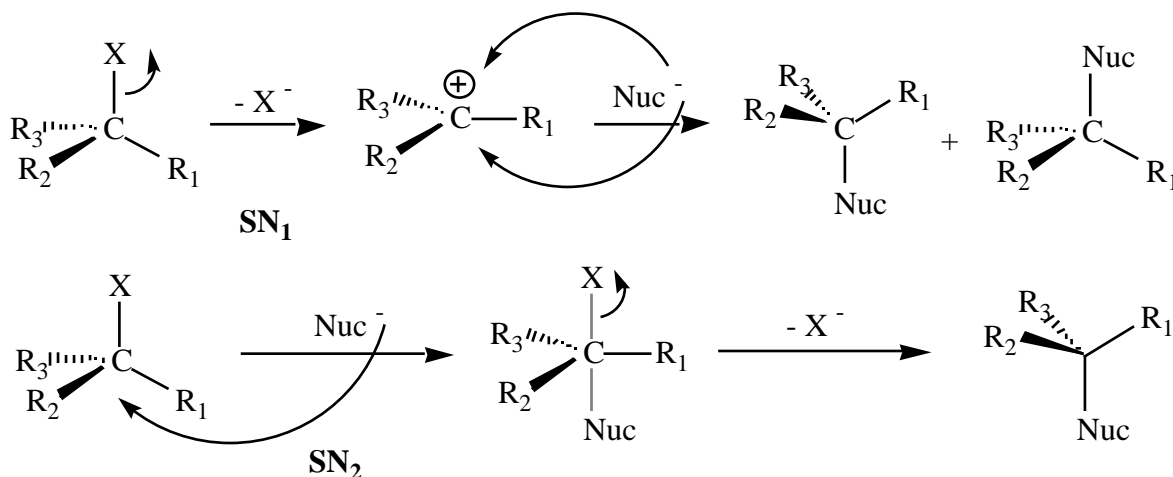
Formule générale : R-X avec X = F, Cl, Br ou I.

Leur réactivité est due à la liaison C-X polarisée : le C est électrophile.



#### 1.1. Substitutions Nucléophiles

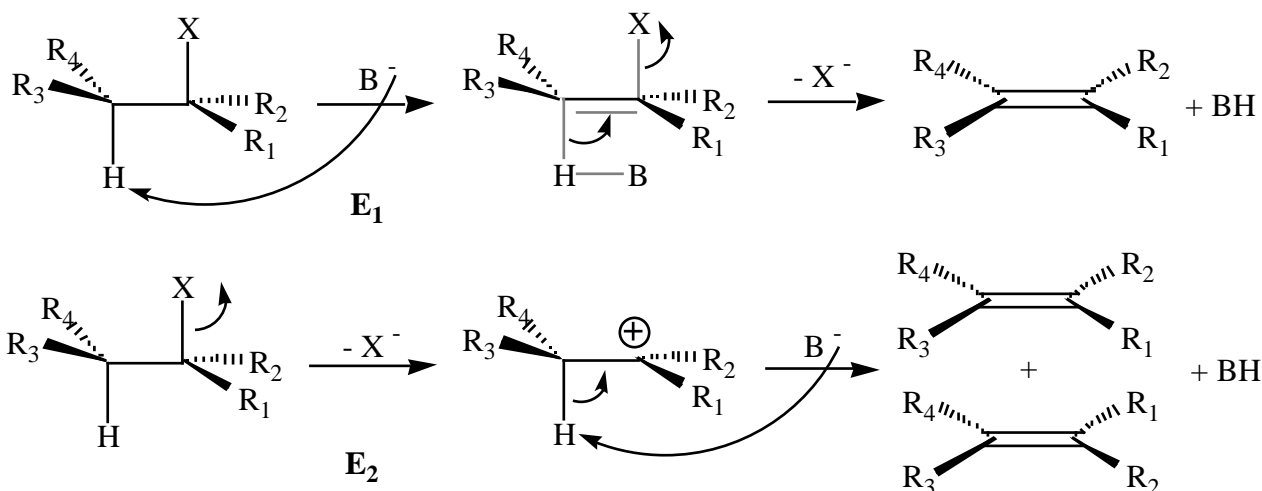
En présence d'un nucléophile, il y a substitution du groupe X. Si le carbocation intermédiaire est stabilisé par des effets électroniques (inducteurs ou mésomères), le mécanisme sera d'ordre 1.



Nuc<sup>-</sup> = X<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> (ou H<sub>2</sub>O), RO<sup>-</sup> (ou ROH), R<sub>3</sub>N, CN<sup>-</sup>, R<sup>-</sup> (= R-MgX), ...

#### 1.2. Éliminations

En présence d'une base, il y a élimination du groupe X et d'un H en du carbone portant X.

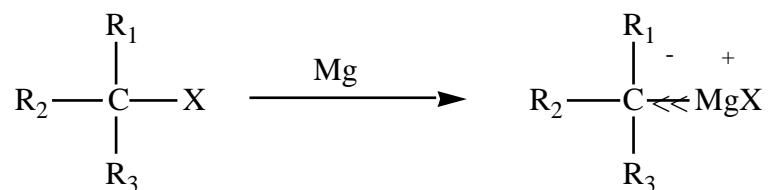


La C=C la plus substituée (ou la plus stabilisée) est majoritaire.

B<sup>-</sup> = OH<sup>-</sup> (ou H<sub>2</sub>O), RO<sup>-</sup> (ou ROH), R<sub>3</sub>N, R<sup>-</sup> (= R-MgX), ...

### 1.3. Particularité des halogénures d'alkyles

En présence de métaux tels que Mg, Li ou Zn, ils donnent des composés organométalliques (organomagnésiens, organolithiens, organozincites), qui sont des générateurs de carbanions.



## 2. Alcools

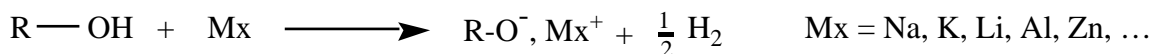
Formule générale : R-OH

Acidité :  $\text{R-OH} / \text{R-O}^-$   $pK_a$  18     $\text{R-OH}_2^+ / \text{R-OH}$   $pK_a$  -2

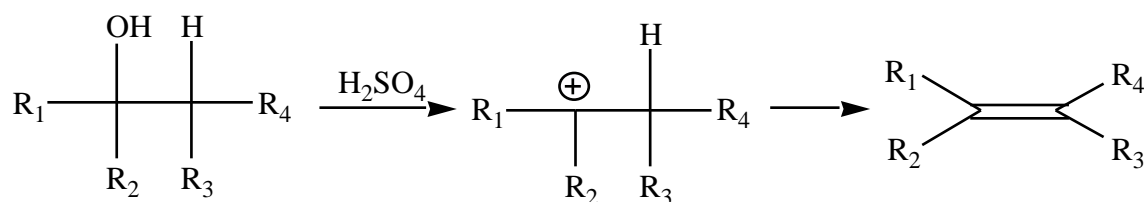
La liaison C-O est polarisée comme la liaison C-X et les alcools donnent les mêmes réactions de substitutions nucléophiles et d'éliminations (cf 1.1 et 1.2).

Les doublets libres sur l'O donne à la molécule les propriétés d'un nucléophile.

### 2.1. Propriétés acides

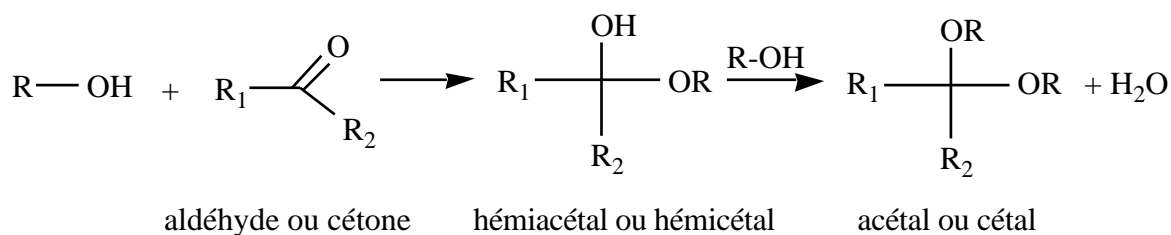


### 2.2. Déshydratation

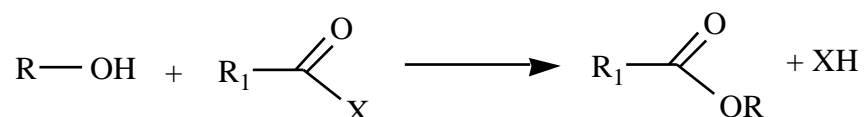


Les alcools étant nucléophiles, le passage par un carbocation peut aussi conduire à un éther R-O-R si la réaction est faite à plus basse T et en présence d'un excès d'alcool.

### 2.3. Acétalisation - Cétalisation

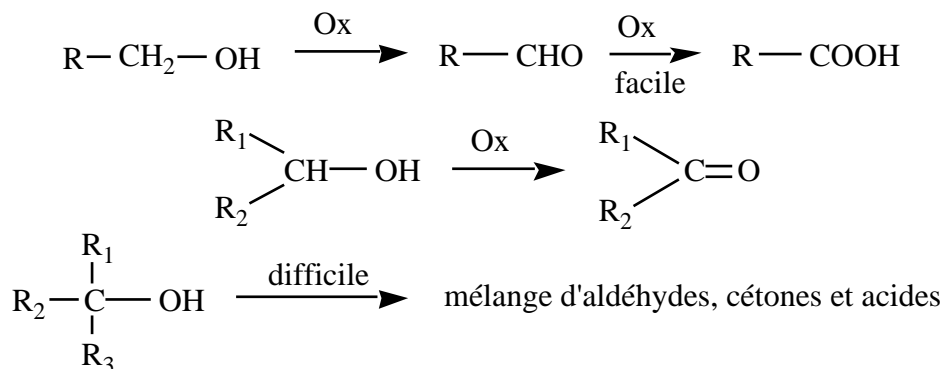


### 2.4. Estérification

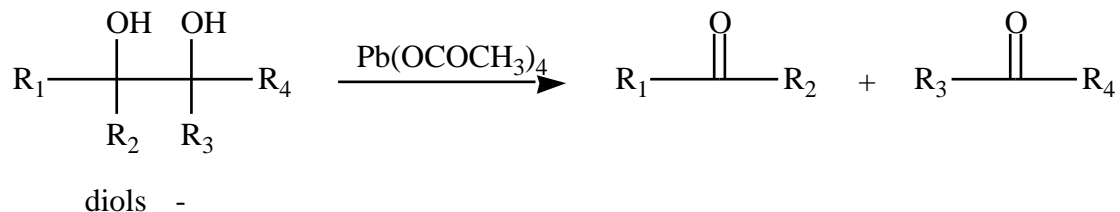


X = OH, Cl, OCOR<sub>1</sub>

## 2.5. Oxydation



Ox = CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> dilué, KMnO<sub>4</sub> dilué



## 3. Thiols

Formule générale : R-SH

Acidité : R-SH / R-S<sup>-</sup> pK<sub>a</sub> 12      R-SH<sub>2</sub><sup>+</sup> / R-SH pK<sub>a</sub> -7

La polarisation de la liaison C-S et les doublets libres sur le S donnent sensiblement les mêmes réactions que les alcools.

### 3.1. Particularité des thiols : oxydation



Ox = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuCl, Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>

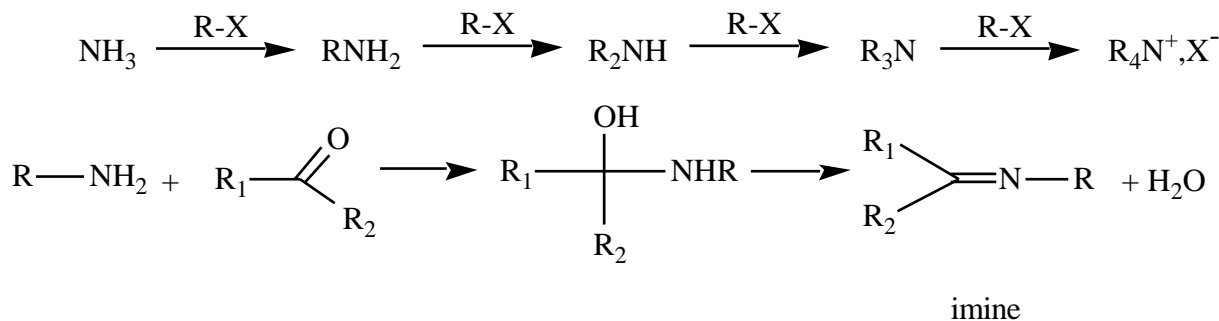
## 4. Amines

Formule générale : R<sub>3</sub>N

Acidité : R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> / R<sub>3</sub>N pK<sub>a</sub> 10      R<sub>2</sub>NH / R<sub>2</sub>N<sup>-</sup> pK<sub>a</sub> 35

La polarisation de la liaison C-N et le doublet libre sur l'N donnent sensiblement les mêmes réactions que les alcools.

### 4.1. Particularité des amines : l'N peut réagir plusieurs fois

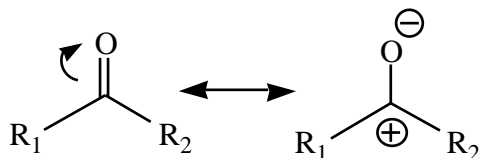


## ALDÉHYDES - CÉTONES - ACIDES ET DÉRIVÉS

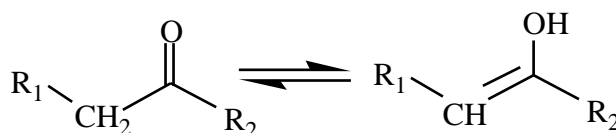
### 1. Aldéhydes et Cétones

Formule générale : R-CO-R' si R ou R' = H : aldéhyde

Acidité : R-CO-CH<sub>2</sub>-R' / R-CO-CH<sup>-</sup>-R' pK<sub>a</sub> 20 R-COH<sup>+</sup>-R' / R-CO-R' pK<sub>a</sub> -7



mésomérie

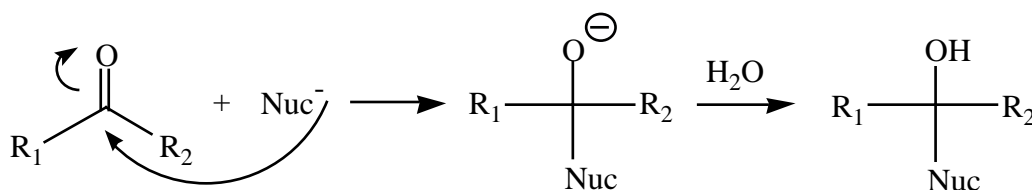


tautomérie céto-énolique

La liaison C=O est fortement polarisée par un effet mésomère : le carbone est fortement électrophile. Les effets inducteurs donneurs des groupes alkyles diminuent la réactivité du CO : les aldéhydes sont plus réactives que les cétones.

L'H en  $\alpha$  du CO présente un caractère acide particulier dû à la forme énolique.

#### 1.1. Additions nucléophiles sur le CO

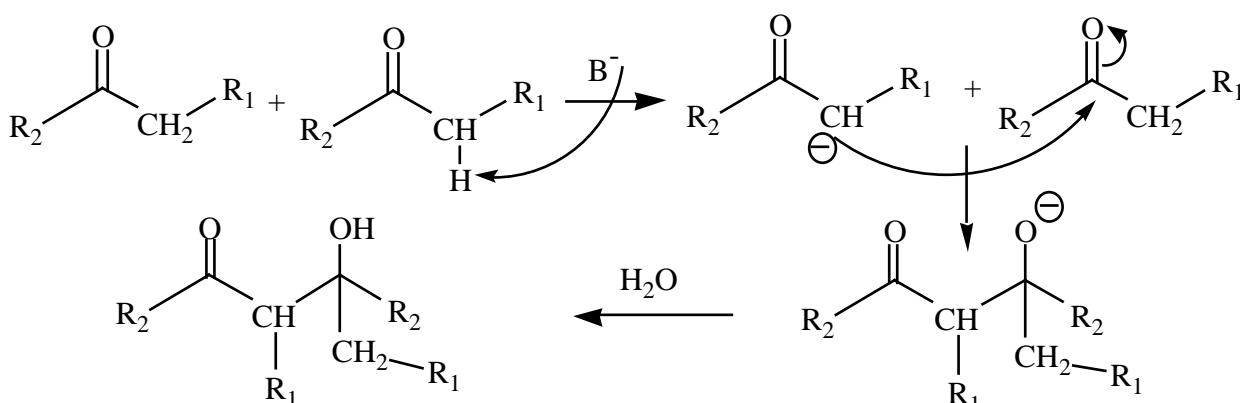


Nuc<sup>-</sup> = OH<sup>-</sup> (ou H<sub>2</sub>O), RO<sup>-</sup> (ou ROH), R<sub>3</sub>N, CN<sup>-</sup>, R<sup>-</sup> (= R-MgX), ...

L'addition peut se faire en catalyse acide par protonation préalable de l'O du CO.

Voir aussi les alcools et les amines.

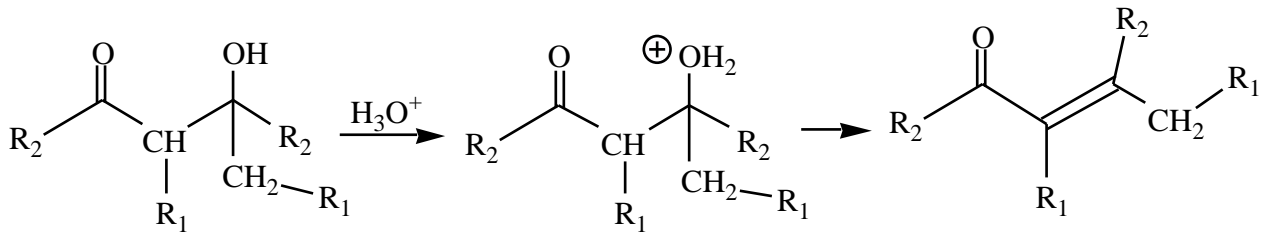
#### 1.2. Comportement nucléophile: aldolisation-cétolisation



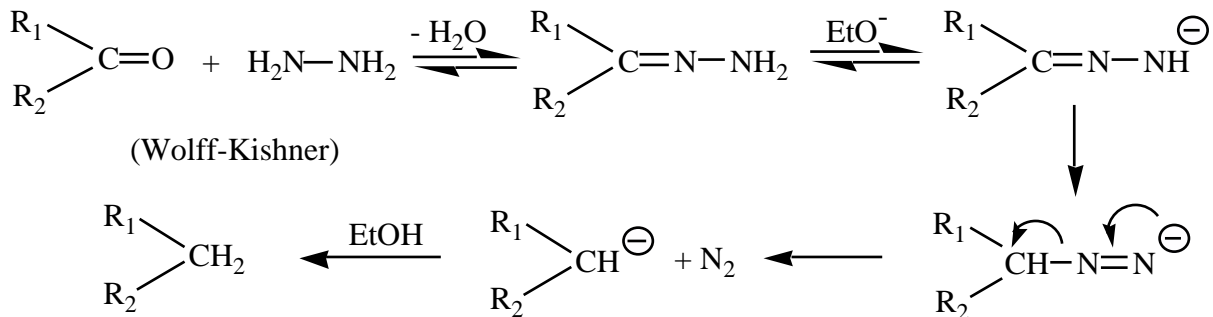
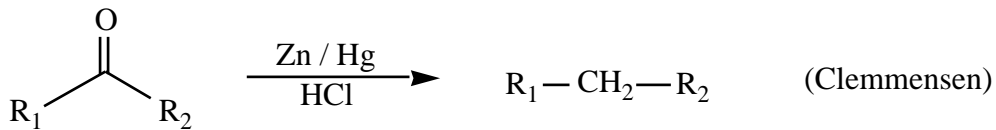
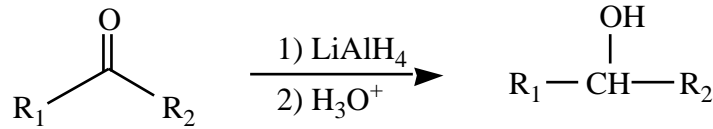
aldol (R<sub>2</sub> = H) ou cétoal

B<sup>-</sup> = Na, NaH, NaNH<sub>2</sub>, ...

Cette réaction de condensation est généralement suivie d'une déshydratation (crotonisation) :



### 1.3. Réduction



### 1.4. Oxydation

Les aldéhydes sont très facilement oxydés en acides.

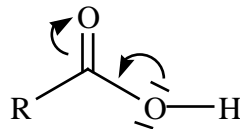
Les cétones sont difficilement oxydées. Les cétones énolisables (comportant un H en  $\alpha$  du CO) peuvent être oxydées en acides par des oxydants forts ( $\text{KMnO}_4$  concentré et chaud,  $\text{HNO}_3$ , ...).

## 2. Acides carboxyliques et dérivés

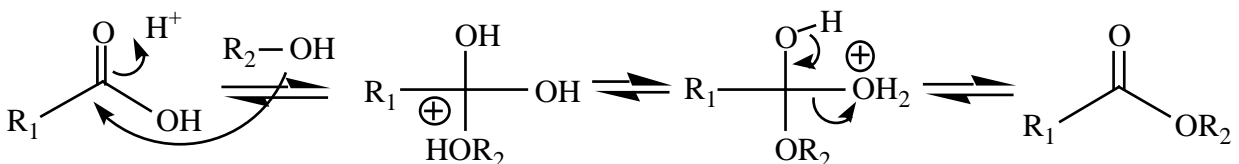
Formule générale :  $\text{R}-\text{COOH}$  (acides) ou  $\text{R}-\text{COX}$  avec  $\text{X} = \text{OR}'$ ,  $\text{Cl}$  ou  $\text{OCOR}$

Acidité :  $\text{R}-\text{COOH} / \text{R}-\text{COO}^-$   $\text{pK}_a \approx 5$

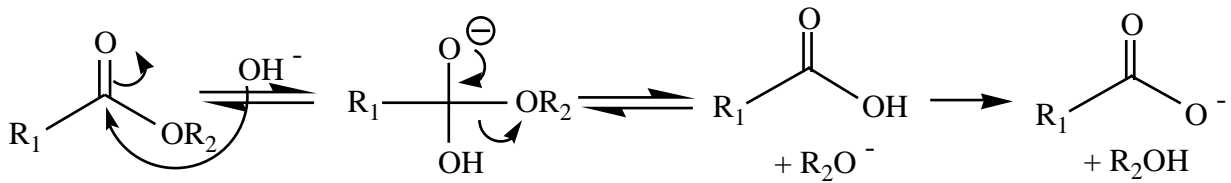
La liaison  $\text{C}=\text{O}$  est fortement polarisée par un effet mésomère, comme pour les carbonyles, mais l'électrophilie du C est fortement diminuée par l'effet mésomère donneur de l'O de la liaison  $\text{C}-\text{O}$ .



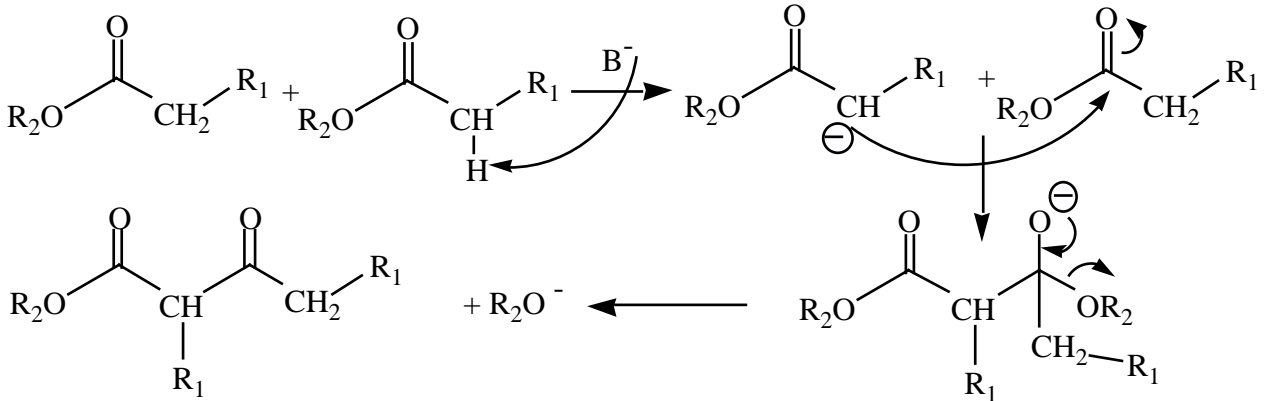
### 2.1. Estérification



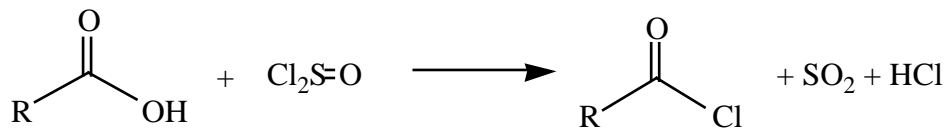
### 2.1.1. Saponification : régénération de l'acide



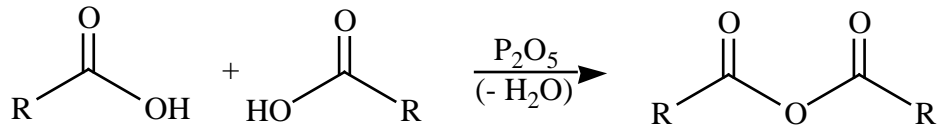
### 2.1.2. Condensation de Claisen (équivalent de la cétoalysation)



## 2.2. Synthèse des chlorures et anhydrides d'acides



également possible avec  $PCl_3$  ou  $PCl_5$  à la place de  $SOCl_2$ .

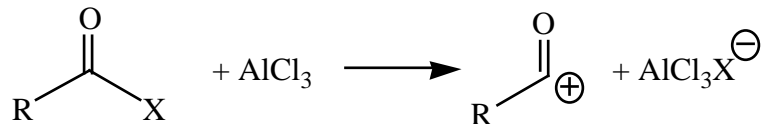


On peut également faire réagir le carboxylate sur le chlorure d'acide pour obtenir l'anhydride.

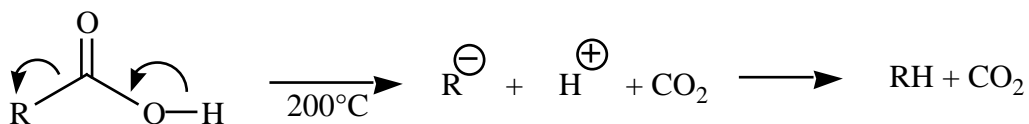
### 2.2.1. Réactivité des chlorures et anhydrides d'acides

Les chlorure et anhydride d'acides sont beaucoup plus réactifs que leur acide correspondant car le groupe partant est plus stable ( $Cl^-$  ou  $RCOO^-$ ).

En présence d'un acide de Lewis ces composés donnent un carbocation :

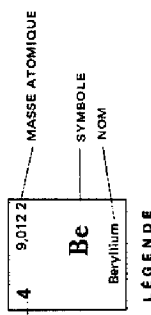


## 2.3. Décarboxylation



# CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE										GAZ RARES							
	IA	IIA		IIIB										IVB	VB	VIB	VIIIB	He
1	1 H Hydrogène 1,007 97	IIA		IIIB										IVB	VB	VIB	VIIIB	2 He Hélium 4,002 6
2	3 Li Lithium 6,939	4 Be Beryllium 9,012 2	IIIB										IVB	VB	VIB	VIIIB	10 Ne Néon 20,183	
3	11 Na Sodium 22,989 8	12 Mg Magnésium 24,312	IIIB										IVB	VB	VIB	VIIIB	18 Ar Argon 39,948	
4	19 K Potassium 39,098 3	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titane 47,88	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrome 51,996	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,847	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,71	29 Cu Cuivre 63,54	30 Zn Zinc 65,37	31 Ga Gallium 69,72	32 Ge Germanium 72,59	33 As Arsenic 74,922	34 Se Sélénium 78,96	35 Br Brome 79,909	36 Kr Krypton 83,80
5	37 Rb Rubidium 85,47	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,905	40 Zr Zirconium 91,22	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdène 95,94	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,905	46 Pd Palladium 106,4	47 Ag Argent 107,870	48 Cd Cadmium 112,40	49 In Indium 114,82	50 Sn Étain 118,69	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,904	54 Xe Xénon 131,30
6	55 Cs Césium 132,905	56 Ba Baryum 137,34	57 La Lanthane 138,91	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,948	74 W Tungstène 183,85	75 Re Rhenium 186,2	76 Os Osmium 190,2	77 Ir Iridium 192,2	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,967	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,37	82 Pb Plomb 207,19	83 Bi Bismuth 208,980	84 Po Polonium (210)	85 At Astat (210)	86 Rn Radon (222)
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	6 89 Th Thorium 232,038	90 Pa Protactinium 231	91 U Uranium 238,04	92 Np Neptunium 237	93 Pu Plutonium 242	94 Am Americium 243	95 Cm Curium 247	96 Bk Berkélium 247	97 Cf Californium 251	98 Es Einsteinium 254	99 Fm Fermium 257	100 Md Mendéliévium 258	101 No Nobélium 259	102 (Lw) (Laurencium) 261	71 Lu Lutécium 174,97



LÉGENDE