



Rédigé par Mr Abdallah AMMI-SAID

# Ammi-Chimie



Destiné aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année

Médecine – Chirurgie dentaire – SNV

Pharmacie( en partie)

Premier semestre

Vous avez dit chimie !!

fini les soucis

Première édition 2014

© Filipetvarela - Fotolia.com



# Sommaire

## Lettre à mes chers étudiants

### Chapitre I : Les constituants de l'atome

1- L'atome .....	2
2- Symbole d'un élément chimique .....	2
3- La molécule .....	4
4- Isotopes et masse moyenne .....	4
5- Unité de masse atomique (uma) et masse molaire .....	6
6- Applications.....	9

### Chapitre II : Chimie quantique

1- Les nombres quantiques .....	14
a) Nombre quantique principal $n$ .....	14
b) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) $\ell$ .....	14
c) Nombre quantique tertiaire (ou magnétique) $m$ .....	15
d) Nombre quantique de spin $m_s$ .....	16
2- La fonction d'onde $\Psi_{nlm}$ .....	18
3- Structure électronique des atomes.....	18
a) Règle de Klechkowski .....	18
b) Le principe d'exclusion de Pauli.....	21
c) Règle de remplissage de Hund .....	21

d) Electrons appariés et électrons célibataires.....	22
e) Configuration (ou structure) électronique des atomes.....	22
Applications .....	27

### **Chapitre III : Classification périodique**

1- Tableau périodique .....	30
a) La découverte des éléments chimiques.....	30
b) Tableau périodique de Mendeleïev.....	30
c) présentation du tableau périodique.....	32
d) Couche de valence.....	32
e) Électrons de valence.....	33
f) Période et groupe d'un élément chimique.....	33
g) Quelques définitions .....	35
2- Familles des éléments chimiques .....	35
3- Ion plus stable d'un élément chimique .....	36
a) Cas des éléments du bloc s.....	37
b) Cas des éléments du bloc p.....	37
c) Cas des éléments du bloc d.....	38
4- Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.....	40
a) Le rayon atomique (r).....	41
b) L'énergie d'ionisation (E.I).....	42
c) Affinité électronique (A.E) .....	44
d) Électronégativité (noté $\chi$ (ksi) ou E.N).....	44

e) Echelles de l'électronégativité.....	44
f) Caractère métallique .....	46
Applications .....	48

## **Chapitre IV : Liaisons chimiques**

1- Définition.....	53
2- Nature de la liaison.....	53
a) La liaison ionique.....	53
b) La liaison covalente.....	54
3- Le moment dipolaire.....	54
4- Caractère ionique d'une liaison $\delta$ .....	55
5- Représentation des molécules et diagramme de Lewis.....	58
a) Règles d'écriture du diagramme de Lewis.....	58
b) Règle de l'octet .....	63
6- Hybridation.....	64
a) Théorie de l'hybridation.....	65
b) Types d'hybridation.....	66
c) Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule.....	67
d) Molécule plane.....	69
7- Recouvrement des orbitales atomiques.....	70
a) Liaison sigma ( $\sigma$ ).....	70
b) Liaison pi ( $\pi$ ).....	70
8- Géométrie des molécules(méthode de Gillespie où SEPR).....	72

9- Liaisons de Van Der Waals.....	74
a) Liaison hydrogène .....	74
b) Liaisons ou interactions de Keesom.....	79
c) Liaisons ou interactions de Debye .....	79
d) Liaisons ou interactions de London.....	80
Application .....	80

## **Chapitre V : Effets électroniques**

1- Introduction.....	83
2- Effet inductif.....	83
3- Effet mésomère .....	84
4- Mésonérie et formes limites.....	85
5- Electrons délocalisés.....	92
6- Application des effets électroniques .....	93
a) L'acidité.....	93
b) La basicité .....	97
Applications.....	98

## **Chapitre VI : Nomenclature**

1- Structure générale du nom d'une molécule.....	101
2- Les alcanes.....	101

3- Fonctionnes organiques.....	103
4- Classement des Principales fonctions organiques.....	104
5- Quelques règles générales.....	107
Applications.....	111

## **Chapitre VII : Stéréochimie ou stéréoisométrie**

1- C'est quoi les isomères ?.....	120
2- Les trois types d'isométrie .....	120
a) Isométrie plane ou de constitution .....	120
b) Isométrie optique .....	121
b-1) Comment trouver la configuration d'un carbone asymétrique ?.....	125
b-2) Activité optique et chiralité d'une molécule .....	128
b-3) Enantiomères et diastéréoisomères.....	130
b-4) Représentation des molécules selon Fischer et Newman.....	131
b-5) Représentation de Newman.....	132
b-6) Passage de Newman à Cram.....	133
b-7) Représentation de Fischer.....	135
b-8) Passage de Fisher à Cram.....	136
b-9) Passage de Cram à Fischer.....	138

b-10) Passage de Fisher à Newman.....	139
b-11) Passage de Newman à Fisher.....	140
c) Isométrie géométrique.....	141
3- Nombre de stéréoisomères.....	143
Applications.....	144

# **Lettre à mes chers étudiants**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ وَ الصَّلَاةُ وَ السَّلَامُ عَلَى النَّبِيِّ الْكَرِيمِ  
"وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ"

Chers et adorables étudiants,

C'est avec un immense plaisir que je mets à votre disposition ce modeste livre qui est le résultat d'une dizaine d'années d'expérience consacrées à l'enseignement de la chimie aux étudiants de première année.

Ce livre est rédigé avec un français simple et présente un cours détaillé du programme du premier semestre avec beaucoup d'exemples, d'astuces, de remarques et avec certains conseils afin d'éviter les erreurs aux examens !!

Je pense que si un étudiant lit ce cours attentivement et essaye de faire ses exercices tout seul avant de voir leurs réponses puis applique ses séries de TD et s'exerce aux sujets d'examen, ceci lui permettra d'avoir une très bonne note en examen du premier semestre. C'est promis !!!

Pour le mérite de chaque copie électronique ou en papier, je vous invite à virer dans mon compte CCP la somme symbolique de

**200 DA**

**Amami said Abdallah, CCP n° 498963 clé 60**

Si vous avez payé une copie électronique vous avez le droit de l'imprimer mais juste pour vous c'est tout !!

Je sais que vous êtes honnête et que vous craignez dieu qui vous contrôle !!

Pour d'éventuelles questions contactez-moi sur ma page fb : ammi-chimie

<https://www.facebook.com/ammi.chimie?fref=ts>

**Salam et bon courage**  
**Mr Abdallah AMMI SAID**

# **Chapitre I :**

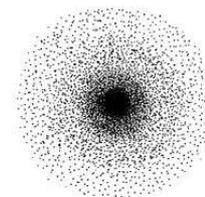
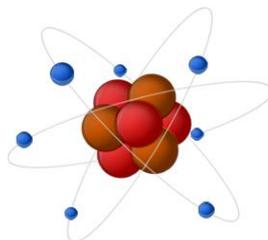
## **les constituants de l'atome**

## 1. L'atome

L'atome est constitué d'un noyau chargé positif qui est plongé dans un nuage d'électrons chargés négativement.

Le noyau est composé de protons et de neutrons (appelés nucléons ou constituants du noyau). Les protons sont chargés positifs et les neutrons sont neutres.

- Electron
- Proton
- Neutron



### Astuce !!!

Les **p**rotons sont de charge **p**ositive

Les **n**eutrons sont de charge **n**eutre

Le tableau suivant donne les informations des trois particules fondamentales de l'atome

Particule	Symbole	Masse (en Kg)	Charge (en C)
Proton	p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$+ 1,6022 \cdot 10^{-19}$
Neutron	n	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	0
Electron	e-	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	$- 1,6022 \cdot 10^{-19}$

| La charge de l'électron | = la charge du proton = e =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C

## 2. Symbole d'un élément chimique

A chaque élément chimique on lui associe un symbole composé de 1 à 2 lettres. Le nom de l'élément provient généralement du latin.

### Exemple

H : Hydrogène ; Na : Sodium ; Cl : Chlore ; O : Oxygène

Un élément chimique est représenté par le symbole :  $\frac{A}{Z}X^q$

**A** : Appelé le nombre de masse car sa valeur est l'approximation de la masse de l'atome. Il représente le nombre de **protons et de neutrons (appelés nucléons)**

A = nombre de protons + nombre de neutrons

**Z** : Appelé le numéro atomique car chaque atome possède son propre numéro **Z**.

$Z$  = nombre de protons

On peut ainsi déduire que le **nombre de neutrons** =  $A - Z$

$q$  : est la charge totale portée par l'élément.

En réalité cette valeur est le signe de la charge totale portée par l'ion. Prenons l'exemple de  ${}^2\text{He}^{2+}$  qui représente le noyau de l'hélium dont sa charge provient de celle des deux protons ! Donc on devrait écrire  $\text{He}^{2+e}$  mais on écrit juste  $\text{He}^{2+}$ . C'est le même cas pour  $\text{O}^{2-e}$  qui s'écrit tout simplement  $\text{O}^{2-}$

### Exemple

L'atome  ${}^3\text{Li}$  possède 3 protons ( car  $Z = 3$  ) et porte une charge nulle ( $q = 0$ ), donc la charge totale est nulle !! Cela signifie que les charges positives des protons et celles négatives des électrons s'annulent entre elles.

$$3 \text{ protons} + 3 \text{ électrons} \quad \text{ou} \quad 3 \oplus + 3 \ominus = 0$$

### Conclusion

Pour un atome ( $q = 0$ ) on a le nombre d'électrons = le nombre de protons =  $Z$

Question :

Trouver le nombre d'électrons pour  ${}_{13}\text{Al}^{3+}$  ?

$$Z = 13 = 13 \text{ protons} = 13 \oplus$$

$$q = 3+ = 13 \text{ protons} + x \text{ électrons} = 13 \oplus + x \ominus$$

Le nombre de protons est fixe (car il s'agit du noyau qu'on ne peut toucher que par une réaction nucléaire !!!!), et le nombre d'électrons peut varier.

$q = 3+$ , cela signifie qu'on a un excès de 3 protons par rapport aux électrons ou bien un nombre d'électrons qui est inférieur à celui des protons de trois !

On trouve ainsi  $x = 10$ , donc on a 10 électrons

### Astuce !!!

Le nombre d'électrons peut être calculé par la formule :

$$\boxed{x = Z - q}$$

Un **atome** est électriquement neutre car la somme des charges est nulle, donc  $q=0$ , et si  $q \neq 0$  il s'agit d'un **ion**.

- Si  $q > 0$  on parle de **cation** (exp :  ${}_{11}\text{Na}^+$ ), ici l'ion sodium  $\text{Na}^+$  possède 11 protons et 10 électrons ( $x = 11 - 1 = 10$ )
- Et si  $q < 0$  on parle d'**anion** (exp :  ${}_{17}\text{Cl}^-$ ) ici l'ion  $\text{Cl}^-$  possède 17 protons et 18 électrons ( $x = 17 - (-1) = 18$ )

**Astuce !**

Pour se rappeler : **anion** c'est **né**gatif

**Question** : quelle est la différence entre atome et nucléide ?

**Réponse** : Tout simplement le nucléide est le noyau de l'atome. Ce terme est utilisé généralement en radioactivité car on s'intéresse aux réactions **nucléaires** donc aux **noyaux**.

### 3. La molécule

C'est un ensemble d'atomes identiques ou différents qui sont liés entre eux par des liaisons chimiques.

**Exemple :**

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , .....

Le  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est l'acide acétique qu'on utilise comme vinaigre industriel et qu'on vend dans le commerce.

### 4. Isotopes et masse moyenne

On connaît environ 2000 nucléides : 325 existent dans la nature (isotopes naturels), les autres sont synthétisés au laboratoire (isotopes artificiels et qui sont tous instables). Pourquoi il ya juste une centaine qui sont classés dans le tableau périodique ?

On trouve des nucléides qui possèdent le même  $Z$  (donc il s'agit d'un même élément) mais le  $A$  est différent(ou tout simplement le nombre de neutrons est différent). Donc on parle d'une famille d'un même élément. A titre d'exemple, la famille de l'Hydrogène est composée de trois isotopes qui sont :  ${}^1_1\text{H}$  (protonium) ;  ${}^2_1\text{H}$  (deuteurium) ;  ${}^3_1\text{H}$  (tritium) Ces trois isotopes occupent tous la même place dans le tableau périodique. D'ailleurs l'appellation **isotope** signifie en grec la même place ; **isos** : même et **topos** : place

**Exemple**

L'oxygène qu'on respire représente presque 20 % de l'air et presque 79 % d'azote  $N_2$ . L'oxygène est un mélange composé de trois isotopes qui sont :



L'abondance (ou le pourcentage %) et la masse de ces isotopes sont différentes

Isotope	${}^{16}_8O$	${}^{17}_8O$	${}^{18}_8O$
Abondance	99.762 %	0.038 %	0.200 %
Masse	15.99491	16.99913	17.99916

Comme dans le tableau périodique on ne représente qu'une seule case pour l'oxygène avec une seule valeur de la masse ! Que représente cette masse ?

C'est une masse moyenne qui est en fonction de la masse  $M_i$  et de l'abondance  $A_i$  de tous les isotopes.

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum A_i M_i}{100} \dots\dots\dots (1)$$

$$M_{\text{moy}} = \frac{M_1 A_1 + M_2 A_2 + M_3 A_3}{100} = \frac{15,99491 \times 99,762 + 16,99913 \times 0,038 + 17,99916 \times 0,2}{100} = 15,9993$$

Cette masse moyenne est appelée aussi masse naturelle, masse du mélange isotopique ou encore masse réelle.

Nous avons aussi une deuxième équation qui relie les abondances

$$\sum A_i = 100 \% \dots\dots\dots (2)$$

### Attention !!

Dans les exercices sur l'isotopie, on cherche à trouver deux inconnus parmi les données de l'exercice et pour cela on doit résoudre le système des deux équations (1) et (2) de manière tout à fait mathématique.

Mais attention si on veut vérifier nos résultats, ils faut les injecter dans l'équation (1) et non pas dans l'équation (2) comme cela semble logique pour la plupart des étudiants, car on peut se tromper dans le calcul du premier inconnu et l'utilisation de l'équation (2) donnera le deuxième inconnu et bien sure leur somme est toujours 100% même si les deux résultats sont faux !!. Par contre l'application des deux inconnus dans l'équation (1) permet de bien vérifier les résultats.

**Il faut Savoir que**

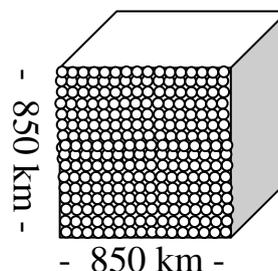
Deux nucléides possèdent le même nombre de neutrons **N** sont appelés **isotones**

Deux nucléides possèdent le même nombre de masse **A** sont appelés **isobares**

**5. Unité de masse atomique (uma) et masse molaire****La mole**

C'est la quantité de matière d'un système contenant le nombre d'Avogadro  $N_A$ , avec  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Ce nombre correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 grammes de l'isotope  $^{12}\text{C}$  du carbone.

Pour imaginer la grandeur de ce nombre,  $N_A$  représente une monocouche de globule rouge qui couvre la surface de la terre entière !!! ou bien un cube de 850 km de coté rempli de billes de volume  $1 \text{ cm}^3$

**Exemple**

1 mole de stylo contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  stylos

1mole d'atome contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes

La charge totale d'une mole d'électrons est  $|Q| = |N_A \cdot e| = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ F}$

La masse d'une mole d'un élément est appelée masse molaire et notée  $M$

Exemple : une mole de carbone  $^{12}\text{C}$  contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes de  $^{12}\text{C}$  et cette quantité pèse 12,0000 g, donc la masse molaire du carbone  $^{12}\text{C}$  est 12 g/mol, on écrit  $M_{^{12}\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$

**Question**

Si on vous demande la masse d'un avion, d'un enfant et d'un stylo, vous allez certainement donner les masses avec des unités différentes, en tonne, kg et g respectivement, pourquoi ?

Tout simplement parce que l'être humain a toujours tendance à simplifier la vie et à donner des chiffres simples ! Écrire 5 g mieux que d'écrire 0.005 kg ou 5000 mg !

Si maintenant on cherche à exprimer la masse d'un atome, quelle unité doit-on choisir à cette échelle qui très très petite ?

C'est l'uma (**unité de masse atomique**), notée aussi u.

Comme toute grandeur de mesure telle que le mètre et le kilogramme, on doit prendre une valeur par convention comme référence. Pour l'uma, on a attribué par convention une masse de 12 uma à un atome de l'isotope 12 du carbone ou le  $^{12}\text{C}$ . Pourquoi choisir cet isotope ? Tout simplement parce que sa masse molaire est un nombre entier, **12,000 g/mol**.

Ainsi on peut écrire :

Masse molaire du  $^{12}\text{C}$  = masse atomique du  $^{12}\text{C}$   $\times N_A$

$$12 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} = 12 \text{ (uma)} \times N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)}$$

$$1 \text{ g} = 1 \text{ uma} \times N_A \quad (\text{Après simplification du 12 et mol}^{-1}\text{)}$$

On trouve ainsi

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{N_A} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

### Remarque

La masse atomique du carbone 12 est égale à 12 u et la masse molaire du carbone 12 est égale à 12 g/mol ! On remarque que c'est le même chiffre 12 mais c'est l'unité qui change ! Donc, on peut généraliser ! Si un élément possède une masse molaire xxx g/mol alors on peut déduire directement la masse d'un atome de cet élément et qui est xxx u. Par exemple, la masse molaire de l'isotope  $^6\text{Li}$  est 6.015122 g/mol et celle de l'atome  $^6\text{Li}$  est 6.015122 u.

### Exemple

Calculer la masse d'un atome d'hélium  $^4_2\text{He}$  en uma et discuter les résultats.

On convertit les masses des particules élémentaires en u

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,007590 \text{ u}$$

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,008976 \text{ u}$$

$$m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 0,000549 \text{ u}$$

Un atome d'hélium contient : 2 protons, 2 neutrons et 2 électrons

Donc sa masse est égale :

$$m_{\text{He}} = \text{masse du noyau} + \text{masse des électrons} = 2 \times (1,00759 + 1,008976) + 2 \times 0,000549 \\ = \underline{\underline{4,033132}} + 0,001098 = \underline{\underline{4,03423}} \text{ u}$$

On remarque que la masse d'un atome est presque égale à la masse de son noyau. Ainsi on peut conclure que la masse d'un atome est concentrée dans son noyau ou que la masse des électrons est négligeable !

### **Pourquoi le A est appelé nombre de masse ?**

On remarque que la masse atomique arrondie se confond avec la valeur du nombre de masse A

$$4,03423 \approx 4 = A \quad ({}^4\text{He})$$

D'où l'appellation nombre de masse (nombre relatif à la masse de l'atome)

### **Quelle est la différence entre un atome et un élément chimique ?**

Un élément chimique est une substance pure qu'on trouve dans la nature qui est constituée d'un même type d'atome.

#### **Exemple**

L'oxygène est un élément chimique **O<sub>2</sub>** constitué d'un même type d'atome **O**

L'hélium est un élément chimique **He** constitué d'un même type d'atome **He**

### **Quelques définitions**

**Atome-gramme** : C'est la masse d'une mole d'atomes exprimée en gramme.

**Molécule-gramme** : c'est la masse d'une mole de molécules exprimée en gramme.

Il s'agit ici de la masse molaire

#### **Exemple**

Un atome-gramme de  ${}^{12}\text{C}$  = 12 g et une molécule-gramme de **H<sub>2</sub>O** = 18 g (16 + 2x1)

## Applications

### Conseil !!!

Essayez vous-même de faire l'exercice sinon faites le à deux et à la fin consultez la réponse

### Exercice 1 :

Compléter le tableau suivant :

	Symbole	Protons	neutrons	électrons	charge
cas a)	${}_{20}^{43}\text{Ca}^{+2}$				
cas b)	${}_{35}^{79}\text{Br}^{-1}$				
cas c)	${}_{24}^{52}\text{X}^{\dots}$			22	
cas d)	${}_{51}^{\dots}\text{Sb}^{\dots}$		70		-3
cas e)	${}_{92}^{238}\text{U}$				
cas f)	${}^{\dots}\text{X}^{-2}$	16	18		
cas g)	${}_{22}^{48}\text{Ti}^{\dots}$				+4

## Exercice 2

Le cuivre naturel  ${}_{29}\text{Cu}$  possède une masse atomique égale à 63,540 u. Les atomes  ${}^{63}\text{Cu}$  et  ${}^{65}\text{Cu}$  possèdent les masses atomiques respectives 62,929 u et 64,927 u.

1. Que représente l'unité u et quelle sa relation avec le kg ?
2. Qu'appelle-t-on le chiffre 29 ( ${}_{29}\text{Cu}$ ) pour le cuivre et comment le calculer ?
3. Que représente la masse 63,54 u du cuivre ?
4. Donner la composition des deux nucléides  ${}^{63}\text{Cu}$  et  ${}^{65}\text{Cu}$
5. Les deux atomes  ${}^{63}\text{Cu}$  et  ${}^{65}\text{Cu}$  diffèrent par quel nombre ? Comment appeler donc ces nucléides ?
6. Trouver l'abondance de chaque nucléide.
7. Qu'appelle-t-on la masse d'une mole de cuivre naturel ? En déduire cette masse.
8. Quel est le nombre de mole de cuivre dans une masse de 1g ? En déduire le nombre d'atomes dans cette masse. On donne  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Exercice 3**

La masse atomique du soufre naturel  ${}_{16}\text{S}$  est égale à 32.0644 uma. Cet élément se compose de 4 isotopes.

1) Compléter le tableau suivant :

Masse atomique (u)	31.9721	32.9714	33.9678	$M_4 ?$
Abondance isotopique (%)	95.02	$A_2 ?$	4.21	0.02

2) On déduire le nombre de masse de chaque isotope

**6- Solution des exercices****Exercice 1**

	Symbole	Protons	neutrons	électrons	charge
cas a)	${}_{20}^{43}\text{Ca}^{+2}$	<u>20</u>	<u>23</u>	<u>18</u>	<u>+2</u>
cas b)	${}_{35}^{79}\text{Br}^{-1}$	<u>35</u>	<u>44</u>	<u>36</u>	<u>-1</u>
cas c)	${}_{24}^{52}\text{X}^{+2}$	<u>24</u>	<u>28</u>	22	+2
cas d)	${}_{51}^{121}\text{Sb}^{-3}$	<u>51</u>	70	<u>54</u>	-3
cas e)	${}_{92}^{238}\text{U}$	<u>92</u>	<u>146</u>	<u>92</u>	<u>0</u>
cas f)	${}_{16}^{34}\text{X}^{-2}$	16	18	<u>18</u>	<u>-2</u>
cas g)	${}_{22}^{48}\text{Ti}^{+4}$	<u>22</u>	<u>26</u>	<u>18</u>	+4

**Exercice 2**

1. L'unité u notée aussi uma est celle de la masse à l'échelle de l'atome avec :

$$u = 1/N_A \text{ g} = 1,66.10^{-24} \text{ g} = 1,66.10^{-27} \text{ kg}$$

2. Le chiffre 29 (**<sup>29</sup>Cu**) pour le cuivre est appelé numéro atomique qui représente le nombre de protons dans le noyau d'un élément chimique
3. la masse 63,54 u du cuivre représente une masse moyenne entre celles de ces isotopes
4. La composition des deux nucléides <sup>63</sup>Cu et <sup>65</sup>Cu est :
- <sup>63</sup>Cu : 29 protons et 34 neutrons
- <sup>65</sup>Cu : 29 protons et 36 neutrons
5. Les deux atomes <sup>63</sup>Cu et <sup>65</sup>Cu diffèrent par le nombre de neutrons, il s'agit bien d'isotopes
6. L'abondance de chaque nucléide est :

On applique ici l'équation de la masse moyenne et celle des abondances

$$M_{\text{moy}} = \frac{M_1 A_1 + M_2 A_2}{100} = \frac{62,929 \times A_1 + 64,927 \times A_2}{100} = 63,540 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Et } A_1 + A_2 = 100 \% \dots\dots\dots(2)$$

On a donc un système de deux équations à deux inconnus  $A_1$  et  $A_2$  !

Par une combinaison Entre les deux équations, on trouve :

$$A_1 = \frac{100(M_{\text{moy}} - M_2)}{(M_1 - M_2)} = 69,42 \% \quad \% \quad \text{et} \quad A_2 = 100 - A_1 = 30,58 \%$$

Comment vérifier que nos valeurs sont justes ?

Attention !

A ne pas faire l'erreur de faire la somme  $A_1 + A_2 = 100 \%$  car celle-ci marche à tous les coups ! imaginer qu'on a fait une erreur dans le calcul de  $A_1$ , par exemple  $A_1 = 40 \%$  et par application de la deuxième équation on trouve  $A_2 = 60 \%$ . Si on s'amuse à faire la somme  $A_1 + A_2$  on trouve 100 % alors que les résultats sont faux !!!

Mais plutôt il faut injecter les deux valeurs dans l'équation de la masse moyenne :

$$M_{\text{moy}} = \frac{M_1 A_1 + M_2 A_2}{100} = \frac{62,929 \times 69,42 + 64,927 \times 30,58}{100} = 63,53999 \approx 63,54$$

Donc les résultats sont bons !!

7. La masse d'une mole de cuivre naturel est appelée masse molaire avec :

$$M_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} \times N_{\text{A}} = 63,540 \text{ g/mol}$$

8. Le nombre de mole de cuivre dans de 1g =  $n = m/M_{\text{Cu}} = 1/63,54 = 0,01574 \text{ mol}$

$$\text{Le nombre d'atomes} = n \cdot N_{\text{A}} = 0,01574 \times 6,022 \cdot 10^{23} = 9,479 \cdot 10^{21} \text{ atomes}$$

### Exercice 3

$$A_2 = 100 - (95.02 + 4.21 + 0.02) = 0.75 \%$$

$M_4$  est calculée à partir de la masse moyenne

$$M_{\text{moy}} = \frac{M_1 A_1 + M_2 A_2 + M_3 A_3 + M_4 A_4}{100}$$

$$\text{on tire } M_4 = \frac{M_{\text{moy}} 100 - M_1 A_1 - M_2 A_2 - M_3 A_3}{A_4} = 35.9035$$

Masse atomique (uma)				<u>35.9671</u>
Abondance isotopique (%)		<u>0.75</u>		

On peut vérifier nos résultats en remplaçant  $A_2$  et  $M_4$  calculés dans l'équation de la masse moyenne, si on trouve la même masse que celle donnée dans l'exercice (32.0644 uma) cela signifie que les calculs sont justes sinon on refait les calculs.

2) le nombre de masse  $A \approx$  masse de l'isotope

on trouve ainsi :

isotope 1 :  $M_1 = 31.9721 \approx 32$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{32}\text{S}$

isotope 2 :  $M_2 = 32.9714 \approx 33$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{33}\text{S}$

isotope 3 :  $M_3 = 33.9678 \approx 34$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{34}\text{S}$

isotope 4 :  $M_4 = 35.9035 \approx 36$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{36}\text{S}$

# **Chapitre II :**

# **Chimie quantique**

## 1. Les nombres quantiques

Les électrons sont répartis dans le nuage électronique selon leur énergie et pour situer un électron dans l'atome, on doit définir quatre valeurs qui sont les nombres quantiques. Ces nombres ressemblent à l'adresse d'une personne qui est propriétaire d'un **lit** dans une **chambre** d'un **appartement** appartenant à un **étage** d'un bâtiment (ici le bâtiment est l'atome et la personne est l'électron)

### a) Nombre quantique principal $n$ (assimilé à l'étage)

- Définit la couche
- Prend des valeurs entières :  $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ , donc  $n \in [1, \infty[$
- Décrit l'énergie de la couche et sa taille. Plus  $n$  augmente plus l'énergie de la couche diminue et sa taille augmente. Ici l'énergie dépend de la force d'attraction entre l'électron et le noyau (deux charges de signe opposé qui s'attirent). Plus l'électron s'éloigne du noyau, plus son énergie diminue.

### b) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) $\ell$ (assimilé à l'appartement)

- Définit la sous-couche
- Prend des valeurs entières entre 0 et  $n-1$ , donc  $\ell \in [0, n-1]$
- Chaque valeur de  $\ell$  correspond à une sous-couche qui est définie par une lettre
- Dans une couche définie par une valeur de  $n$ , on trouve  $n$  valeurs de  $\ell$

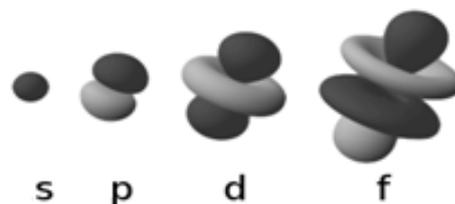
Sous-couche	s	p	d	f	g,h,i,j,....
$\ell$	0	1	2	3	4,5,6,7,....
Origine du nom	sharp	principal	diffuse	fundamental	Respecter l'ordre alphabétique

**Astuce !!**

- Il faut les apprendre dans cet ordre **spdf** puis vous avez l'ordre alphabétique. On peut utiliser la phrase : « son **p**arfum **d**e **f**leurs » ou « sa **p**art **d**e **f**lan » ou bien (**S**on **p**df)
- $\ell = 1$  correspond à la s-c « p », pour se rappeler la valeur 1 = **p**remier qui commence par « **p** », idem pour  $\ell = 2 =$  **d**euxième qui commence par « **d** ». par contre pour la valeur 0 sa forme nous rappelle une **s**phère qui commence par « **s** » !!

**Remarque**

Chaque type de sous-couche possède sa propre forme

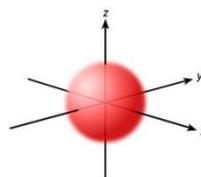


**c) Nombre quantique tertiaire (ou magnétique) m** (assimilé à la chambre)

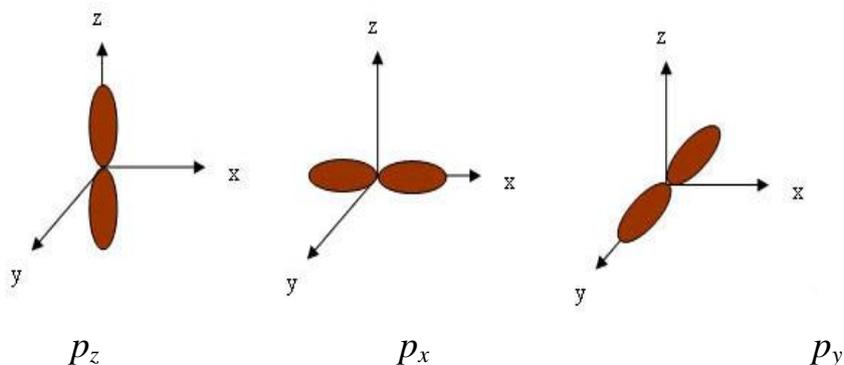
- Définit l'orbitale atomique ou la case quantique
- Prend des valeurs entières entre -1 et +1, donc  $m \in [+l, -l]$
- Dans une s-c définie par une valeur de  $\ell$ , on trouve  $(2\ell + 1)$  valeurs de m, donc  $(2\ell + 1)$  cases ou orbitales atomiques (c'est toujours un nombre impair).

Sous-couche	s	P	D	f	g,h,i,j,....
$\ell$	0	1	2	3	4,5,6,7,....
Nombre de cases $(2\ell+1)$	1	3	5	7	9,11,13,15,....

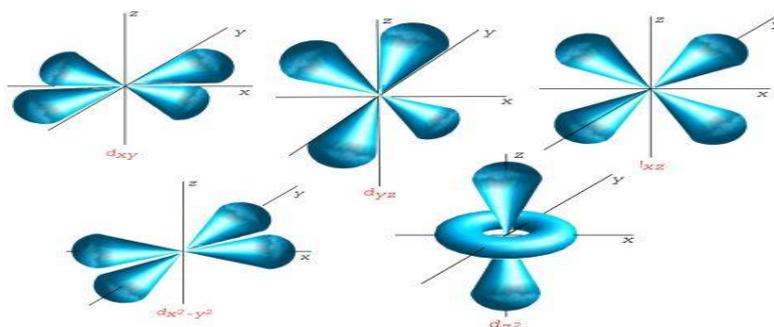
- Définit l'orientation de l'orbitale atomique dans l'espace.
- ✓ Pour  $\ell = 0$  (sous-couche s),  $m = 0$ , donc une seule case et une seule orientation qui est sphérique (comme un ballon).



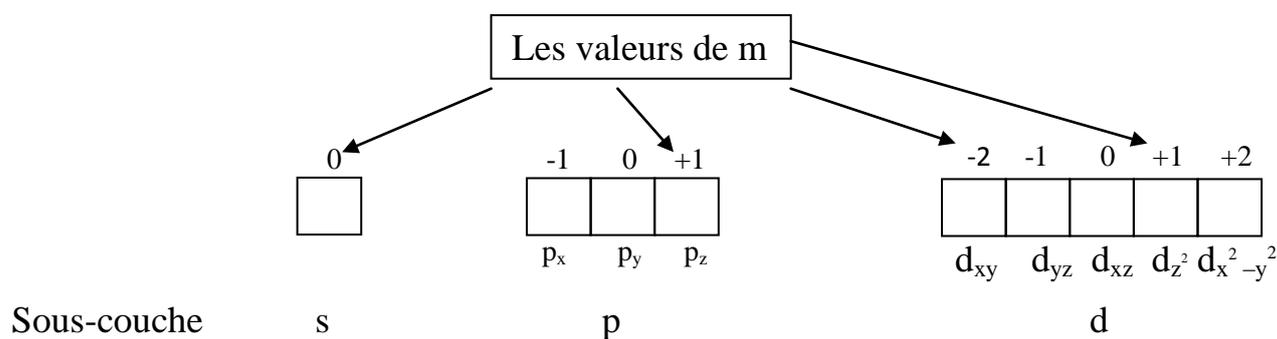
- ✓ Pour  $l = 1$  (sous-couche p),  $m = -1 ; 0 ; 1$ , donc 3 orbitales p de même énergie et 3 cases quantiques qui sont orientées selon les trois axes d'un système tridimensionnel,



- ✓ Pour  $l = 2$  (sous-couche d),  $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$ , donc 5 orbitales d de même énergie et 5 cases quantiques qui sont orientées selon 5 orientations :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$



La représentation simplifiée des cases est la suivante :

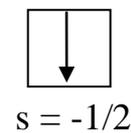
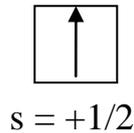


**d) Nombre quantique de spin s (assimilé au lit)**

- Permet de quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron (spin signifie mouvement de rotation rapide de l'électron autour de lui-même)

- Il définit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique
- Prend juste 2 valeur  $+1/2$  ou  $-1/2$  .

Par convention on attribue le sens d'une flèche en haut pour la valeur  $+1/2$  et le sens de la flèche en bas pour la valeur  $-1/2$

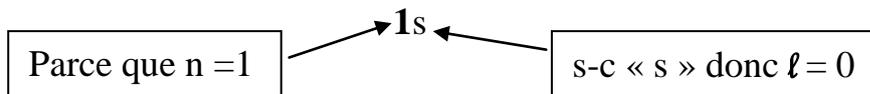


### Application

Déterminer toutes les orbitales atomiques (ou cases quantiques) des trois premières couches

Rappel :  $n \in [1, \infty[$  et  $\ell \in [0, n-1]$  et  $m \in [+ \ell, - \ell]$

La première couche  $n=1$ , donc  $\ell$  prend juste la valeur  $\ell = 0$  et cette valeur correspond à la sous-couche 's', au total on a sur la 1<sup>ière</sup> couche juste 1 s-c 's', d'où on écrit :



Donc cette couche contient  $(2 \ell + 1)$  cases, c'est-à-dire une seule case qui est celle du 1s

La deuxième couche  $n=2$ , le ' $\ell$ ' ici prend les valeur  $\ell = 0, 1$  et cela correspond aux s-c 's' et 'p', donc au total la 2<sup>ième</sup> couche comporte 2 s-c : 2s et 2p

Donc cette couche contient une case du 2s ( $2 \ell + 1 = 1$ ) et 3 cases du 2p ( $2 \ell + 1 = 3$ ) donc en tout 4 cases

La troisième couche  $n=3$ , le  $\ell$  prend 3 valeurs  $\ell = 0, 1, 2$  et cela correspond aux s-c 's', 'p' et 'd', donc au total la 3<sup>ième</sup> couche comporte les s-c : 3s et 3p et 3d

Donc cette couche contient une case du 3s, 3 cases du 3p et 5 cases du 3d, donc en tout 9 cases.

**Constataion !!**

On peut généraliser et dire qu'une couche définie par le nombre  $n$  possède  $n$  sous-couches et contient  $n^2$  cases

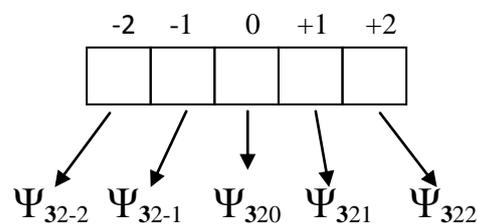
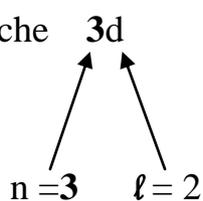
Exp : la couche  $n=4$  comporte 4 s-c : 4s, 4p, 4d et 4f et contient 16 cases ( $4^2$ )

**2. La fonction d'onde  $\Psi_{nlm}$** 

On associe à chaque orbitale quantique ou case quantique une fonction d'onde  $\Psi_{nlm}$

**Exemple**

Soit la sous-couche



Chaque case quantique possède sa propre fonction.

**3. Structure électronique des atomes****a) Règle de Klechkowsky**

L'énergie des sous-couches augmente quand la somme  $(n + \ell)$  augmente. Lorsque la somme  $(n + \ell)$  est identique pour deux sous-couches, la s-c de plus petite énergie est celle qui possède la valeur  $n$  la plus petite.

Exp : Trouver le classement énergétique des sous-couches suivantes : 4s, 3d, 4p et 5f

sous-couche	4s	3d	4p	5f
N	4	3	4	5
$\ell$	0	2	1	3
$n + \ell$	4	5	5	8

Le classement énergétique des sous-couches donne :

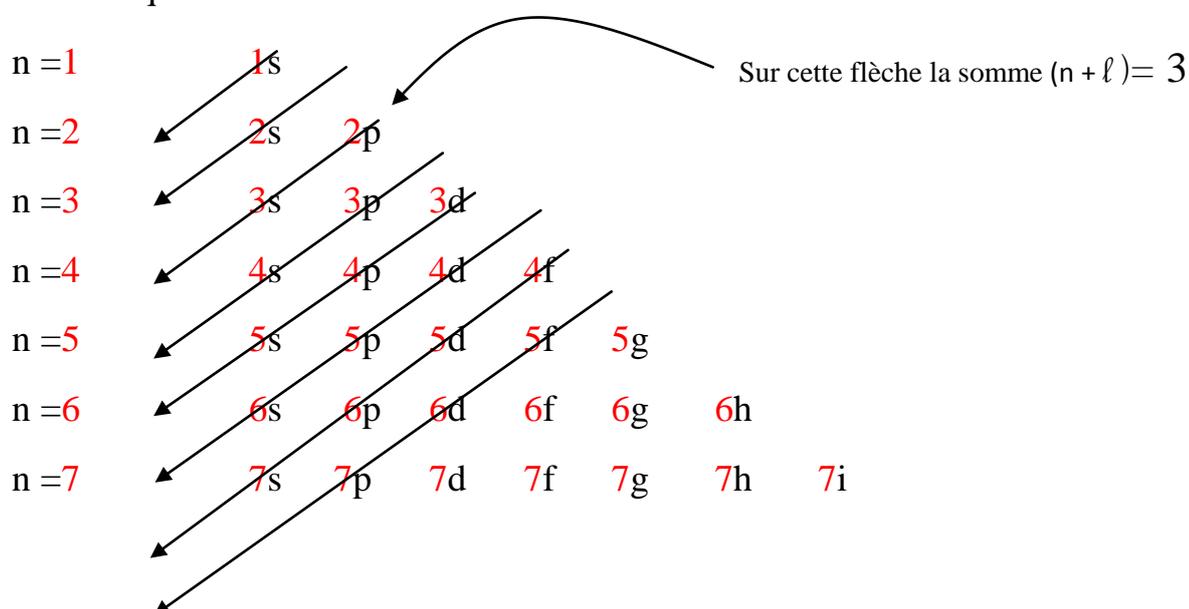
$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5f}$$

$$n + \ell : \quad 4 < 5 = 5 < 8$$

$$n : \quad 3 < 4$$

Comme 3d et 4p possèdent la même somme  $(n + \ell)$  alors on les classe selon 'n' Klechkovsky a trouvé une méthode simple qui permet de retrouver l'ordre énergétique croissant de toutes les sous-couches sans calculer la somme  $(n + \ell)$ . C'est gentille Mounsiieur !

On sait que dans une couche 'n' on 'n' sous-couches



Chaque flèche contient des sous-couches qui ont la même somme  $(n + \ell)$

En descendant de haut en bas et en suivant le sens des flèches, on retrouvera le classement énergétique des différentes sous-couches.

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p$$

$$n + \ell : \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 3 \quad 4 \quad 4 \quad 5 \quad 5 \quad 5 \quad 6 \quad 6 \quad 6 \quad 7 \quad 7 \quad 7 \quad 7 \quad 8 \quad 8 \quad 8$$

On s'arrête à 7p car une couche commence toujours par « s » et se termine par « p » et la septième couche est la couche maximale qui peut contenir des électrons et toutes les autres qui viennent après sont totalement vides.

On sait qu'une couche commence toujours par la sous-couche 's', donc on peut séparer les différentes couches par des slashes

1s / 2s 2p / 3s 3p / 4s 3d 4p / 5s 4d 5p / 6s 4f 5d 6p / 7s 5f 6d 7p

On remarque qu'une couche s'écrit de façon générale sous la forme :

/ ns (n-2)f (n-1)d np /

À condition de vérifier si une sous-couche existe ou pas

### Remarque

En réalité, ici il s'agit pas des couches mais plutôt des périodes. Car la quatrième couche par exemple est composée des 4 s-couches : 4s, 4p, 4d, 4f alors que dans la méthode de Klechkowsky la quatrième couche est composée de : 4s, 3d, 4p ! Donc il s'agit bien de période mais par abus de langage on utilise le mot couche. c'est tout !

Il faut savoir que :

La sous-couche 's' commence à partir de 1s (n=1,2,...)

La sous-couche 'p' commence à partir de 2p (n=2,3,...) donc 1p n'existe pas

La sous-couche 'd' commence à partir de 3d (n=3,4,...) donc 1d et 2d n'existent pas

La sous-couche 'f' commence à partir de 4f (n=4,5,..) donc 1f, 2f et 3f n'existent pas

### Question

Pourquoi la sous-couche '2d' n'existe pas ?

### Réponse :

Si on examine les valeurs de n et  $\ell$  on constate que  $n = \ell$ , chose impossible car la valeur de  $\ell$  n'atteint jamais le n ( $\ell \in [0, n-1]$ ).

Donc il faut toujours vérifier la condition :

$n > \ell$
------------

**Astuce !!!**

Pour retrouver cet ordre il suffit d'écrire dans l'ordre : « s p d f » et de leur affecter les numéros 1234 et vous trouverez ainsi 1s 2p 3d 4f et vous déduisez que la « s » commence par 1s, la « p » commence par 2p, la « d » commence par 3d et la « f » commence par 4f

**b) Le principe d'exclusion de Pauli**

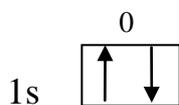
Les électrons se placent dans les cases quantiques de manière à remplir chaque case quantique au maximum par 2 électrons à condition que leur spin soit différent.



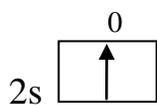
Le principe de Pauli exclut de trouver dans la structure d'un atome deux électrons qui possèdent les 4 quatre nombres quantiques tous identiques, si trois parmi eux sont identiques le quatrième est forcément différent.

**Exemple**

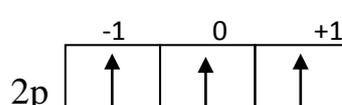
Donner les quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  des électrons suivants



$n = 1$     $n = 1$   
 $l = 0$     $l = 0$   
 $m = 0$     $m = 0$   
 $s = +1/2$     $s = -1/2$



$n = 2$   
 $l = 0$   
 $m = 0$   
 $s = +1/2$



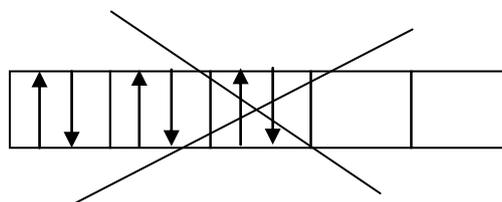
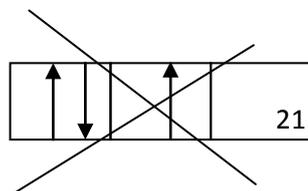
$n = 2$     $n = 2$     $n = 2$   
 $l = 1$     $l = 1$     $l = 1$   
 $m = -1$     $m = 0$     $m = +1$   
 $s = +1/2$     $s = +1/2$     $s = +1/2$

**c) Règle de remplissage de Hund**

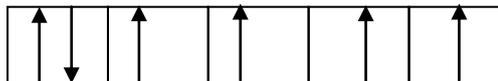
Lors du remplissage d'une sous-couche par des électrons, il faut choisir le sens de gauche à droite (par convention) et commencer à mettre dans chaque case un électron, et s'il nous reste encore des électrons, on procède à leur doublement

**Exemple**

Corrigez ces écritures



Correction



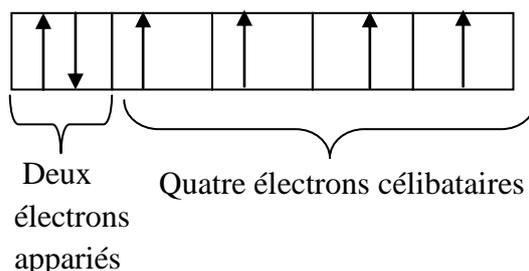
### Règle

On peut résumer cette règle en disant qu'il faut chercher l'écriture qui donne le maximum d'électrons célibataires.

Par convention on met toujours le premier électron dans une case avec un spin  $+ \frac{1}{2}$  et le deuxième avec un spin de signe opposé  $- \frac{1}{2}$

### d) Electrons appariés et électrons célibataires

Si une case quantique contient deux électrons de spins différents, alors on dit que ces deux électrons sont appariés. Et si elle contient un seul électron on dit qu'il est célibataire.



Dans cet exemple on a deux électrons appariés et quatre électrons célibataires.

### Attention !

Les deux électrons de la première case constituent une paire d'électrons et les deux sont appariés. C'est comme dans une coupe on dit que les deux personnes sont dites mariées !

### e) Configuration (ou structure) électronique des atomes

Pour un atome donné et qui contient un certain nombre d'électrons, on commence à remplir les sous-couches dans un ordre d'énergie croissant et lorsqu'une s-couche se sature on passe à la suivante. Il faut savoir qu'une s-couche possède un nombre maximal d'électrons et qui dépend du nombre de cases.

La « s » se sature à 2 électrons car elle possède une seule case, on écrit «  $s^2$  »

La « p » se sature à 6 électrons car elle possède trois cases, on écrit «  $p^6$  »

La « d » se sature à 10 électrons car elle possède cinq cases, on écrit «  $d^{10}$  »

La « f » se sature à 14 électrons car elle possède sept cases, on écrit «  $f^{14}$  »

Ici la puissance représente le nombre d'électrons contenus dans la s-couche.

### Application

Ecrire la configuration électronique des éléments suivants :

${}_3\text{Li}$  ;  ${}_9\text{F}$  ;  ${}_{11}\text{Na}$  ;  ${}_{22}\text{Ti}$  ;  ${}_{35}\text{Br}$  ;  ${}_{38}\text{Sr}$  ;  ${}_{79}\text{Au}$

${}_3\text{Li}$  :  $1s^2 / 2s^1$  (on vérifie que la somme des exposants  $(2 + 1) = 3$  électrons)

${}_9\text{F}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^5$  (on vérifie que  $2 + 2 + 5 = 9$  électrons)

${}_{10}\text{Ne}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6$  (on vérifie que  $2 + 2 + 6 = 10$  électrons)

${}_{11}\text{Na}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$  (on vérifie que  $(2 + 2 + 6 + 1) = 11$  électrons)

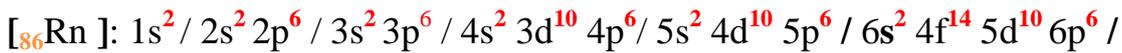
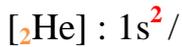
${}_{22}\text{Ti}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^2$  (on vérifie que  $(2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 2) = 22$  électrons)

${}_{35}\text{Br}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^5$

${}_{38}\text{Sr}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2$

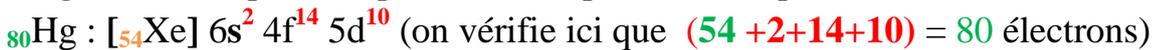
${}_{80}\text{Hg}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

On vérifie que dans le cas du Néon ( ${}_{10}\text{Ne}$ ) toutes les s-couches et les couches qui contiennent des électrons sont saturées. C'est la condition d'un gaz rare. Donc pour chaque couche saturée on définit un gaz rare et on le représente entre crochées [ ]



On peut simplifier l'écriture d'une configuration électronique en écrivant un gaz rare suivi de la dernière couche insaturée.

On aura ainsi :



### Astuce !!

Pour trouver n'importe quelle configuration électronique rapidement on doit connaître le numéro atomique des gaz rares et l'écriture générale d'une couche ou période.

- $[{}_{2}\text{He}] ; [{}_{10}\text{Ne}] ; [{}_{18}\text{Ar}] ; [{}_{36}\text{Kr}] ; [{}_{54}\text{Xe}] ; [{}_{86}\text{Rn}]$
- Une période s'écrit :  $ns (n-2)f (n-1)d np$  avec la condition  $n > \ell$

## Problème !

Es ce qu'on doit apprendre aussi le nom des gaz rares ??

La réponse est : si vous arrivez à le faire sans doute et vous avez assez de mémoire oui sinon il suffit de donner le bon numéro atomique Z et d'écrire :

$[2X]$  ;  $[10X]$  ;  $[18X]$  ;  $[36X]$  ;  $[54X]$  ;  $[86X]$

## Exemple

Ecrire la configuration des espèces suivantes :  ${}_8\text{O}$  ;  ${}_{30}\text{Cd}^{2+}$  ,  ${}_{17}\text{Cl}^-$  ;  ${}_{40}\text{Zr}$

${}_8\text{O}$  possède 8 électrons donc on dépasse le premier gaz rare  $[{}_2\text{He}]$  et on rentre dans la deuxième période qui est insaturée.

${}_8\text{O}$  :  $[{}_2\text{He}] ns (n-2)f (n-1)d np$  avec  $n = 2$  car la période insaturée ou la dernière est la deuxième et qui commence par 2s....

${}_8\text{O}$  :  $[{}_2\text{He}] 2s (2-2)f (2-1)d 2p$  qui devient  ${}_8\text{O} : [{}_2\text{He}] 2s^2 2p^4$  ( les s-couches 0f et 1d n'existent pas)

${}_{30}\text{Cd}^{2+}$  possède  $Z-q = 30-2 = 28$  électrons ( et non pas 30 électrons car c'est un ion et non pas un atome)

Avoir 28 électrons, on dépasse le troisième gaz rare  $[{}_{18}\text{Ar}]$  et on rentre dans la quatrième période qui est insaturée, donc  $n = 4$  et commence par 4s....

${}_{30}\text{Cd}^{2+}$  :  $[{}_{18}\text{Ar}] 4s (4-2)f (4-1)d 4p$  qui devient  ${}_{30}\text{Cd}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

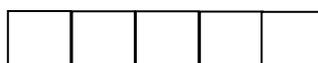
${}_{17}\text{Cl}^-$  possède  $Z-q = 17 - (-1) = 18$  électrons, ça correspond exactement au troisième gaz rare. Ainsi on écrit :  ${}_{17}\text{Cl}^- : [{}_{18}\text{Ar}]$  ou bien  ${}_{17}\text{Cl}^- : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

${}_{40}\text{Zr}$  possède 40 électrons donc on dépasse le quatrième gaz rare  $[{}_{36}\text{Kr}]$  et on rentre dans la cinquième période qui est insaturée et commence par 5s....

${}_{40}\text{Zr}$  :  $[{}_{36}\text{Kr}] 5s (5-2)f (5-1)d 5p$  qui devient  ${}_{40}\text{Zr} : [{}_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^2$

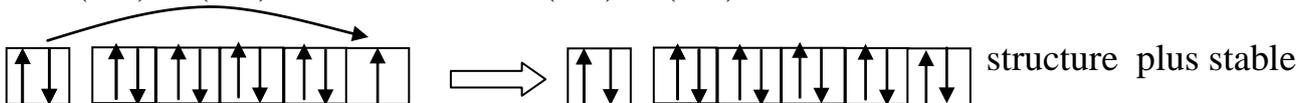
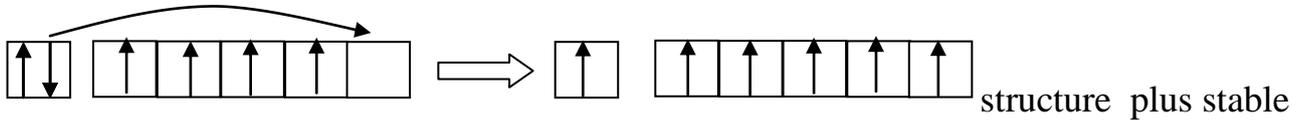
## f) Exceptions de la règle de Klechkowsky

La sous-couche « d » possède cinq cases



Expérimentalement, on a constaté que la sous-couche « d » est plus stable quand elle est demi-saturée ( $d^5$ ) ou totalement saturée ( $d^{10}$ ). Par conséquent, si on trouve dans le

cas de d4 ou d9, l'atome va déplacer un électron de la sous-couche « s » qui précède cette « d » vers cette sous-couche « d » pour devenir plus stable.



### Il faut savoir que

- Le transfert ne concerne qu'un seul électron car ça demande peu d'énergie et que l'atome peu fournir.
- Si on met un électron dans une case vide, il prendra toujours un spin + 1/2 
- Si on arrache un électron d'une case, on commence par celui qui a un spin - 1/2 
- On commence toujours à arracher les électrons les plus externes, c'est-à-dire ceux qui possèdent le « n » le plus élevé. Ceci explique pourquoi on a arraché l'électron du « ns » et non pas celui du « (n-2)f ».

### Exemple

Donnez la structure électronique des atomes suivants :  ${}_{24}\text{Cr}$  ;  ${}_{23}\text{V}$  ;  ${}_{29}\text{Cu}$  ;  ${}_{47}\text{Ag}$  ;  ${}_{28}\text{Ni}$

${}_{24}\text{Cr}$  :  $[\text{18X}] 4s^2 3d^4$  (instable) qui devient  ${}_{24}\text{Cr}$  :  $[\text{18X}] 4s^1 3d^5$  (plus stable)

${}_{23}\text{V}$  :  $[\text{18X}] 4s^2 3d^3$  (stable) qui reste tel qu'il est.  ~~${}_{23}\text{V}$  :  $[\text{18X}] 4s^0 3d^5$  (C'est faux !!)~~

${}_{29}\text{Cu}$  :  $[\text{18X}] 4s^2 3d^9$  (instable) qui devient  ${}_{29}\text{Cu}$  :  $[\text{18X}] 4s^1 3d^{10}$  (plus stable)

${}_{47}\text{Ag}$  :  $[\text{36X}] 5s^2 4d^9$  (instable) qui devient  ${}_{47}\text{Ag}$  :  $[\text{36X}] 5s^1 4d^{10}$  (plus stable)

${}_{28}\text{Ni}$  :  $[\text{18X}] 4s^2 3d^8$  (stable) qui reste tel qu'il est.  ~~${}_{28}\text{Ni}$  :  $[\text{18X}] 4s^0 3d^{10}$  (c'est faux !!)~~

### Remarque

Sauf pour les cas qui se terminent par  $d^4$  et  $d^9$ , la configuration ne change pas

## Applications

### Exercice 1

- 1) Examiner les quatre nombres quantiques des différents de chaque électron dans le tableau ci-dessous et préciser les combinaisons qui sont possibles.

Electron	N	$\ell$	m	$m_s$
1	3	1	-1	$-\frac{1}{2}$
2	5	-2	2	$\frac{1}{2}$
3	4	3	-1	$\frac{1}{2}$
4	4	1	0	0
5	5	1	0	$-\frac{1}{2}$
6	3	0	1	$-\frac{1}{2}$
7	2	2	1	$\frac{1}{2}$
8	3	1	-2	$-\frac{1}{2}$

- 2) Identifier la sous-couche à laquelle appartiennent les électrons définis par les valeurs suivantes des nombres quantiques et les classer par ordre d'énergie croissante.

- a)  $n = 3, \ell = 1, m = 0, s = \frac{1}{2}$
- b)  $n = 4, \ell = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$
- c)  $n = 3, \ell = 2, m = 1, s = -\frac{1}{2}$
- d)  $n = 3, \ell = 0, m = 0, s = \frac{1}{2}$
- e)  $n = 3, \ell = 1, m = -1, s = \frac{1}{2}$

### Solution de l'exercice 1

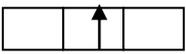
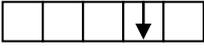
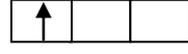
- 1) les combinaisons possibles des quatre nombres quantiques sont en gras. Pour celles qui sont impossibles on entoure avec un cercle la valeur fausse.

Electron	n	$\ell$	m	$m_s$
<u>1</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>-1</u>	<u><math>-\frac{1}{2}</math></u>
2	5	(-2)	2	$\frac{1}{2}$
<u>3</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>-1</u>	<u><math>\frac{1}{2}</math></u>
<u>4</u>	<u>4</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
<u>5</u>	<u>5</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u><math>-\frac{1}{2}</math></u>
6	3	0	(1)	$-\frac{1}{2}$
7	2	(2)	1	$\frac{1}{2}$
8	3	1	(-2)	$-\frac{1}{2}$

On rappelle que on doit toujours vérifier que :

- $n \in [1, \infty[$
- $n > \ell$  où  $\ell \in [0, (n-1)]$
- $m \in [-\ell, +\ell]$
- $m_s = \pm \frac{1}{2}$

2) Identification des différentes sous-couches et leur classement par ordre d'énergie croissante.

Cas	a)	b)	c)	d)	e)
$n + \ell$	4	4	5	3	4
schéma					
	3p	4s	3d	3s	3p

Classement de l'énergie :  $3s < 3p < 4s < 3d$

# **Chapitre III**

## **Classification périodique**

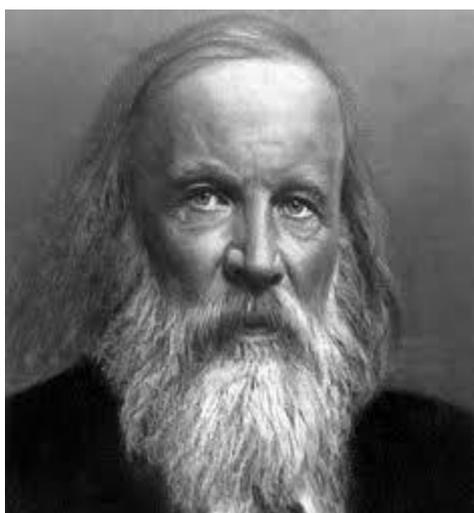
## 1- Tableau périodique

### a) La découverte des éléments chimiques

En 1700, seuls 12 corps simples ont été isolés: l'antimoine, l'argent, l'arsenic, le fer, le carbone, le cuivre, l'étain, le mercure, l'or, le phosphore, le plomb et le soufre. Les chimistes découvraient que certains éléments possédaient des propriétés chimiques voisines, c'est ainsi que naissait la théorie des triades. (Groupe de 3 éléments ayant des propriétés chimiques voisines). En 1850, les techniques d'analyse évoluaient et une vingtaine de triades sont identifiées. Ainsi le nombre des éléments connus est passé à 63 éléments chimiques.

### b) Tableau périodique de Mendeleïev

Le tableau périodique des éléments, également appelé table de Mendeleïev, représente tous les éléments chimiques, classés par leur numéro atomique  $Z$  croissant et organisés en respectant la règle de Klechkowski. Ce tableau est Inventé par le chimiste russe Dimitri Mendeleïev en 1869 qui construisit une table dont le grand intérêt était de proposer une classification des éléments chimiques en vue de signaler la périodicité de leurs propriétés chimiques. Ce tableau périodique a connu de nombreux Changements et qui est devenu un référentiel universel pour les scientifiques. En février 2010, sa forme standard contenait 118 éléments.



Dimitri Ivanovitch Mendeleïev

Chimiste russe, né le 8 février 1834 et mort le 2 février 1907. Il est principalement connu pour son travail sur la classification périodique des éléments, publié en 1869 et également appelé « tableau de Mendeleïev ». Il déclara que les éléments chimiques pouvaient être arrangés selon un modèle qui permettait de prévoir les propriétés des éléments non encore découverts.

## ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199.
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,1	? = 68	U = 116	Lu = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

-Premier tableau original de Mendeleïev apparu en 1870 avec 19 lignes et 6 colonnes-

# Tableau périodique des éléments

**Numéro atomique:** 6 **C** **Symbole de l'élément**  
 Principaux nombres d'oxydation: -4, +2, +4 (Le plus fréquent est en gras)  
**Nom:** Carbone **Masse atomique**  
 (2c): deux électrons célibataires  
 (3p): trois paires d'électrons

**Éléments artificiels**  
 \* Signifie élément radioactif (instable)

- Le nouveau tableau périodique des éléments -

### c) présentation du tableau périodique

la classification est formée de 18 colonnes (ou familles) d'éléments rangés par numéro atomique Z croissant et ayant la même structure électronique de la couche externe et présentent donc des propriétés chimiques similaires. Elle présente également un certain nombre de lignes (ou périodes) regroupant des éléments qui possèdent le même nombre de couches (même valeur de n). Chaque période débute avec le remplissage de la sous couche « ns » et se termine avec le remplissage de la sous couche « np ».

### d) Couche de valence

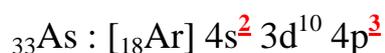
C'est la dernière couche ou la dernière période

**Exemple :**



### e) Électrons de valence

C'est les électrons de la couche de valence sauf  $d^{10}$  et  $f^{14}$  saturées. Pour  ${}_{33}\text{As}$  nous avons 5 (2 + 3) électrons de valence au lieu de 15 (2 + 10 + 3)!



### f) Période et groupe d'un élément chimique

Pour situer un élément dans le tableau périodique on doit définir deux coordonnées ; horizontale (appelée la période) et verticale (appelée le groupe).

#### ➤ La période

C'est une ligne horizontale du tableau. Elle est égale au « n » le plus élevé

#### Exemple

Le Sélénium  ${}_{34}\text{Se}$  appartient à la 4<sup>ème</sup> période car « n » le plus élevé est 4



#### ➤ Le groupe et la colonne

C'est la colonne verticale du tableau périodique et qui est égale aux nombre d'électrons de valence mais sans dépasser le chiffre 8. On les représente en chiffres romains.

Électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8,9,10
Groupe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII

#### ➤ Le sous-groupe

Si la configuration de l'élément se termine par la sous-couche « d » c'est le sous-groupe B et si elle se termine par « s » ou « p » c'est le Sous-groupe A. Le groupe et le sous groupe ne concerne pas les éléments qui se terminent par « f »

**Exemple**

${}^3\text{Li} : [{}^2\text{He}] 2s^1$	groupe I et sous-groupe A	on écrit $\text{I}_A$
${}^{35}\text{Br} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	groupe VII et sous-groupe A	on écrit $\text{VII}_A$
${}^{25}\text{Mn} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	groupe VII et sous-groupe B	on écrit $\text{VII}_B$
${}^{48}\text{Cd} : [{}^{36}\text{Kr}] 5s^2 3d^{10}$	groupe II et sous-groupe B	on écrit $\text{II}_B$

Dans les exercices, si on demande le groupe, ça sous entend groupe et sous-groupe

➤ **La colonne**

Elle est égale à la totalité des électrons de valence y compris ceux de la «  $d^{10}$  »

**Exemple**

${}^{12}\text{Mg} : [{}^{10}\text{Ne}] 3s^2$	la colonne = 2	( groupe $\text{II}_A$ )
${}^{22}\text{Ti} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	la colonne = 4	( groupe $\text{IV}_B$ )
${}^{32}\text{Ge} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	la colonne = 14	( groupe $\text{IV}_A$ )
${}^{14}\text{Si} : [{}^{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	la colonne = 4 ou 14 ???? ( groupe $\text{IV}_A$ )	

Les deux éléments **Ge** et **Si** appartiennent au même groupe, donc automatiquement à la même colonne. Ainsi on doit ajoute 10 pour la colonne.

En effet, le chiffre 10 ici comble le vide qui est observé pour les périodes 2 et 3.

Ainsi, Les éléments du bloc P se trouvent à partir de la colonne 13 et de ce fait si on trouve une colonne parmi ces éléments égale à moins de 8 on lui ajoute 10

	$\text{I}_A$	$\text{II}_A$											$\text{III}_A$	$\text{IV}_A$	$\text{V}_A$	$\text{VI}_A$	$\text{VII}_A$	$\text{VIII}_A$	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	

${}^8\text{O} : [{}^2\text{He}] 2s^2 2p^4$	la colonne = 6 + 10 = 16	( groupe $\text{VI}_A$ )
${}^{30}\text{Zn} : [{}^{18}\text{Kr}] 4s^2 3d^{10}$	la colonne = 12	( groupe $\text{II}_B$ )

### g) Quelques définitions

Le bloc **s** est composé de **2** colonnes ( la s-couche « s » contient au maximum **2** e-)

Le bloc **p** est composé de **6** colonnes ( la s-couche « p » contient au maximum **6** e-)

Le bloc **d** est composé de **10** colonnes (la s-couche « d » contient au maximum **10** e-)

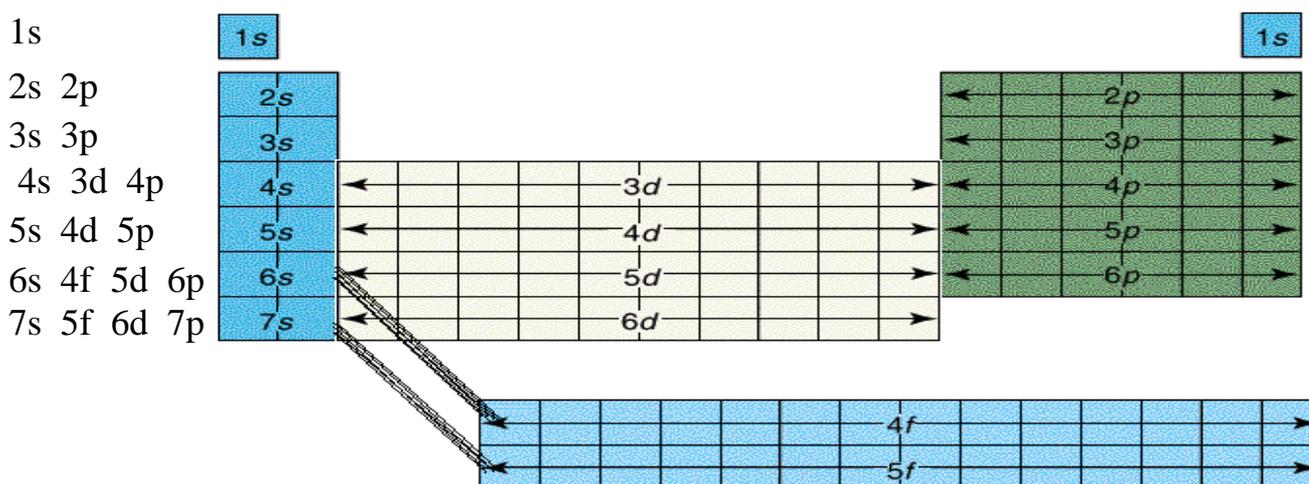
Le bloc **f** est composé de **14** colonnes ( la s-couche « f » contient au maximum **14** e-)

Un élément du bloc **s**, sa configuration électronique se termine par **s**

Un élément du bloc **p**, sa configuration électronique se termine par **p**

Un élément du bloc **d**, sa configuration électronique se termine par **d**

Un élément du bloc **f**, sa configuration électronique se termine par **f**



On voit clairement que ce tableau respecte l'ordre des sous-couches selon la règle de Klechkowski : 1s / 2s 2p / 3s 3p / 4s 3d 4p / 5s 4d 5p / 6s 4f 5d 6p / 7s 5f 6d 7p

## 2) Familles des éléments chimiques

Une famille représente la colonne verticale qui renferme des éléments ayant des propriétés analogues. Cette manière d'arranger est expliquée par le fait que cette colonne contient des éléments ayant même nombre d'électrons sur la couche externe

Les alcalins : C'est les éléments de la colonne 1 ou groupe I<sub>A</sub> sauf H

Les alcalino-terreux : C'est les éléments de la colonne 2 ou groupe II<sub>A</sub>

Les halogènes : C'est les éléments de la colonne 17 ou groupe VII<sub>A</sub>

Les chalcogènes : C'est les éléments de la colonne 16 ou groupe VI<sub>A</sub>

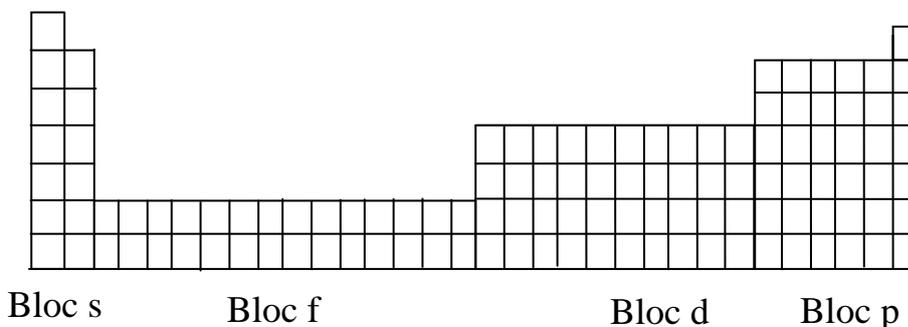
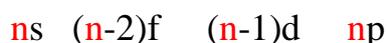
Les gaz rares : C'est les éléments de la colonne 18 ou groupe VIII<sub>A</sub>

Les éléments de transition : C'est les éléments du bloc d avec « d » incomplète ou qui peuvent donner un ion (cation) ayant une sous-couche « d » incomplète. Ce sont tous des métaux et qui sont de bons conducteurs d'électricité.

L'hydrogène présente un cas spécial et ce n'est ni un alcalin ni un métal.

Le tableau périodique est divisé en groupes et périodes. Les groupes sont étiquetés : Alcalins (1), Alcalino-terreux (2), Métaux de transition (3-12), Aluminés (13), Carbone (14), Azote (15), Chalcogènes (16), Halogènes (17), et Gaz rares (18). Les périodes sont numérotées de 1 à 4.

En réalité le tableau périodique devrait être comme cela d'après la configuration



Mais pour éviter d'avoir un long tableau, on a décalé le bloc « f » en bas

### 3- Ion plus stable d'un élément chimique

Généralement, un ion est considéré stable si sa configuration externe est identique à celle d'un gaz parfait



**Règle**

Quand on arrache des électrons à un atome, on commence toujours par ceux qui appartiennent à la couche la plus externe, c-à-dire au « n » le plus élevé. Dans le cas où nous avons le même n, on commence à arracher du  $\ell$  le plus élevé.

**Exemple**

Ici les électrons de la 4s sont plus éloignés du noyau, donc plus facile à arracher !



ici :  $p (\ell = 1) > s (\ell = 0)$  donc on commence à arracher du « p »

- **Cas des éléments du bloc s**

Ces éléments sont des métaux donc de bons conducteurs d'électricité et de ce fait perdent facilement leur électrons pour donner des cations (ions chargés positifs) dont la structure est celle du gaz rare qui les précèdent.

**Exemple :**

- **Cas des éléments du bloc p**

Ces éléments sont soit des métaux ou des non-métaux. Dans ce cas on cherchera les deux ions que peut former un atome, positif(cation) et négatif(anion), et on choisira celui qui possède la charge la plus petite en valeur absolue. Ici l'atome soit perd des électrons pour aboutir à la structure du gaz rare qui le précède, soit il gagne des électrons pour avoir la structure du gaz rare qui le suit.

### Exemple

${}_{13}\text{Al} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^1$  peut former deux ions

Soit  $\text{Al}^{3+} : [{}_{10}\text{Ne}]$  avec la perte de 3 électrons  $|3| < |5|$

ou  $\text{Al}^{5-} : [{}_{18}\text{Ar}]$  avec la capture de 5 électrons

Ainsi on choisira l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qui met en jeu moins d'électrons

${}_{6}\text{C} : [{}_{2}\text{He}] 2s^2 2p^2$  peut former deux ions

Soit  $\text{C}^{4+} : [{}_{2}\text{He}]$  avec la perte de 4 électrons  $|4| = |4|$

ou  $\text{C}^{4-} : [{}_{10}\text{Ne}]$  avec la capture de 4 électrons

Ici on a les deux possibilités, ainsi l'ion le plus stable est  $\text{C}^{4+}$

${}_{17}\text{Cl} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^5$  peut former deux ions

Soit  ${}_{17}\text{Cl}^{7+} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^0 3p^0$  avec la perte de 7 électrons  $|1| < |7|$

ou  $\text{Cl}^{-} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^6$  avec la capture de 1 électron

On choisira l'ion  $\text{Cl}^{-}$  qui met en jeu moins d'électrons

### • Cas des éléments du bloc d

Ces éléments sont des métaux donc aussi des bons conducteurs d'électricité et ainsi perdent facilement leurs électrons pour donner des cations (ions chargés positifs) dont la structure est celle du gaz rare qui les précède ou qui possède la sous-couche « d » stable, c-a-dire en  $d^5$  ou  $d^{10}$ . Ici les électrons de la « s » sont arrachés toujours d'office car ils sont les plus externes du fait que leur n est plus élevé.

En réalité, il est difficile de prévoir l'ion le plus stable d'un élément du bloc « d » et il y a beaucoup de cas particuliers

### Exemples

- ${}_{22}\text{Ti} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$  son ion le plus stable est  $\text{Ti}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^0 3d^0$  ou  $[{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

Ici on vide toute la couche de valence pour aboutir à la structure du gaz rare qui précède le Ti, c'est-à-dire  $[{}_{18}\text{Ar}]$ .

- ${}_{26}\text{Fe} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

Dans la pratique, on trouve que le fer présente deux ions stables  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .



Ici les 2 électrons de la 4s sont arrachés en premier et d'office car ils appartiennent à une couche externe.

- ${}_{28}\text{Ni} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

Dans la pratique, on trouve que l'ion le plus stable du nickel est  $\text{Ni}^{2+}$



Les 2 électrons de la 4s sont les seuls arrachés

- ${}_{29}\text{Cu} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$

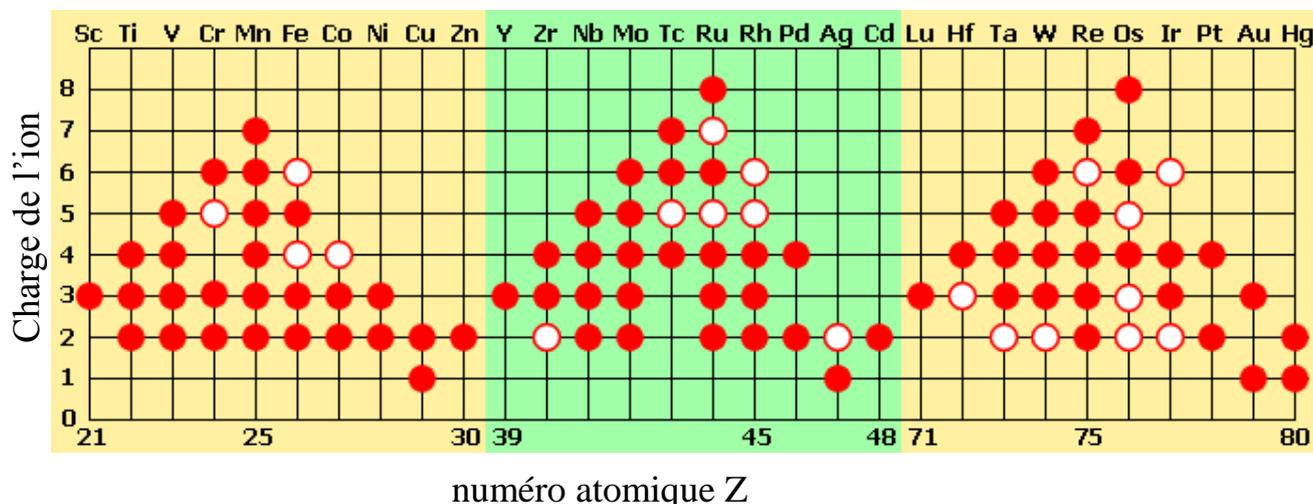
Le cuivre présente deux ions stables  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$



Les ions les plus stables de quelques éléments de la quatrième période sont présentés dans le tableau suivant :

Atome	Configuration	Ion plus stable	Justification
${}_{19}\text{K}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^1$	$\text{K}^+ : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{20}\text{Ca}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2$	$\text{Ca}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{21}\text{Sc}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^1$	$\text{Sc}^{3+} : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{30}\text{Zn}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	$\text{Zn}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$	$d^{10}$ est très stable
${}_{32}\text{Ge}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	$\text{Ge}^{\pm 4} : [{}_{18}\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$ ou $[{}_{36}\text{Kr}]$	$d^{10}$ est très stable
${}_{33}\text{As}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	$\text{As}^{3-} : [{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable
${}_{34}\text{Se}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	${}_{34}\text{Se}^{2-} : [{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable
${}_{35}\text{Br}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	${}_{35}\text{Br}^- : [{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable

Le tableau suivant donne la charge portée (ou degrés d'oxydation) par les différents ions des éléments de transition



Le cercle plein représente un ion fréquent et le cercle vide un ion rare

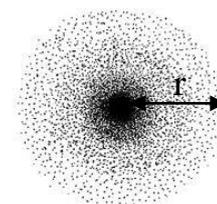
Par exemple l'ion  $\text{Ag}^+$  (●) est un ion fréquent donc stable par contre  $\text{Ag}^{2+}$  (○) est un ion rare donc instable.

#### 4- Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

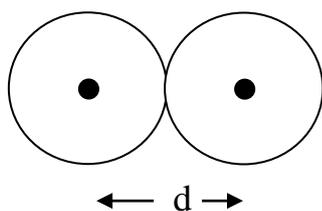
Périodicité est le caractère de tout ce qui se répète. On trouve dans les bibliothèques des revues appelées périodiques. Pourquoi ! Car elles sont publiées chaque mois par exemple ! Donc de manière périodique. Les scientifiques ont remarqué que les propriétés physico-chimiques des éléments chimiques se répètent de manière périodique, d'où le terme périodicité. Dans le tableau de classification périodique, les éléments chimiques d'une famille sont rangés dans la même colonne : ils ont le même nombre d'électrons sur leur couche externe ce qui leur donne des propriétés chimiques très voisines ou qui se répètent. D'où

Le plus grand intérêt de ce tableau est donc la classification ou l'organisation des éléments chimiques de sorte à pouvoir tirer une propriété d'un élément chimique juste en connaissant sa position dans le tableau périodique.

### a) Le rayon atomique (r)



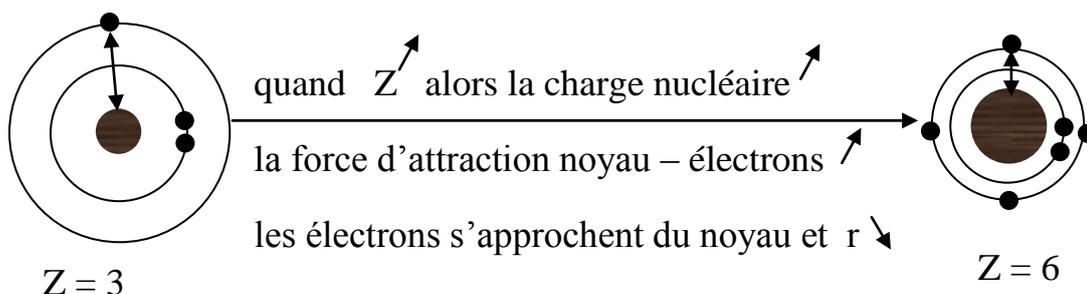
C'est la distance entre le noyau et la limite du nuage électronique formé par les électrons. On le définit aussi comme la mi-distance entre 2 atomes voisins d'un même élément. Expérimentalement on le calcule par la thermodynamique (c'est la moitié de la liaison entre deux atomes identiques)



$$r = d_{X-X} / 2 = \text{liaison X-X} / 2 = \text{rayon covalent d'un atome}$$

- **Selon une même période**

Quand  $Z$  augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter. Ainsi, les électrons seront plus attirés vers le noyau et le nuage électronique va diminuer. Résultat : le rayon va diminuer.

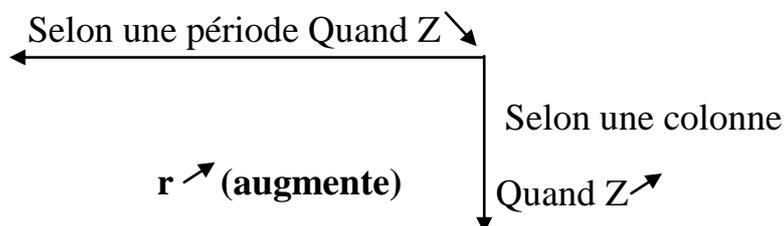


- **Selon une même colonne (ou groupe)**

Quand  $Z$  augmente, ici le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer. Ainsi, les électrons seront plus éloignés du noyau et le nuage électronique va augmenter. Résultat : le rayon va augmenter.

### Conclusion

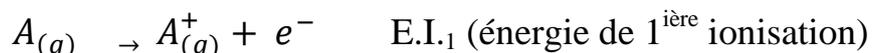
Le rayon augmente selon une période quand Z diminue et selon une colonne quand Z augmente.



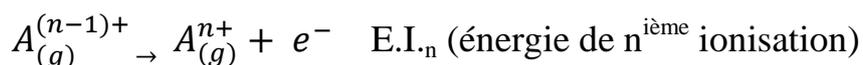
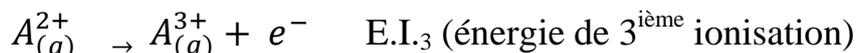
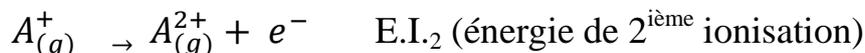
### b) L'énergie d'ionisation (E.I)

Energie d'ionisation ou **potentiel d'ionisation** d'un atome est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome à l'état gazeux. Donc cette énergie est reçue ou gagnée par l'atome et bien évidemment elle est positive.

La réaction d'ionisation de l'atome A s'écrit :

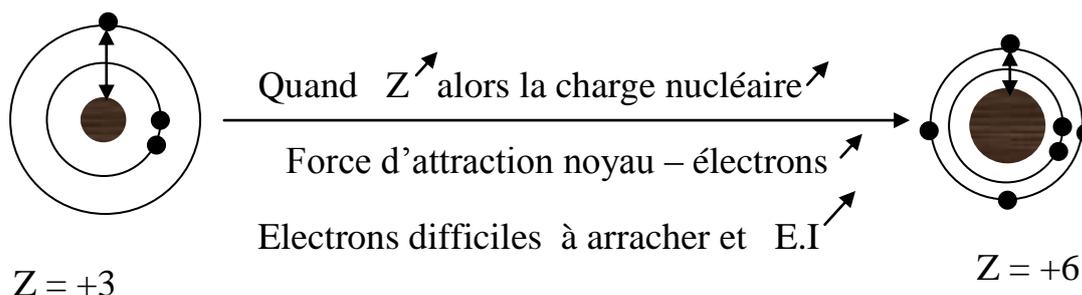


On peut aussi définir :



- **Selon une même période**

Quand Z augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter. Ainsi, les électrons seront plus attirés vers le noyau et il serait plus difficile de les arracher. Résultat : E.I va augmenter.

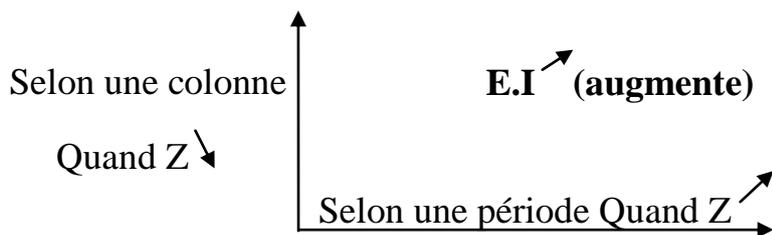


- **Selon une même colonne (ou groupe)**

Quand  $Z$  augmente, ici le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer. Ainsi, les électrons seront plus éloignés du noyau et donc plus facile à arracher. Résultat :  $E.I$  va diminuer.

**Conclusion**

L'énergie d'ionisation  $E.I$  augmente selon une période avec  $Z$  et augmente selon une colonne quand  $z$  diminue.

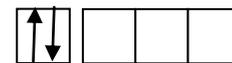
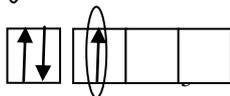
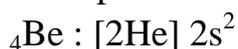


Donc cette énergie évolue dans le sens contraire du rayon «  $r$  ».

**Remarque**

- Il est plus facile d'arracher un électron célibataire que d'arracher un électron apparié.

Exemple :



D'après notre raisonnement on s'attend à trouver :  $E.I._1({}_5\text{B}) > E.I._1({}_4\text{Be})$

Mais expérimentalement on trouve :  $E.I._1(\text{B})=8,3 \text{ eV}$  et  $E.I._1(\text{Be}) =9,32 \text{ eV} !!$

Ceci est expliquer par le fait que dans le cas du bore on arrache un électron célibataire et dans le cas du Béryllium on arrache un électron apparié qui est plus difficile à arracher.

- Les gaz rares possèdent des «  $EI$  » très élevées, vue leur grande stabilité.

### c) Affinité électronique (A.E)

Appelée aussi énergie d'attraction électronique, cette énergie peut être positive ou négative. Elle est mise en jeu par un atome gazeux lors de sa capture d'un électron.



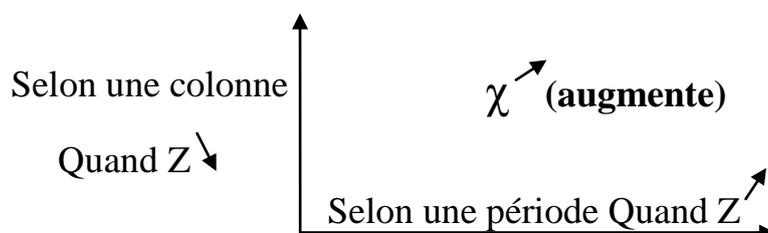
Il est difficile de définir une évolution pour cette propriété dans le tableau périodique car il existe plusieurs irrégularités. Néanmoins, on peut observer que, globalement, l'A.E augmente selon une période si Z augmente

### d) Électronégativité (noté $\chi$ (ksi) ou E.N)

C'est une grandeur qui caractérise la capacité ou la tendance d'un atome à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément pour saturer sa dernière couche et acquérir la configuration d'un gaz rare.

L'E.N ou  $\chi$  évolue comme l'EI, excepté les gazes rares qui ne possèdent pas d'EN car ils sont saturés et n'ont pas besoin d'attirer les électrons !

L'atome le plus électronégatif est le fluor F. Par ordre : F ; O ; Cl ; N



### e) Echelles de l'électronégativité

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Pauling, Mulliken, Allred et Rochow) ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

- **Echelle de Pauling**

Pauling avait constaté que les énergies de dissociation expérimentales des halogénures d'hydrogène (HF, HCl, HBr, HI) étaient supérieures à celles calculées théoriquement par les énergies de dissociation expérimentales des molécules diatomiques (H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>)

La différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression

$$|\Delta\chi_{AB}| = 0,102 * \sqrt{E_{AB} - \sqrt{(E_{A-A} * E_{B-B})}}$$

où  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  sont les énergies de liaison des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0,102 permet d'utiliser les valeurs d'énergies en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Et de les convertir en eV/molécule.

Cette formule ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification)

### Exemple

Calculer l'électronégativité de l'hydrogène  $\chi_H$  ?

On donne les énergies de dissociation

Energie de dissociation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	435	155	566
Molécule	$\text{H}_2$	$\text{F}_2$	HF

$$|\Delta\chi_{HF}| = 0,102 * \sqrt{E_{HF} - \sqrt{(E_{H-H} * E_{F-F})}}$$

$$|\Delta\chi_{HF}| = 0,102 * \sqrt{566 - \sqrt{(435 * 155)}} = 1,785$$

$$|\Delta\chi_{HF}| = \chi_F - \chi_H = 1,785$$

On trouve ainsi  $\chi_H = 4 - 1,785 = 2,215$

- **Echelle de de Mulliken**

D'après Mulliken, l'électronégativité d'un élément est le produit de la moyenne de son affinité électronique A.E et de son énergie d'ionisation E.I.<sub>1</sub> par le coefficient 0.317( $\text{eV}^{-1}$ ) :

$$\chi = 0,317 * \left( \frac{A.E + E.I_1}{2} \right)$$

Dans cette échelle les énergies doivent être exprimées en eV et l'E.N n'a pas d'unité. Néanmoins, cette méthode a connu moins de succès que les autres échelles du fait qu'on ne connaît pas les affinités électroniques de tous les éléments.

• **Echelle d'Allred et Rochow**

Selon cette échelle, l'E.N est défini comme une force électrostatique attirant un électron de valence supplémentaire situé sur la couche externe d'un autre atome. L'électronégativité d'un élément a pour expression

$$F = \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{r_{cov}^2}$$

Où  $Z_{eff}$  est la charge effective du noyau calculée par à partir de la méthode de Slater, e la charge élémentaire et  $r_{cov}$  le rayon covalent de l'élément.

Enfin ils trouvèrent une formule empirique pour calculer l'électronégativité :

$$\chi = F = \frac{35,9 Z_{eff}}{r_{cov}^2} + 0,74 \quad \text{avec } r \text{ en nm } (10^{-9} \text{ m}).$$

**f) Caractère métallique**

Dans le tableau périodique des éléments, tous les éléments peuvent être regroupés en 3 catégories qui partagent les mêmes caractéristiques: les métaux, les non-métaux et les métalloïdes.

- Les métaux sont majoritaires dans le tableau et qui sont tous solides à température ambiante sauf pour le mercure qui est liquide. Ils possèdent dans leurs sous-couches s et p en général moins de 4 électrons. Ils perdent facilement leurs électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui les précèdent. De ce fait ils sont de bons conducteurs d'électricité.
- Les non-métaux se trouvent sur la droite du tableau excepté l'hydrogène qui se trouve à gauche tout en étant un non-métal. Ils possèdent dans leurs sous-couches s et p 4 électrons ou plus. Ils ont tendance à capter des électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui leur suit.
- Les métalloïdes sont une catégorie qui partage des caractéristiques des 2 autres catégories. Ils se trouvent sur l'escalier du tableau (voir image ci-dessous)

Escalier des metalloïdes

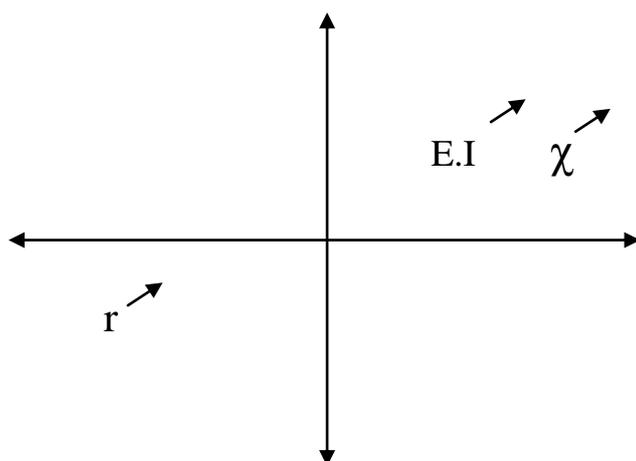
Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes (I à VIII) et périodes (1 à 7) indiqués. L'escalier des métalloïdes est souligné en rouge et comprend les éléments suivants : B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po. Une flèche pointe vers ce chemin.

Les propriétés chimiques permettent de distinguer entre un métal et un non-métal.

Par exemple l'hydratation de leurs oxydes :



On peut résumer les trois propriétés dans le schéma suivant :



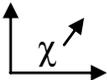
### Comment lire ce schéma ?

Par exemple pour le rayon :

Ici le rayon est cerné entre deux flèches  on lit alors :

Le rayon augmente selon une période de droite à gauche ( $\leftarrow$ ) et selon une colonne de haut en bas ( $\downarrow$ )

Pour l'électronégativité :

Ici elle est cernée entre deux flèches  on lit alors :

L'électronégativité augmente selon une période de gauche à droite ( $\longrightarrow$ ) et selon une colonne de bas en haut ( $\uparrow$ )

### Exercice 1

1. Donner la configuration électronique des éléments suivants :  
 ${}_{17}\text{Cl}^-$ ,  ${}_{11}\text{Na}^+$ ,  ${}_{37}\text{Rb}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{15}\text{P}^-$
2. Situer ces éléments dans le tableau périodique en indiquant : la période, le groupe et la colonne
3. Indiquer l'ion le plus stable pour chacun de ces éléments en justifiant votre choix.
4. Classer ces éléments par ordre :
  - Décroissant de leur électronégativité
  - Décroissant de leur énergie de première ionisation
  - Croissant de leur rayon covalent

### Exercice 2

Soit les atomes et ions suivants : A, D, E, G et M avec :

- L'élément A est le quatrième alcalin
- L'atome D forme un ion plus stable  $\text{D}^{+2}$  qui a la même structure que le deuxième gaz rare
- Les atomes E et G appartient à la même période que le brome  ${}_{35}\text{Br}$  et possèdent chacun quatre électrons de valence et que la masse du E est supérieure à celle du G.
- L'atome M est un halogène qui appartient à la même période que le cuivre  ${}_{29}\text{Cu}$ .

Trouver la configuration électronique de ces éléments

## Solutions de l'exercice 1

### 1) Configuration électronique

Espèce	Structure de l'atome	Structure de l'ion
${}_{17}\text{Cl}^-$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^5$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$
${}_{11}\text{Na}^+$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^1$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^0$ ou $[\text{}_{2}\text{He}]2s^2 2p^6$
${}_{37}\text{Rb}$	$[\text{}_{36}\text{Kr}]5s^1$	
${}_{29}\text{Cu}$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	
${}_{42}\text{Mo}$	$[\text{}_{36}\text{Kr}]5s^1 3d^5$	
${}_{15}\text{P}^-$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^3$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^4$

### 2) Situer ces éléments dans le tableau périodique

Elément	Période	Groupe	Colonne
${}_{17}\text{Cl}$	3	VII <sub>A</sub>	17
${}_{11}\text{Na}$	3	I <sub>A</sub>	1
${}_{37}\text{Rb}$	5	I <sub>A</sub>	1
${}_{29}\text{Cu}$	4	I <sub>B</sub>	11
${}_{42}\text{Mo}$	5	VI <sub>B</sub>	6
${}_{15}\text{P}$	3	V <sub>A</sub>	15

On rappelle que pour chercher la position ou la situation d'un élément dans le tableau périodique c'est de donner ses coordonnées horizontale et verticale, c'est-à-dire période et groupe(ou colonne). **Dans le cas d'un ion, on donne la position de son atome correspondant.**

### 3) Ion le plus stable

Elément	Ion plus stable	Justification
${}_{17}\text{Cl}$	$\text{Cl}^-$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$ = gaz rare donc structure très stable
${}_{11}\text{Na}$	$\text{Na}^+$	$[\text{}_{2}\text{He}]2s^2 2p^6$ = gaz rare donc structure très stable
${}_{37}\text{Rb}$	$\text{Rb}^+$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$ = gaz rare donc structure très stable
${}_{29}\text{Cu}$	${}_{29}\text{Cu}^+$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$ $d^{10}$ est une structure très stable
${}_{42}\text{Mo}$	${}_{42}\text{Mo}^+$	$[\text{}_{18}\text{Ar}]4s^0 3d^5$ $d^5$ est une structure très stable
${}_{15}\text{P}$	${}_{15}\text{P}^{3-}$	$[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$ = gaz rare donc structure très stable

4) Classement des éléments selon leur propriété.

Période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	Na														P		Cl	
4											Cu							
5	Rb					Mo												

Pour l'électronégativité :

Période 3 (Cl > P > Na) > Période 4 (Cu) > Période 5 (Mo > Rb)

**Cl > P > Na > Cu > Mo > Rb**

Pour l'énergie d'ionisation c'est la même chose que l'électronégativité

Période 3 (Cl > P > Na) > Période 4 (Cu) > Période 5 (Mo > Rb)

**Cl > P > Na > Cu > Mo > Rb**

Pour le rayon c'est l'inverse de l'électronégativité :

Période 3 (Cl < P < Na) < Période 4 (Cu) < Période 5 (Mo < Rb)

**Cl < P < Na < Cu < Mo < Rb**

### Justification

Pour l'électronégativité, selon une même période, elle augmente avec Z ou de gauche à droite et selon un même groupe elle augmente quand Z diminue ou de bas en haut.

L'énergie de première ionisation évolue de la même manière que l'électronégativité alors que pour le rayon c'est pratiquement l'inverse.

## Solution de l'exercice 2

- L'élément A est le quatrième alcalin, donc il s'agit de :  ${}_{37}\text{A} : [{}_{36}\text{Kr}] 5s^1$

### Attention !

L'hydrogène n'est pas un alcalin et les alcalins commencent à partir de la deuxième période et donc le premier alcalin correspond à  $n = 2$  (Li :  $[{}_2\text{He}] 2s^1$ )

- L'ion le plus stable  $\text{D}^{2+}$  = deuxième gaz rare =  $[{}_{10}\text{Ne}]$  (10 électrons)  
Ça veut dire que l'atome de D possède 12 électrons, donc  ${}_{12}\text{D} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2$
- Les atomes E et G appartient à la même période que le chlore  ${}_{35}\text{Br}$   
 ${}_{35}\text{Br} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$ , donc E et G appartiennent à la quatrième période.  
Comme ils possèdent chacun 4 électrons de valence, on aura donc deux structures possibles :  $[{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$  ou  $[{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$   
Comme la masse du E est supérieure à celle du G et on sait que Z augmente avec la masse, alors on attribue les configurations comme suit :



- L'atome M est l'halogène qui précède le cuivre  ${}_{29}\text{Cu}$   
 ${}_{29}\text{Cu} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ , donc Cu appartient à la quatrième période.  
L'halogène qui précède le cuivre doit appartenir automatiquement à la période avant la quatrième, c'est-à-dire la troisième.  
L'halogène se termine toujours par  $\dots np^5$   
Ainsi en rassemblant les deux informations, on trouve :  
 ${}_{17}\text{M} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

# **Chapitre IV**

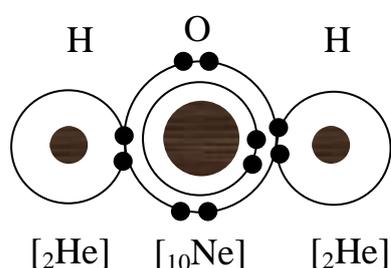
## **Liaisons chimiques**

## 1- Définition

La liaison chimique est causée par une force électrostatique d'attraction qui retient un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison se forme entre les électrons de valence des atomes qui se lient dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable (tout en respectant la règle de l'octet).

### Exemple

Formation de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O



On voit clairement que chaque atome dans cette molécule possède la structure d'un gaz rare. Ici la règle de l'octet est respectée par l'oxygène.

La nature de la liaison dépend des valeurs d'électronégativité des atomes qui la forment.

## 2- Nature des liaisons

La nature de la liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forme.

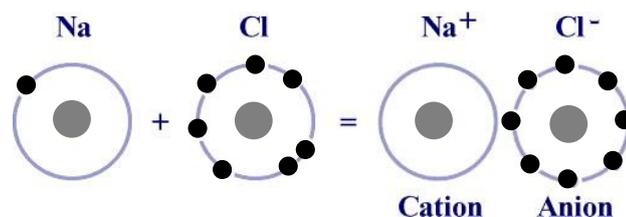
### a) La liaison ionique

Elle est due à une grande différence d'électronégativité entre les atomes liés. Cette différence doit dépasser généralement la valeur 1,7 (dans certains ouvrages on attribue la valeur 2 à cette limite)

#### Exemple

La molécule de NaCl forme une liaison ionique car  $|\chi_{Na} - \chi_{Cl}| = 2,23$

Il y a ici un transfert total d'un électron de Na vers Cl et formation de deux ions qui se lient par une force électrostatique.

**Attention !**

C'est faux d'écrire dans ce type de liaison Na-Cl et il faut plutôt écrire  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

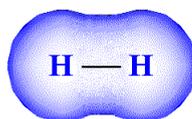
**b) La liaison covalente**

Elle existe sous deux formes :

- Soit les deux atomes qui forment la liaison sont identiques et la répartition du nuage électronique entre les deux est homogène. Il s'agit ici d'une liaison covalente pure.

**Exemple**

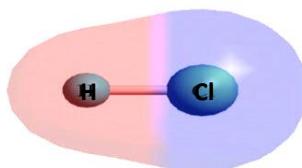
La molécule  $\text{H}_2$



- Soit les deux atomes qui forment la liaison sont différents et possèdent une faible différence d'électronégativité ( $\leq 1,7$ ). Ce type de liaison se forme généralement entre des éléments d'un même bloc. Il s'agit ici d'une liaison covalente à caractère ionique. Par exemple O-Cl , F-N , H-Cl,...etc. La répartition du nuage électronique est dissymétrique, car l'un des deux atomes est plus électronégatif et attirera d'avantage le nuage formé par les deux électrons de la liaison vers lui.

**Exemple**

La molécule HCl



ici  $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{H}}$

**3- Le moment dipolaire  $\mu$** 

On appelle dipôle, le système formé de deux charges égales mais de signe opposé séparées par une distance  $d$ . Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire électrique  $\mu$  tel que :

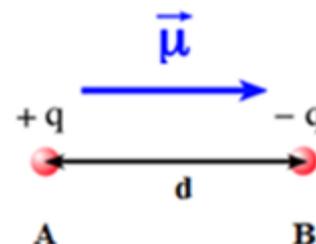
$$\|\vec{\mu}\| = q \cdot d = \mu$$

$\mu$  s'exprime en Coulomb.mètre (C.m). Cette grandeur s'exprime aussi souvent en Debye (D) avec  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ .

Cette grandeur se mesure expérimentalement et qui est due à la différence d'électronégativité entre atomes. L'atome le plus électronégatif aura une densité électronique plus importante à son voisinage. Ceci entraîne une dissymétrie dans la répartition des électrons de la liaison. D'où l'apparition d'un dipôle entre les deux atomes qui forment la liaison

ici  $\chi_B > \chi_A$

-q et +q sont les charges partielles portées par les deux atomes



Par convention, le vecteur moment dipolaire expérimental est

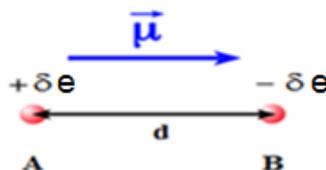
orienté de la charge positive vers la charge négative

**Attention !**

Cette convention peut être inversée dans certains livres de chimie.

Les notations -q et +q sont généralement remplacées par +δe et -δe où δ représente le caractère ionique de la liaison

Ceci explique pourquoi on a l'habitude d'écrire H<sup>+</sup> alors qu'en réalité le proton est chargé +e ( e = 1,6.10<sup>-19</sup> C) donc H<sup>+e</sup>. c'est la même chose ici



Ainsi on peut écrire  $\mu_{A-B} = q \times d_{A-B} = \delta \times e \times d_{A-B} \dots\dots\dots(1)$

$q = \delta e$  ou  $\delta = q / e$  avec  $0 < q < e$  et  $0 < \delta < 1$

**Attention !**

Pour ne pas avoir de problème lors de l'utilisation de l'équation du moment dipolaire, il faut homogénéiser les unités en exprimant μ en C.m et la distance internucléaire ou la longueur de la liaison d<sub>A-B</sub> en mètre. ( 1 A<sup>0</sup> = 10<sup>-10</sup> m)

$$\begin{matrix} \mu_{A-B} & = & q & \times & d_{A-B} \\ \text{C.m} & & \text{C} & \times & \text{m} \end{matrix}$$

**4- Caractère ionique d'une liaison δ**

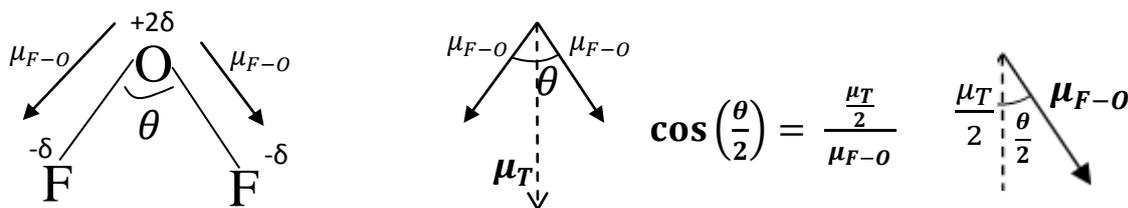
On appelle caractère ionique  $\delta$  (ou charge partielle relative) d'une liaison, le rapport entre le moment dipolaire expérimental de cette liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique (dans du moment dipolaire théorique la liaison et purement ionique et  $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  = charge élémentaire avec  $\delta = 1$ ). Ce caractère ionique exprime le % d'ionicité d'une liaison. C-à-dire à quel pourcentage cette liaison est ionique.

$$\text{Par définition : } \delta_{\text{liaison}} = \frac{\mu_{\text{expérimental}}}{\mu_{\text{théorique}}} = \frac{\delta \cdot e \cdot d}{e \cdot d} \dots\dots\dots (2)$$

avec  $\mu_{\text{théorique}} = e \times d$ . On peut calculer aussi  $\delta \% = \delta \times 100$

### Exemple

Soit une molécule  $\text{F}_2\text{O}$  dont on cherche son  $\mu_{\text{total}}$  ( $\mu_{\text{T}}$ ). Grâce à un raisonnement mathématique en schématisant les vecteurs du moment dipolaire de cette molécule puis en appliquant le théorème de Pythagore nous aboutissons à cette relation :



Avec  $\theta$  étant l'angle entre les deux liaisons O-F ou F-O et  $\mu_{\text{F-O}}$  le moment dipolaire de la liaison F-O. ici on  $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{O}}$  car le F est plus électronégatif.

$$\text{ainsi on trouve : } \mu_{\text{T}} = 2 \mu_{\text{F-O}} \cos(\theta/2) \dots\dots\dots (3)$$

### Remarque

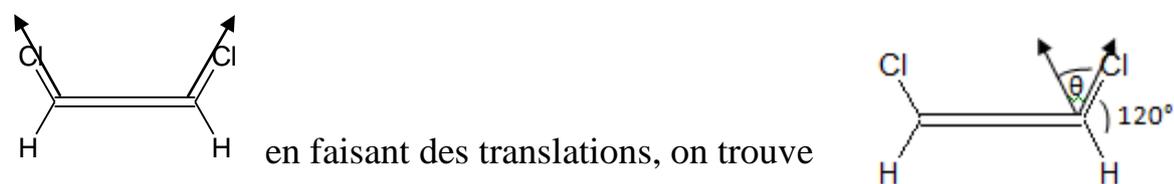
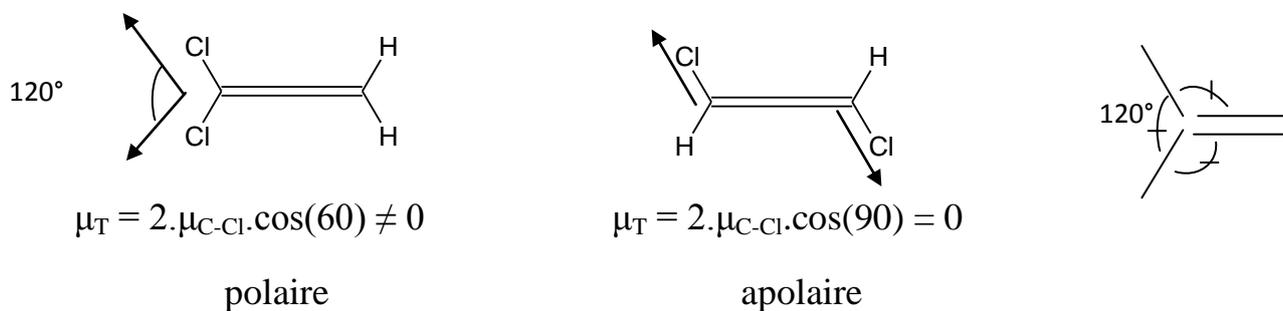
Si le moment polaire total d'une molécule est nul, cette molécule est apolaire sinon elle est polaire.

### Exemple

Sachant que  $\mu_{\text{C-Cl}} \gg \mu_{\text{C-H}}$  on néglige  $\mu_{\text{C-H}}$  devant  $\mu_{\text{C-Cl}}$  (négligeable  $\neq$  nul)

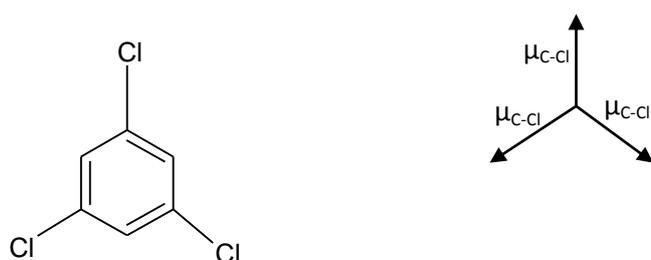
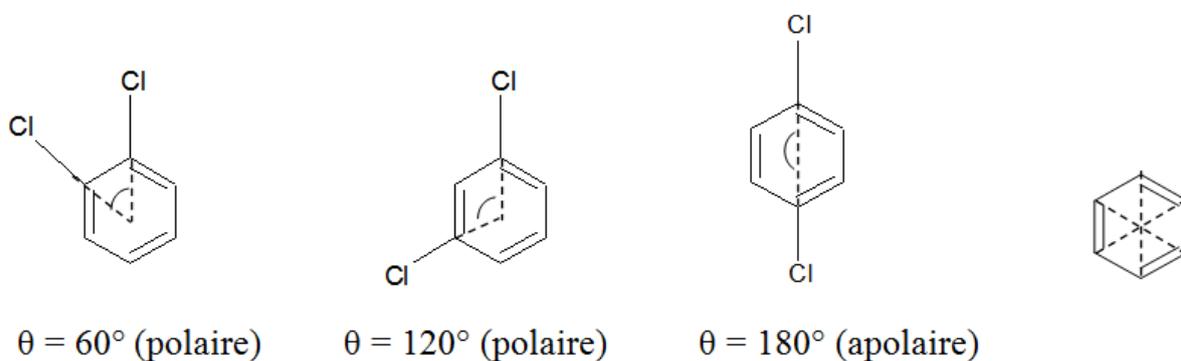
et aussi  $\mu_{\text{C-C}} = 0$  (même atome donc  $\Delta\chi = 0$ )

a) On calcule le moment dipolaire des trois isomères du dichloroéthane.

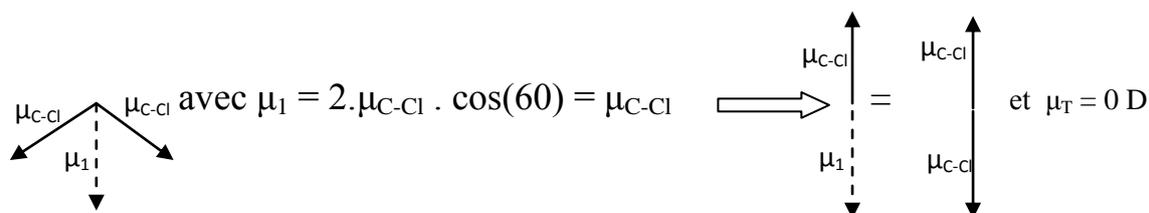


On trouve  $\theta = 60$  et  $\mu_T = 2 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \cos(30) \neq 0$ , donc molécule polaire aussi.

b) On calcule le moment dipolaire des molécules benzéniques suivantes :



ici on a trois vecteurs. On opère en deux étapes : on calcule  $\mu_1$  qui est la résultante de deux vecteurs  $\mu_{C-Cl}$  puis on cherche la résultante entre ce  $\mu_1$  et  $\mu_{C-Cl}$  qui reste.



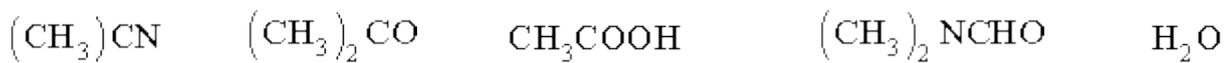
Donc cette molécule est apolaire.

### Conséquences

En chimie organique, les solvants sont utilisés pour préparer des solutions homogènes d'autres espèces chimiques. Ces solvants sont des molécules qui peuvent posséder un moment dipolaire (polaires) ou non (apolaires).

- Les solvants dits polaires possèdent un fort moment dipolaire. Ils peuvent dissoudre des substances elles-mêmes polaires. Ceci est principalement dû à l'interaction électrostatique entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.

acétonitrile      acétone      acide éthanoïque      diméthylformamide      eau



- Un solvant polaire peut être protique ou aprotique. Lorsqu'il possède des atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes et plus électronégatifs au C (O, N, S, ... différents du C), il est qualifié de protique (ce mot provient du mot proton). Par opposition, un solvant aprotique ne contient pas d'atomes d'hydrogène liés à un hétéroatome (par exemple lié au C)
- Les solvants apolaires possèdent un moment dipolaire faible ou quasiment nul. Ce sont en général des solvants aprotiques.
- Les molécules polaires sont solubles dans les solvants polaires et les molécules apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

## 5- Représentation des molécules et diagramme de Lewis

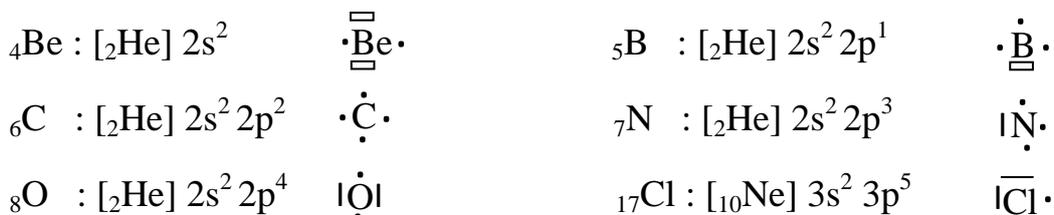
Ce modèle permet de donner une représentation simplifiée de la répartition des électrons de valence entre les atomes d'une molécule.

### a) Règles d'écriture du diagramme de Lewis.

1/- On représente les électrons de valence de chaque atome avec un maximum d'électrons célibataire (état excité) où le doublet est schématisé par un trait et

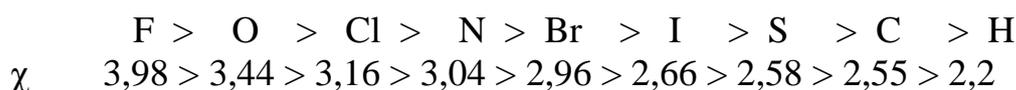
l'électron célibataire par un point. Lorsqu'il y a absence d'électron, on trouve une case vide symbolisée par un petit carré. Une méthode simple permet d'aboutir à cette schématisation des atomes. On distribue les électrons de valence un par un sur les quatre coins de l'atome et si le nombre dépasse 4 on commence à doubler et former ainsi des paires d'électrons.

### Exemple



2/- L'atome central est l'électron le moins électronégatif (sauf l'hydrogène).

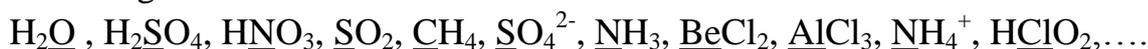
Sachant que les éléments les plus électronégatifs sont :



on peut juste apprendre des quatre premiers : F O Cl N en utilisant la phrase : fOClèN qui donne leur ordre décroissant de  $\chi$

### Exemple

On souligne l'atome central dans les entités suivantes :



3/- Il faut savoir qu'il existe deux types de liaisons covalentes selon leur mode de formation :

- liaison covalente simple: chaque atome donne 1 électron  $\text{X}\cdot + \cdot\text{Y} = \text{X}-\text{Y}$
- liaison covalente dative : un atome donne un doublet et l'autre une case vide



Le mot dative ça vient du mot « don » car ici l'atome X a fait un don à Y

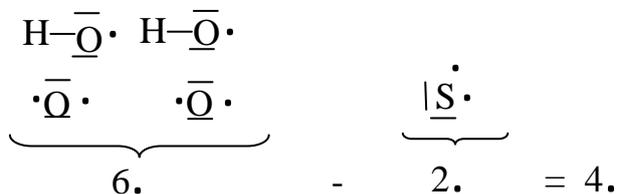
4/- a) On commence à former d'abord les liaisons datives, pour connaître leur nombre on fait la différence entre les électrons célibataires de l'atome central et les électrons célibataires des autres atomes. Chaque différence de  $2e^-$  correspond à une liaison dative. Lorsque la différence est nulle, il n'y a pas plus de liaisons datives



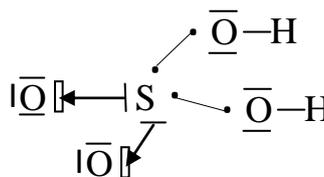
2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ici il y a deux « H » qui se lient à deux « O » parmi les quatre « O »

Ainsi on forme deux O-H ( H- $\overline{\text{O}}\cdot$  )



On a une différence de 4 électrons célibataires, donc 2 liaisons datives entre deux «  $|\overline{\text{O}}|$  » et le « S »



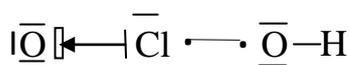
3) HClO<sub>2</sub>

ici il y a un seul « H » qui se lient à un « O » parmi les deux « O »

Ainsi on forme un O-H ( H- $\overline{\text{O}}\cdot$  )

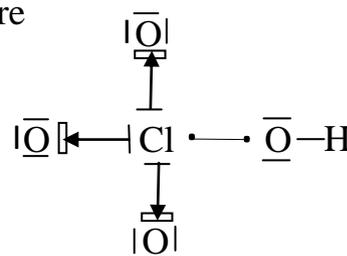
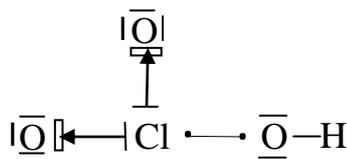


On a une différence de 2 électrons célibataires, donc 1 liaison dative entre un «  $|\overline{\text{O}}|$  » et le « Cl »



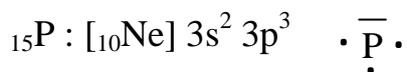
**Remarque**

Comme il y a deux doublets libres, le chlore peut encore former deux autres liaisons datives avec deux autres oxygènes. On peut ainsi écrire



6/- Dans le cas des espèces chargées négativement, chaque charge négative correspond à un O<sup>-1</sup> (  $\cdot\overline{\text{O}}\cdot + 1. \rightleftharpoons |\overline{\text{O}}\cdot^-$  )

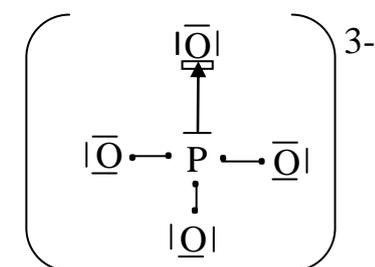
**Exemple**



La charge = 3- = 3 x (-1), donc il s'agit de trois oxygènes de type O<sup>1-</sup> et un O



On a une différence de 2 électrons célibataires, donc 1 liaison dative entre un « $|\bar{\text{O}}|$ » et le « $\text{P}$ »



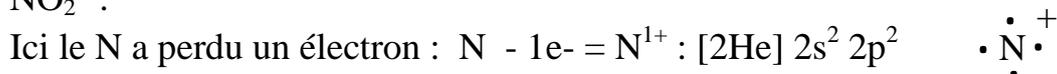
**Remarque**

Dans le cas d'une espèce chargée positive ou négative, on dessine la molécule entre deux crochets et on met la charge à l'extérieur en haut à droite

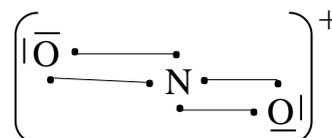
7/- Dans le cas d'espèces chargées positivement, la charge positive est due soit :

- l'atome central a perdu un électron (ex : NO<sub>2</sub><sup>+</sup>).
- l'atome central a capté un H<sup>+</sup> (ex : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Exemple**

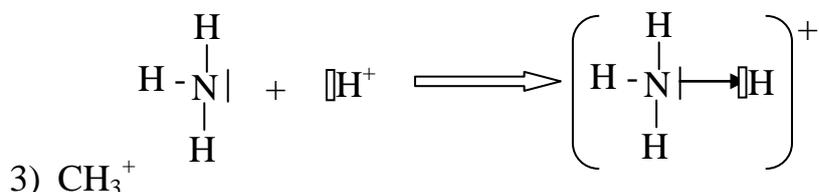


Différence d'électrons nulle, donc pas de liaisons datives

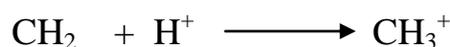


Il faut toujours vérifier que le composé qui va capter le  $H^+$  existe et aussi stable.

Comme ici par exemple le  $NH_3$  est une molécule qui existe réellement.

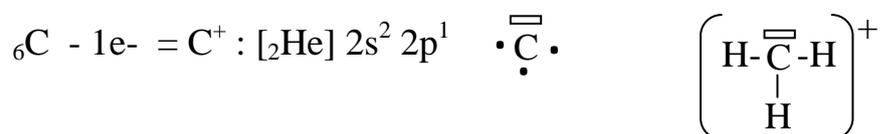


Ici on va supposer que la charge + est due à la capture d'un  $H^+$  :



Comme le composé  $CH_2$  n'existe pas (ou très instable d'après certains ouvrages)

Donc ici la charge + est due à la perte d'un électron du carbone



### Remarque

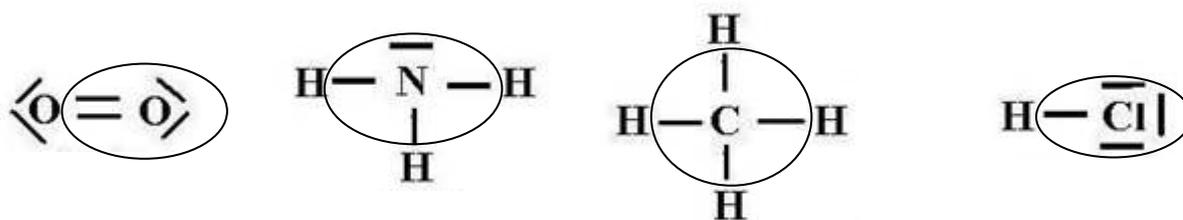
La case vide peut ne pas être représentée dans le diagramme.

### b) Règle de l'octet

Le mot octet signifie 8. Un atome tend à s'entourer de 8 électrons sur sa dernière couche (sauf pour l'hydrogène qui cherche à s'entourer de 2 électrons et on parle ici d'un duet au lieu d'octet) pour ressembler à un gaz rare et ainsi acquérir une grande stabilité. Pour cela l'atome se transforme en ion ou échange ses électrons avec d'autres atomes pour former des molécules.

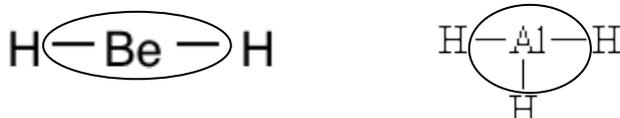
### Exemple

Chaque atome entouré par un cercle respecte la règle de l'octet



On rappelle que chaque liaison est formée de 2 électrons ainsi que le doublet.

Par contre, les atomes des groupes I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub> et III<sub>A</sub> ne respectent pas la règle de l'octet



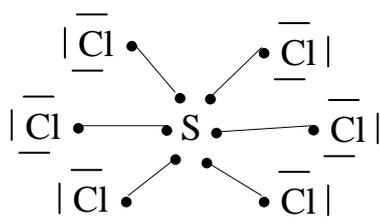
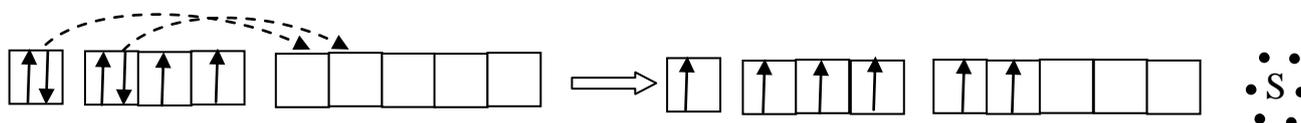
### Comment expliquer la formation du composé SCl<sub>6</sub> ?



L'atome de chlore ne peut se lier avec l'atome central que par la formation d'une liaison simple formée par deux électrons célibataires (S-Cl). Pour que les 6 atomes de chlore se lient à l'atome de soufre, il faut que ce dernier présente 6 électrons célibataires pour faire 6 liaisons simples. Chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas ???

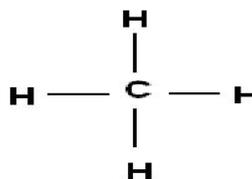
Le soufre doit passer à un état excité pour faire apparaitre les 6 électrons célibataires. Cet atome possède trois couches dont la dernière a trois sous-couches :

3s, 3p et 3d.



## 6- Hybridation

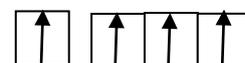
En examinant la molécule CH<sub>4</sub>



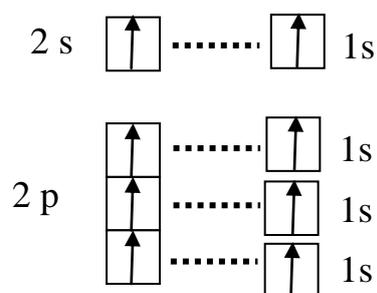
Les atomes d'hydrogène possèdent chacun 1 électron de type 1s



L'atome du carbone possède 4 électrons de valence [He] 2s<sup>1</sup> 2p<sup>3</sup>



Les quatre liaisons qui se forment seront normalement de deux types



3 liaisons qui se forment entre le type 2p du carbone et le type 1s de l'hydrogène

1 liaison qui se forme entre le type 2s du carbone et le type 1s de l'hydrogène

On s'attend à trouver deux longueurs de liaison différentes !!

Résultat : expérimentalement on trouve une longueur de liaison ! cela signifie que les quatre liaisons sont identiques !!

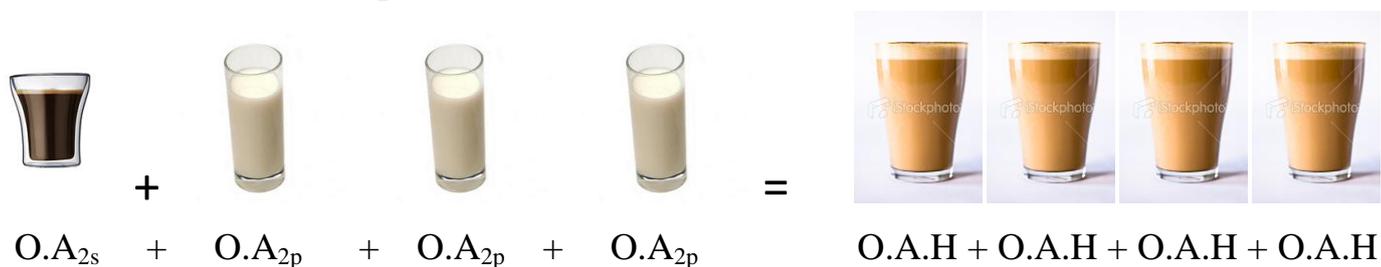
C'est ici que vient la théorie de l'hybridation pour expliquer ce résultat.

### a) Théorie de l'hybridation

Le mot hybridation signifie qu'on mélange deux espèces différentes pour former une nouvelle espèce différente aussi des deux espèces mélangées.

En chimie, l'hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent mieux de décrire qualitativement les liaisons formées par cet atome avec les autres atomes.

Pour réaliser par exemple un café au lait, on mélange 1 verre de café avec 3 verres de lait qui sont de nature différente comme les orbitales 2s et 2p et on obtient 4 verres de café au lait qui sont différents du café et du lait !!!



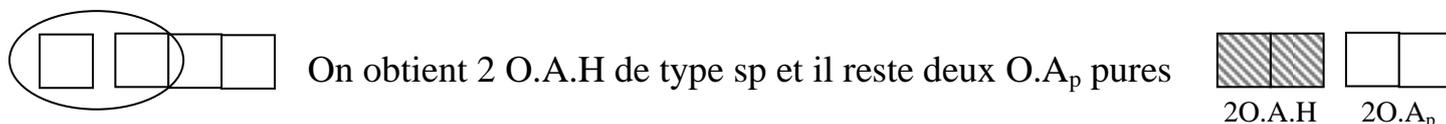
O.A : orbitale atomique pure

O.A.H : orbitale atomique hybride

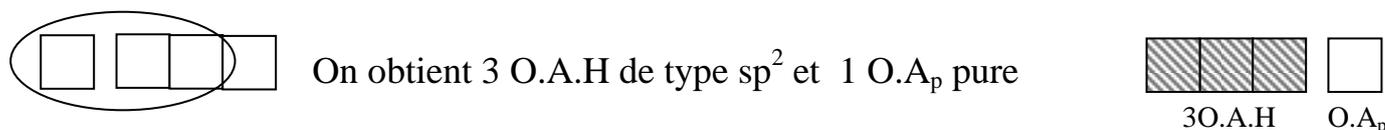
## b) Types d'hybridation

Le type d'hybridation dépend des orbitales atomiques mélangées.

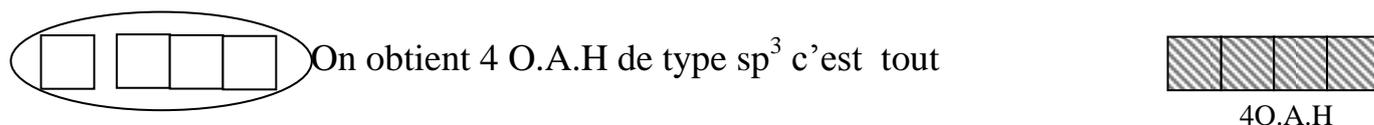
✓ **Type  $sp$**  : mélanger 1  $O.A_s$  + 1  $O.A_p$ , d'où l'appellation «  $sp$  »



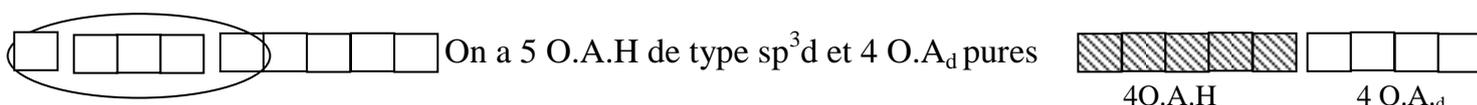
✓ **Type  $sp^2$**  : mélanger 1  $O.A_s$  + 2  $O.A_p$ , d'où l'appellation «  $sp^2$  »



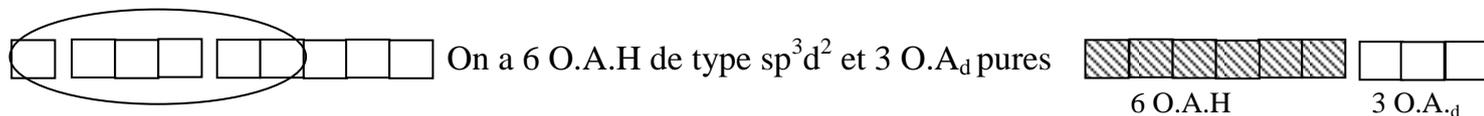
✓ **Type  $sp^3$**  : mélanger 1  $O.A_s$  et 3  $O.A_p$ , d'où l'appellation «  $sp^3$  »



✓ **Type  $sp^3d$**  : mélanger 1  $O.A_s$  et 3  $O.A_p$  + 1  $O.A_d$ , d'où l'appellation «  $sp^3d$  »



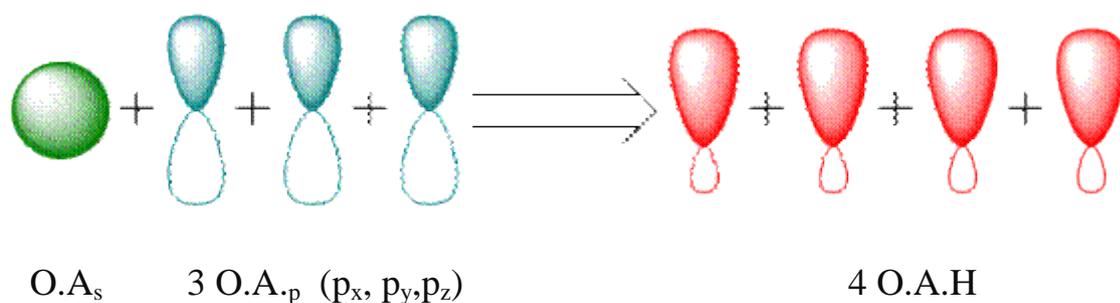
✓ **Type  $sp^3d^2$**  : mélanger 1  $O.A_s$  et 3  $O.A_p$  + 2  $O.A_d$ , d'où l'appellation «  $sp^3d^2$  »



- La forme d'une orbitale hybride est différente des orbitales pures mélangées.

### Exemple

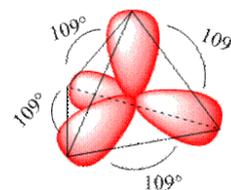
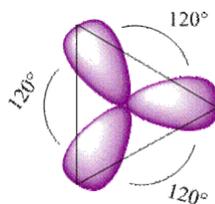
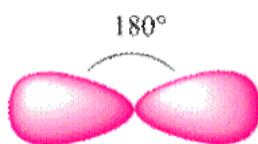
Hybridation de type  $sp^3$



### • Orientation des orbitales hybrides

L'arrangement spatial ou orientation des orbitales hybrides dépend du type d'hybridation .

#### Exemple



**Hybridation :**      sp

sp<sup>2</sup>

sp<sup>3</sup>

**Arrangement :**    linéaire  
**spatial**

triangulaire

tétraédrique

### c) Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule

On calcule un facteur **h** par la formule suivante:

$$h = \sum \text{liaisons } (\sigma) + \sum \text{doublets libres (non conjugués)}$$

- Si on trouve  $h = 2$  ; alors il s'agit d'une hybridation type sp
- Si on trouve  $h = 3$  ; alors il s'agit d'une hybridation type sp<sup>2</sup>
- si on trouve  $h = 4$  ; alors il s'agit d'une hybridation type sp<sup>3</sup>
- Si on trouve  $h = 5$  ; alors il s'agit d'une hybridation type sp<sup>3</sup> d
- Si on trouve  $h = 6$  ; alors il s'agit d'une hybridation type sp<sup>3</sup> d<sup>2</sup>

**Astuce !**

La relation entre h et l'hybridation est:  $h =$  la somme des exposants

**Exemple**

Si  $h = 4$  donc il s'agit de l'hybridation  $sp^3$  car ici les exposants sont  $s^1p^3$

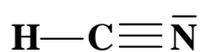
et on a  $1 + 3 = 4 = h$

Si  $h = 2$  donc il s'agit de l'hybridation  $sp$  car ici les exposants sont  $s^1p^1$

$1 + 1 = 2 = h$

**Remarque**

- Entre deux atomes qui se lient il y a toujours une seule liaison de type  $\sigma$  (sigma) et toutes les autres qui restent sont de type  $\pi$  (pi).

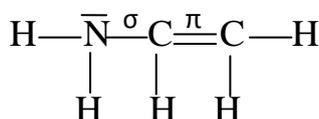
**Exemple**

Entre H et C il y a une liaison  $\sigma$

Entre C et N il y a une liaison  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$

- Un doublet est libre s'il ne présente pas un cas de conjugaison

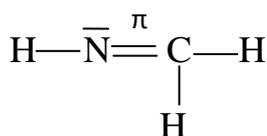
Cas de conjugaison = le doublet est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$

**Exemple**

Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ , donc il est conjugué ou non libre

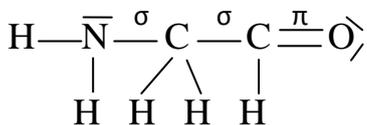
Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.

$H = 3(\sigma) + 0 = 3$ , type d'hybridation =  $sp^2$



Ici le doublet du N est lié directement à la liaison  $\pi$ , donc il est libre. Ainsi il est compté dans l'hybridation.

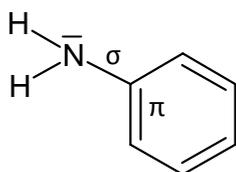
$H = 2(\sigma) + 1$  doublet libre = 3, type d'hybridation =  $sp^2$



Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par deux liaisons  $\sigma$ , donc il est libre

Ainsi il est compté dans l'hybridation.

$H = 3(\sigma) + 1 = 4$ , type d'hybridation =  $sp^3$



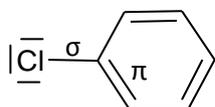
Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ , donc il est conjugué ou non libre

Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.

$H = 3(\sigma) + 0 = 3$ , type d'hybridation =  $sp^2$

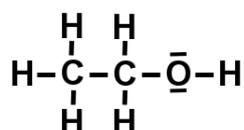
**Remarque**

Dans le cas où nous avons plusieurs doublets sur un atome, il y a juste un de ses doublets qui peut se conjuguer et les autres restent tous libres.

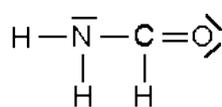
**Exemple****Application**

Ici la condition de conjugaison est vérifiée car un doublet du Cl parmi les trois est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ , donc il est conjugué ou non libre. Les deux doublets qui restent sont libres.  
 $H = 1(\sigma) + 2 \text{ doublets libres} = 3$  et le type d'hybridation =  $sp^2$

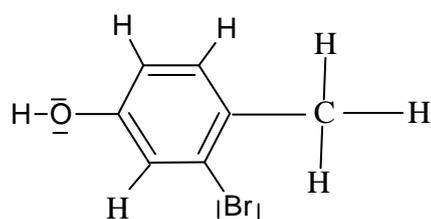
Cherchons l'état d'hybridation de tous les atomes dans les molécules suivantes :



Pour les 2 C :  $H = 4(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 4$ , donc hybridé  $sp^3$   
 Pour le O :  $H = 2(\sigma) + 2 \text{ doublets libres} = 4$ , donc hybridé  $sp^3$



Pour le C :  $H = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$   
 Pour le O :  $H = 1(\sigma) + 2 \text{ doublets libres} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$   
 Pour le N :  $H = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$



Pour les six carbones du cycle :

$H = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3$ , donc les 6 C sont hybridés  $sp^2$

Pour le carbone qui sort du cycle :

$H = 4(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 4$ , donc il est hybridé  $sp^3$

Pour le O :  $H = 2(\sigma) + 1 \text{ doublet libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$

Pour le Br :  $H = 1(\sigma) + 2 \text{ doublets libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$

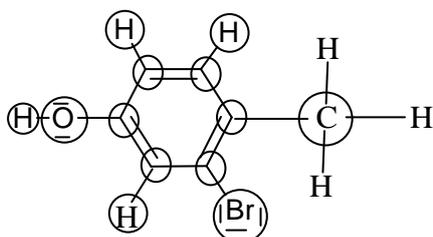
**d) Molécule plane**

Une molécule est plane si tous ses atomes sont dans un même plan.

Un atome est dans le plan s'il n'est pas lié à un atome hybridé  $sp^3$ .

**Exemple**

Entourer par un cercle chaque atome qui est dans le plan. Conclure si cette molécule est plane ou non.



Ici tous les atomes sont dans un même plan sauf les trois H du Carbone externe au cycle qui sortent du plan car ils sont liés à un atome hybridé  $sp^3$ .

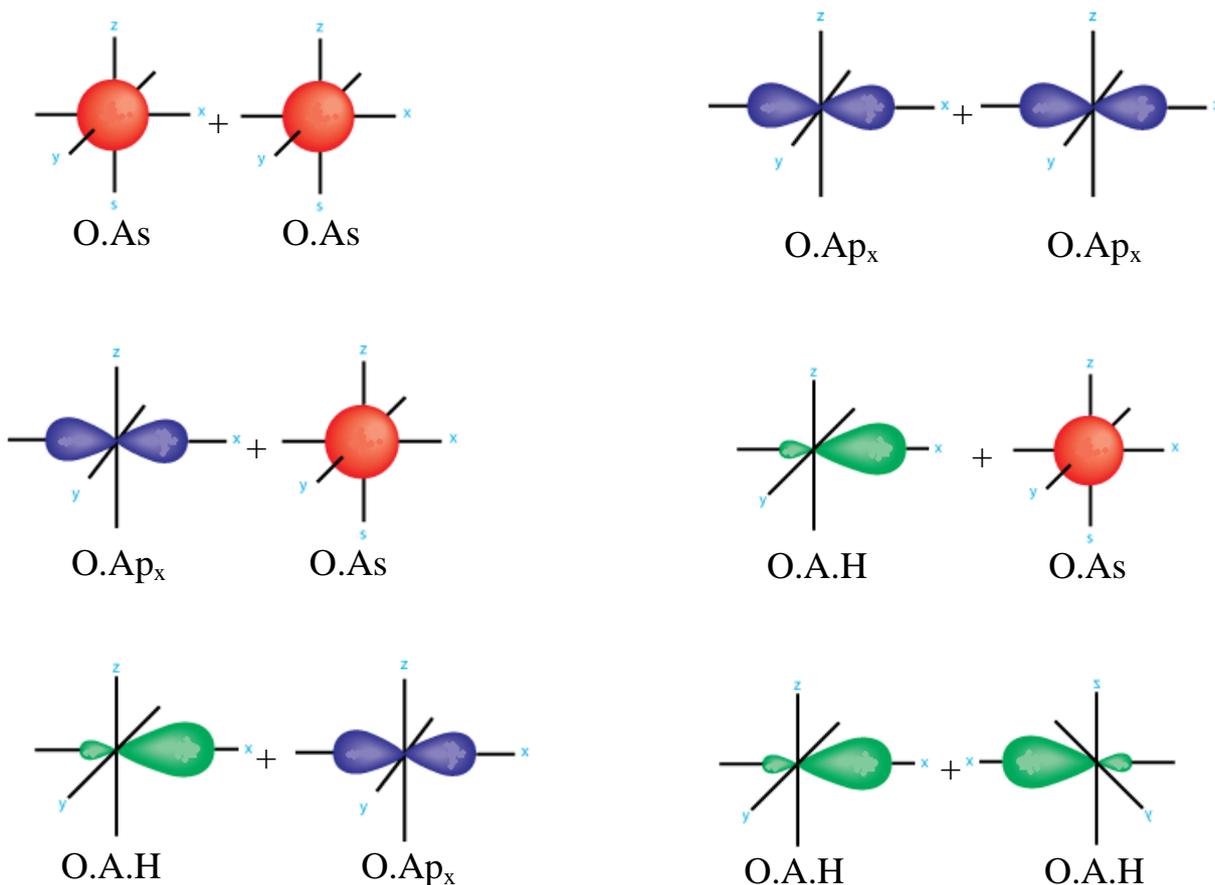
Conclusion : cette molécule n'est pas plane

## 7- Recouvrement des orbitales atomiques

Une liaison formée entre deux atomes est le résultat d'un recouvrement entre deux orbitales atomiques issues des deux atomes. Ce recouvrement peut se faire de deux manières :

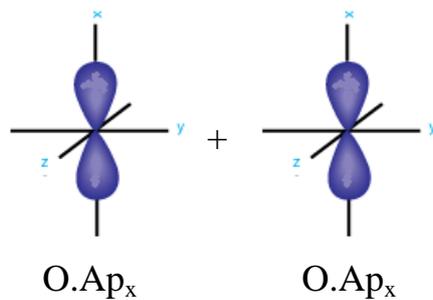
### a) Liaison sigma ( $\sigma$ )

C'est le résultat d'un recouvrement maximal et axial (selon le même axe) qui se fait soit entre des orbitales hybrides (O.A.H) ou orbitales pures ou un mélange des deux. Cette liaison se forme toujours la première entre deux atomes d'une molécule



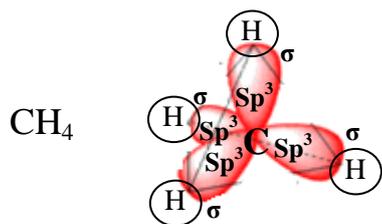
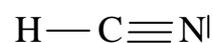
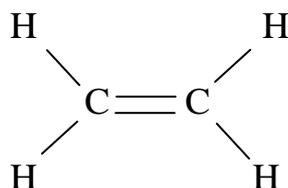
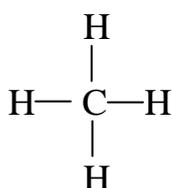
### b) Liaison pi ( $\pi$ )

C'est le résultat d'un recouvrement minimal et latéral (parallèle) qui se fait entre des orbitales « p » pures

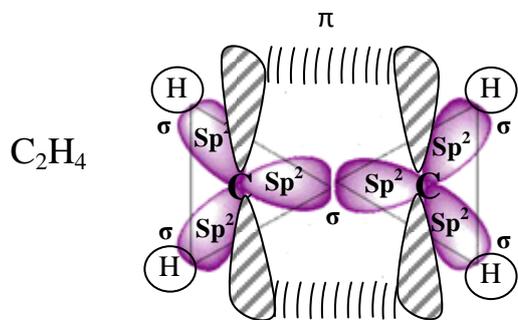
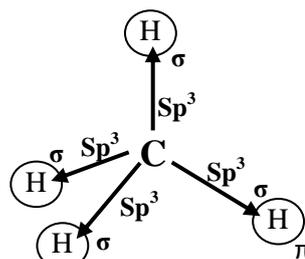


**Exemple**

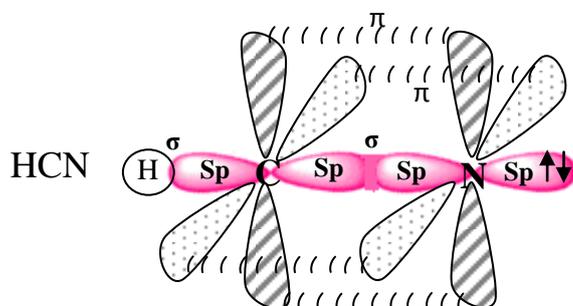
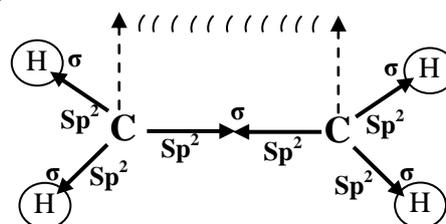
Représenter le recouvrement des orbitales dans les molécules suivantes :



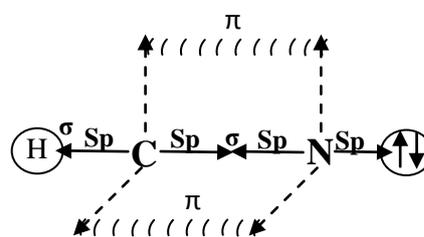
ou tout simplement



ou tout simplement



ou tout simplement



## 8- Géométrie des molécules (méthode de Gillespie ou VSEPR)

La méthode de Gillespie ou la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion et qui veut dire en français répulsion des paires d'électrons de la couche de valence) est destinée à prévoir la géométrie des molécules ou ions simples en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence.

Elle s'applique à des molécules ou des ions du type :  $\mathbf{AX}_m\mathbf{E}_n$

« A » désigne l'atome central qui est lié à « m » atomes X et qui possède « n » doublets libres (ou non liants).

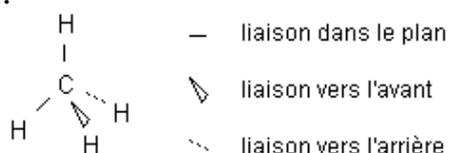
Les doublets liants ou non liants de la couche externe de l'atome central d'un édifice polyatomique se repoussent entre eux. La géométrie du composé sera telle que ces doublets soient le plus loin possible les uns des autres.

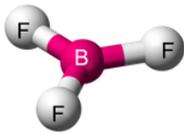
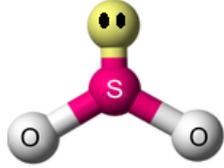
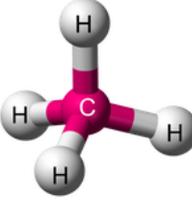
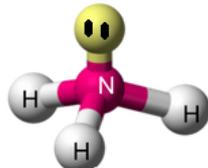
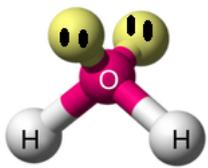
### Remarque

Dans cette théorie, une liaison multiple est assimilée à une liaison simple mais plus volumineuse et plus répulsive.

### Convention

Les liaisons de l'atome de carbone tétraédrique sont représentées de la façon suivante :



Type $AX_mE_n$	m	n	Hybridation De l'atome central	Géométrie	Exemple
$AX_2$	2	0	$sp$	$X \overset{180^\circ}{\text{---A---}} X$ Linéaire	
$AX_3$	3	0	$sp^2$	$\begin{array}{c} X & & X \\ & \searrow & / \\ & (A) & \\ & / & \searrow \\ & v & \end{array}$ Triangulaire	
$AX_2E$	2	1	$sp^2$	$\begin{array}{c} \bar{A} \\ / \quad \backslash \\ X \quad \quad X \\ \theta \end{array}$ ( $90^\circ < \theta < 120^\circ$ ) Angulaire ou forme V	
$AX_4$	4	0	$sp^3$	$\begin{array}{c} X \\   \\ X - A - X \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \end{array}$ $109^\circ 28'$ Tétraédrique	
$AX_3E$	3	1	$sp^3$	$\begin{array}{c} \bar{A} \\ / \quad \backslash \\ X \quad \quad X \\ \alpha \end{array}$ ( $\alpha < 109^\circ$ ) Pyramide à base triangulaire	
$AX_2E_2$	2	2	$sp^3$	$\begin{array}{c} \bar{A} \\ / \quad \backslash \\ X \quad \quad X \\ \beta \end{array}$ ( $90^\circ < \beta < \alpha$ ) Angulaire	

**Remarque**

Juste les noyaux des atomes apparaissent dans la géométrie de la molécule. De ce fait les doublets n'agissent que par leur répulsion et influent ainsi sur les angles.

Lors du passage du type  $AX_4$  vers le type  $AX_3E$ , un atome a été remplacé par un doublet et l'angle  $XAX$  passe de  $109^\circ$  à un angle un peu plus petit. Cette diminution est due à la répulsion doublet – X qui est plus forte que X-X, et si on passe vers le type  $AX_2E_2$  le nombre de doublets augmentera et de même pour la répulsion électronique et dans ce cas l'angle diminuera d'avantage.

**Exemple**

0 doublet libre

1 doublet libre

2 doublets libres

$$\widehat{\text{HCH}} = 109^\circ > \widehat{\text{HNNH}} = 107^\circ > \widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$$

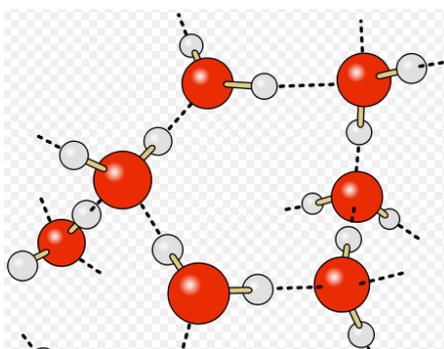
**9- Liaisons de Van Der Waals**

c'est un type de liaisons qui se forment entre (ou à l'intérieur de ) molécules ou ions chargés et qui sont moins fortes que les liaisons covalentes et ioniques.

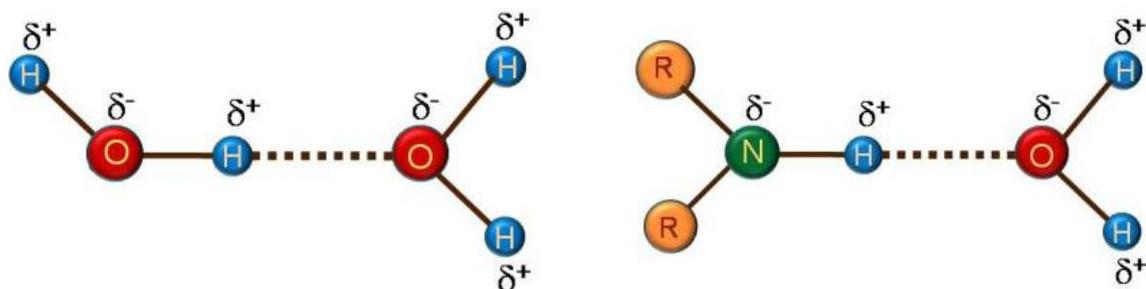
Ses liaisons de Van Der Waals sont classées en quatre catégories :

**a) Liaison hydrogène**

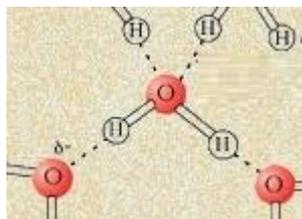
C'est les liaisons de Van der Waals les plus fortes et peuvent se former entre les molécules polaires et qui s'attirent par leurs charges partielles de signes contraires. Ces liaisons, dues à la polarité, s'établissent par exemple dans le cas de la molécule d'eau entre les atomes d'hydrogène de certaines molécules d'eau et les atomes d'oxygène de molécules d'eau voisines. On les appelle des " liaisons hydrogène".



La liaison hydrogène est une liaison d'ordre électrostatique et qui se forme entre un pôle positif créé sur un hydrogène lié à un atome très électronégatif d'un côté, et de l'autre côté un pôle négatif créé par le doublet libre d'un atome très électronégatif.



La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent faire ce type de lien et se lier ainsi entre elles ou avec des molécules d'eau. Toutes les molécules possédant des groupes carbonyles (C=O) polaires peuvent également se lier par liaisons hydrogène aux molécules d'eau. Mais la petite molécule d'eau est capable d'établir jusqu'à quatre de ces liaisons (deux liaisons avec les deux doublets libres de O et les deux autres avec les deux H)

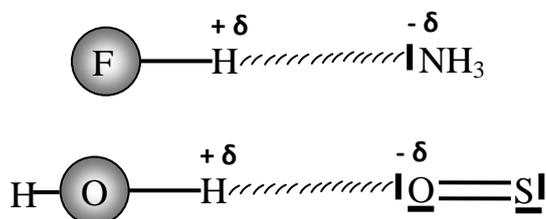


En général, ce type de liaison se forme entre :

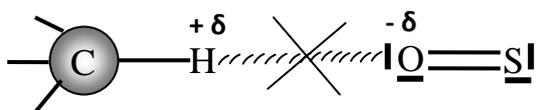


Ici l'atome X est très électronégatif : (F, O, Cl, N,...) et son doublet est libre.

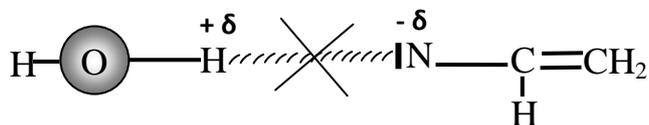
### Exemple



C'est une force de coulomb qui s'exerce entre deux charges partielles  $-\delta$  et  $+\delta$  plus la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée plus cette charge partielle  $\delta$  augmentera. Ceci est proportionnel avec la force de coulomb. C'est pour cette raison il faut que l'atome X soit très électronégatif pour avoir une grande différence d'électronégativité.



Ici la liaison n'est pas de type H car le H n'est pas lié à un atome très électronégatif

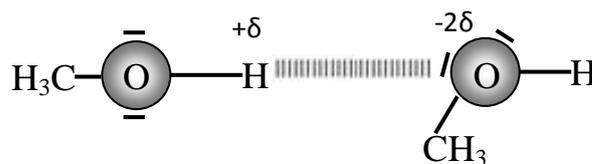
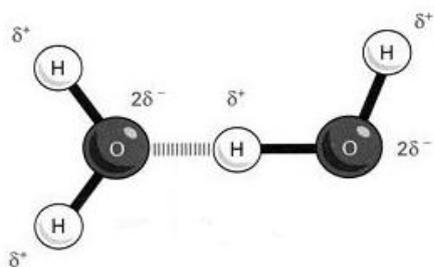


Ici la liaison n'est pas de type H car le doublet de N est conjugué (non libre)

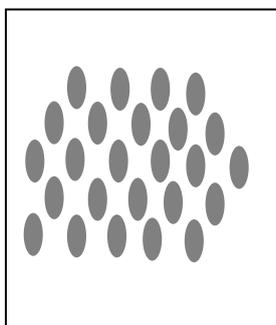
On a deux types de liaisons H :

- **liaison hydrogène intermoléculaire**

C'est des liaisons qui se forment entre les molécules et c'est type de liaison qui se casse pour passer d'un état physique à un autre moins dense.

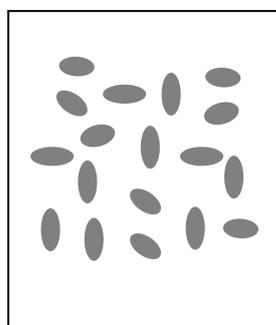


Lors du passage de l'état solide vers liquide les molécules un s'éloignent un peu sous l'agitation thermique qui due au chauffage et les liaisons H intermoléculaires s'affaiblissent un peu. Et Lors du passage de l'état liquide vers l'état gazeux les molécules s'éloignent d'avantage et les liaisons H intermoléculaires deviennent quasiment nulles.



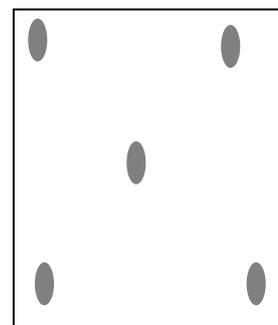
Etat solide

Molécules bien ordonnées  
liaisons intermoléculaires  
fortes



Etat liquide

Molécules moins ordonnées  
liaisons intermoléculaires  
moyennes



Etat gazeux

Molécules trop éloignées  
liaisons intermoléculaires  
quasiment nulles

L'influence des liaisons intermoléculaires sur les températures de changements d'état sont directement dépendantes de la force de ces liaisons intermoléculaires, plus elles sont faibles plus l'énergie à fournir pour les casser est faible et ainsi la température de changement d'état est plus basse.

### Exemple

Molécule	T <sub>fusion</sub> (en °C)	T <sub>ébullition</sub> (en °C)	$\mu_T$ (en D)
H <sub>2</sub> O	0	100	1,85
NH <sub>3</sub>	-77,8	-33	1,49
H <sub>2</sub> S	-85,5	-60,7	0,978
CH <sub>4</sub>	-182,5	-161,7	0

La molécule CH<sub>4</sub> est apolaire car son  $\mu_T$  est nul. Donc absence de liaison H et les températures de changement d'état sont très basses.

Les autres molécules H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>S sont polaires et leur moment dipolaire dépend de la différence d'électronégativité.

Liaison	O-H	N-H	S-H
$\Delta\chi_{X-H}$	1,24	0,84	0,38

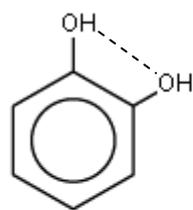
On remarque que plus la différence d'électronégativité est grande plus le moment dipolaire est grand, ce qui augmentera la polarité des molécules et ainsi cela influera sur la force des liaisons intermoléculaires qui sont proportionnelles aux températures de changement d'état.

- **liaison hydrogène intramoléculaire**

ce type de liaison H existe dans la molécule elle-même et plus les deux groupement qui forment cette liaison sont proches plus celle-ci est forte.

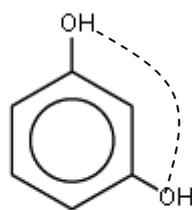
### Exemple

Considérant ces trois molécules de diphenol sous forme ortho, méta, para



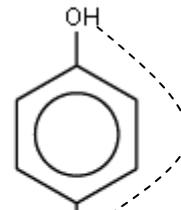
catechol

Forme ortho



resorcinol

forme méta



hydroquinone

forme para

La forme ortho peut faire des liaisons hydrogène intramoléculaires car les atomes sont suffisamment proches, ce qui est plus difficile pour la forme méta et carrément impossible pour la forme para.

La température d'ébullition de la forme para sera plus importante que la forme méta elle-même plus importante que celle de la forme ortho, car toutes les fonctions OH du para vont faire que des liaisons intermoléculaire (étant donné que la molécule se trouve en plusieurs exemplaires dans le milieu), liaisons qu'il faudra détruire par chauffage pour permettre l'ébullition. Alors que pour la forme ortho, une partie des OH sont utilisés pour former des liaisons intramoléculaires, il y a donc moins de liaisons intermoléculaires à détruire pour atteindre l'ébullition, donc la température d'ébullition est moins grande. On peut généraliser en disant que température d'ébullition, de fusion, viscosité et solubilité augmentent avec la force les liaisons hydrogènes intermoléculaires. Et si on cherche à comparer les températures d'ébullition de deux molécules, il faudra donc voir lesquelles peuvent faire des liaisons intra et par conséquent moins de liaisons intermoléculaires et cela conduira à des températures plus basses.

### Règle

Liaisons intra plus fortes  $\implies$  liaisons inter plus faibles et T plus faibles

Pour l'exemple précédant, on trouve :

Liaison intra<sub>(para)</sub> < Liaison intra<sub>(méta)</sub> < Liaison intra<sub>(ortho)</sub>

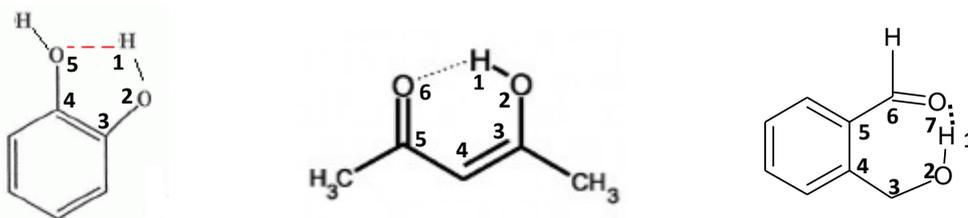
Liaison inter<sub>(para)</sub> > Liaison inter<sub>(méta)</sub> > Liaison inter<sub>(ortho)</sub>

$T_{\text{para}} > T_{\text{méta}} > T_{\text{ortho}}$

Ceci est valable pour les deux températures de fusion et d'ébullition.

## Remarque

Les liaisons H intramoléculaires sont d'autant plus fortes que le H est plus proche de l'atome électronégatif avec lequel il fait liaison. Les liaisons les plus fortes sont celles qui présentent 5, 6 à 7 chaînons entre le H et l'atome le plus électronégatif.



Entre ces trois types c'est celle qui possède 6 chaînons et la plus stable.

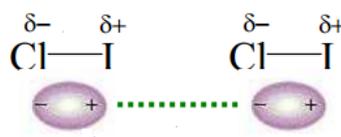
Si on a un nombre de chaînons moins de 5 ou plus que 7, cette liaison devient peu stable. Ici les chaînons sont les atomes d'une chaîne.

## b) Liaisons ou interactions de Keesom

Dans le cas d'absence de liaisons de type H, il y a formation d'autres liaisons qui sont plus faibles et qui se forment entre deux molécules polaires. Dans ce cas on parle d'interaction de type dipôle permanent-dipôle permanent.

### Exemple

Liaisons entre les molécules ICl

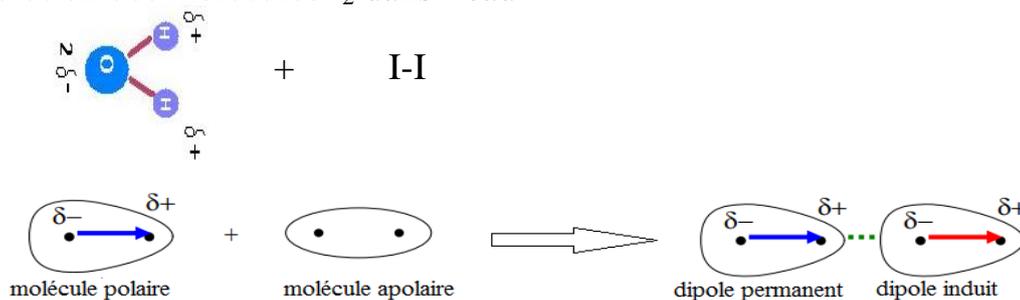


## c) Liaisons ou interactions de Debye

La présence d'une molécule polaire (dipôle permanent) devant une molécule apolaire va influencer sur le nuage électronique de cette dernière et induire ou créer un dipôle induit (ou non permanent). Dans ce cas on parle d'interaction de type dipôle permanent-dipôle induit.

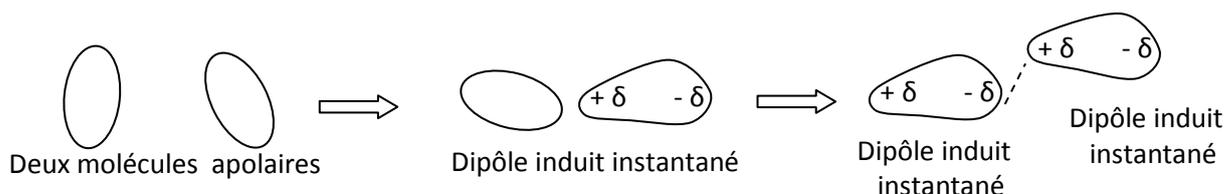
### Exemple

Dissolution des molécules I<sub>2</sub> dans l'eau



### d) Liaisons ou interactions de London

C'est le type de liaison le plus faible et se forme entre deux molécules apolaires. Comme les molécules sont en mouvement permanent, à un moment donné deux molécules s'approchent et leurs nuages électroniques se repoussent (même charges) et des dipôles instantanés se forment (dipôles induits) ce qui va créer des charges qui s'attirent entre elles par des interactions de type dipôle induit - dipôle induit.



#### Exemple

Dissolution des molécules  $I_2$  dans  $Cl_2$ .

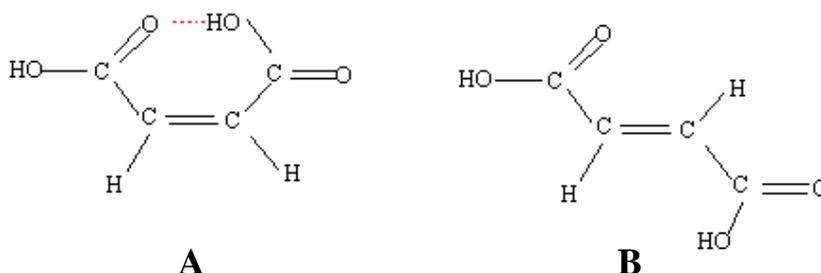
#### Astuce !!

Pour se rappeler qu'une liaison intermoléculaire est entre deux molécules, on se rappelle qu'un match **international** c'est **entre** ceux nations !! par contre une liaison intramoléculaire c'est dans la même molécule, on se rappelle qu'un réseau **intranet** c'est au sein de l'entreprise c'est-à-dire dans la **même** entreprise. C'est tout

#### Application

#### Problème

L'acide fumarique et l'acide maléïque possèdent tous les deux la formule semi développée  $HOOC-CH=CH-COOH$  mais avec deux températures d'ébullition  $287\text{ }^\circ\text{C}$  et  $131\text{ }^\circ\text{C}$  respectivement. Attribuez les deux formules ci-dessous aux deux acides en justifiant votre choix.



**La solution**

On voit clairement que dans la molécule **A** la liaison intramoléculaire et plus forte (groupements plus rapprochés) donc ici les liaisons intermoléculaires seront plus faibles et par conséquent une température d'ébullition plus faible à ce composé.

Ainsi on trouve :

**A** : acide maléïque    et   **B** : acide fumarique

# **Chapitre V**

## **Effets électroniques**

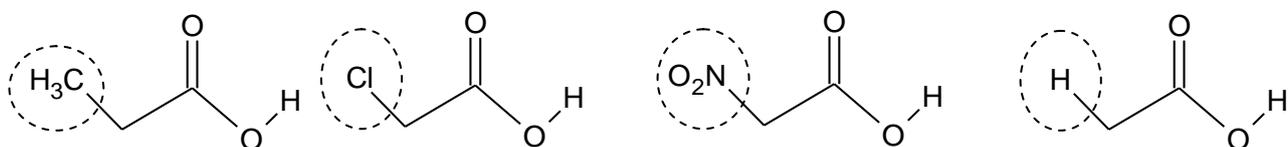
## 1- Introduction

La substitution d'un atome ou d'un groupe d'atome (appelé groupement) dans une molécule peut s'accompagner d'une modification de la répartition du nuage électronique de celle-ci. Ainsi, des liaisons peuvent se renforcer ou s'affaiblir à l'intérieur de la molécule modifiée. Ceci se traduit par des modifications dans les propriétés chimiques de la molécule : acidité, basicité, réactivité,...

## 2- Effet inductif

Un atome ou un groupe d'atomes exerçant un effet inductif conduit à une déformation du nuage électronique d'une liaison avec création d'un dipôle entre les deux atomes qui forment la liaison. L'origine de cet effet est la différence d'électronégativité entre ces deux atomes. L'atome le plus électronégatif que le carbone exerce un effet inductif attracteur (noté  $-I$ ) et de même l'atome le moins électronégatif exerce un effet inductif donneur (noté  $+I$ ).

### Exemple



Dans ces molécules acides la présence de groupements différents influe sur l'acidité

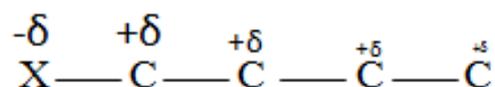
Le chlore est un attracteur par effet inductif

Le groupement  $-CH_3$  (alkyle en général) est un donneur par effet inductif

Le groupement  $-NO_2$  est un attracteur par effet inductif (très fort)

Le H est classé comme un groupement neutre, c'est-à-dire ni donneur ni attracteur.

Généralement, dans un composé chimique, l'effet inductif se transmet le long des liaisons  $\sigma$ . On considère généralement que l'effet inductif, dû à un élément très électronégatif (ou électropositif), devient négligeable, voire inexistant, après une suite de trois liaisons  $\sigma$ . Cet effet inductif peut être dû par un atome ou par un groupement d'atomes. Les liaisons  $\pi$  (double ou triple) sont riches en électrons et transmettent mieux l'effet inductif d'un atome ou d'un groupe d'atomes.



### Exemple

Voici quelques groupements donneurs et attracteurs par effet inductif classés dans l'ordre décroissant :

Donneur inductif (+I)	$-\text{K} > -\text{Na} > -\text{Li} > -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CHR}_2 > -\text{CR}_3 > -\text{COO}^-$
Attracteur inductif (-I)	$-\text{NH}_3^+ > -\text{NO}_2 > -\text{CH}_2\text{X} > -\text{CN} > -\text{COOH} > -\text{COOR}$

R = Alkyl = chaîne de carbones

X = halogène avec  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

### 3- Effet mésomère

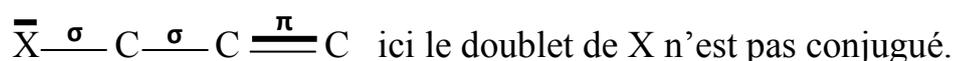
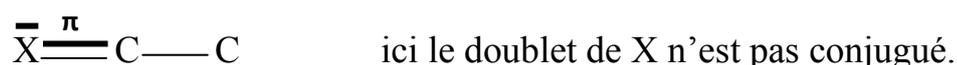
L'effet mésomère est un effet électronique important dans la réactivité des molécules comportant des liaisons  $\pi$  et des doublets non liants et correspondant à leur déplacement le long de la molécule.

On parle ici de conjugaison des électrons entre plusieurs atomes. Cette délocalisation des électrons donne une grande stabilité à la molécule.

Effet mésomère  $\ggggg$  effet inductif

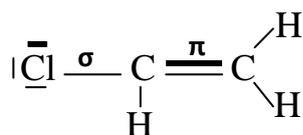
Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement. Les groupements donneurs (noté +M) sont OH, NH<sub>2</sub>, les halogènes, ...etc. Un donneur par effet mésomère doit posséder un doublet conjugué. Celui-ci est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ .

### Exemple



### Remarque

Si un atome répond à la condition de conjugaison et possède plusieurs doublets, il y a juste un seul doublet qui est conjugué et les autres doublets restent libres.

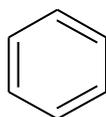
**Exemple**

ici le chlore possède un doublet conjugué et deux doublets libres

Les attracteur par effet mésomère sont des groupements qui possèdent un hétéroatome très électronégatif lié à un carbone et possèdent une conjugaison

**4- Mésonérie et formes limites**

Soit la molécule du benzène



On s'attend à trouver deux types de liaisons de longueurs de liaison différentes

Liaison	Longueur ( en pm)
C—C	154
C=C	134

1 pm =  $10^{-12}$  m ( picomètre)

Mais expérimentalement, on trouve que toutes les longueurs de liaison du benzène sont identiques et leur valeur est moyenne entre ces deux valeurs (C-C = 140 pm)

Le modèle de Lewis ne permet pas d'expliquer ce phénomène !!

Ce modèle classique doit donc être complété par l'introduction d'un nouveau concept appelé « la délocalisation électronique ».

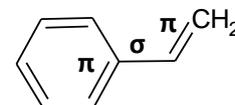
En effet, dans certaines molécules il existe des électrons qui ne restent pas figés au niveau de certaines liaisons ou de certains atomes, mais au contraire ils sont partagés ou conjugués entre plusieurs atomes de la molécule. Cette délocalisation électronique a des conséquences très importantes sur la géométrie, la stabilité et la réactivité

Lors du déplacement des électrons conjugués dans la molécule, celle-ci passe par plusieurs formes appelées « **formes limites** ou **formes mésomères** ».

Plus une molécule présente de formes limites, plus elle est stable.

Dans les systèmes conjugués, on parle de mésomérie lorsque dans une structure de Lewis, on a l'un des cas suivants :

- 1) Une alternance liaison  $\pi$  - liaison simple  $\sigma$  - liaison  $\pi$

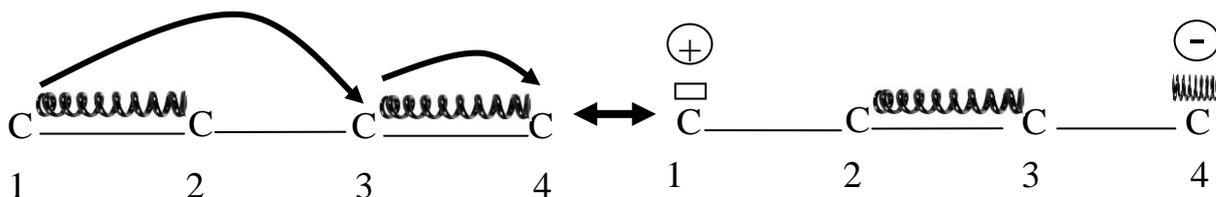


Ici la forme limite s'écrit :



L'électron (de la liaison  $\pi$ ) du carbone 1 se déplace vers le carbone 3. On ne peut pas s'arrêter à la première flèche car le carbone 3 va avoir 5 liaisons et de ce fait on doit casser une liaison de ce carbone et bien sûr on choisira une liaison  $\pi$  qui est plus faible. D'où la présence de deux flèches.

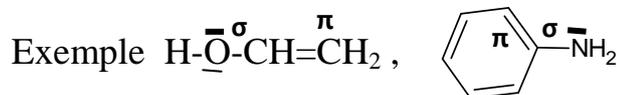
On peut schématiser ce déplacement par :



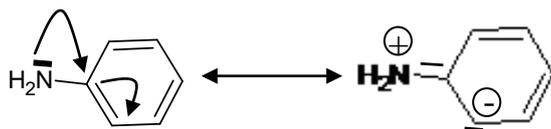
L'électron  $\pi$  du  $\text{C}_1$  sera donné au  $\text{C}_3$  et le  $\text{C}_3$  donnera à son tour son électron  $\pi$  au  $\text{C}_4$  pour éviter au carbone  $\text{C}_3$  d'avoir 5 liaisons. Donc le  $\text{C}_1$  a perdu un électron  $\pi$  (chargé +) et le  $\text{C}_4$  a gagné un électron  $\pi$  (chargé -)

On voit que ce schéma montre que la liaison  $\pi$  existe entre tous les carbones de cette molécule. Donc elle est délocalisée ou conjuguée entre ces carbones.

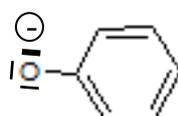
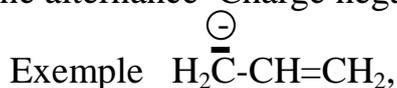
- 2) Une alternance doublet - liaison simple  $\sigma$  - liaison  $\pi$



Ici la forme limite s'écrit :

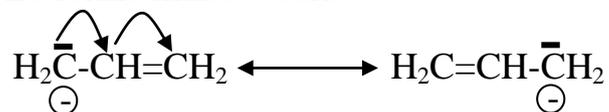


- 3) Une alternance Charge négative ( $\ominus$ ) - liaison simple  $\sigma$  - liaison  $\pi$



Ici la charge moins est toujours accompagnée par la formation d'un doublet sur l'ion chargé moins. Donc la charge moins se comporte comme un doublet.

La forme limite s'écrit :



4) Une alternance liaison  $\pi$  - liaison simple  $\sigma$  - case vide ( $\equiv$ )

**Exemple**



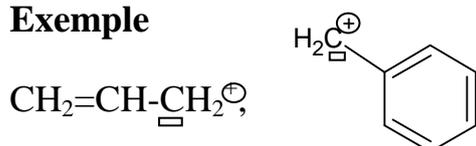
La forme limite s'écrit :



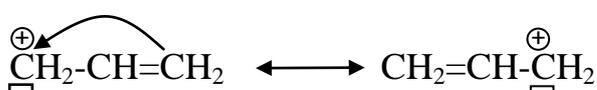
La formation d'une charge plus est toujours accompagnée par la formation d'une case vide sur l'ion chargé plus.

5) Une alternance liaison  $\pi$  - liaison simple  $\sigma$  - charge positive ( $\oplus$ )

**Exemple**

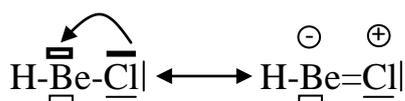


La forme limite s'écrit :

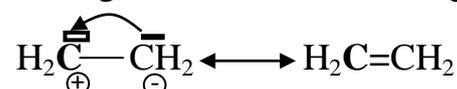


6) Une alternance case vide - liaison  $\sigma$  - doublet

**Exemple**

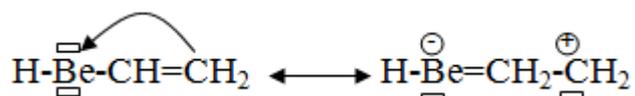


On peut imaginer le contraire : charge positive - liaison  $\sigma$  - charge négative



**Attention!**

Dans toutes les formes limites, vérifiez toujours que la charge totale de la molécule ou l'ion est conservée.

**Exemple**

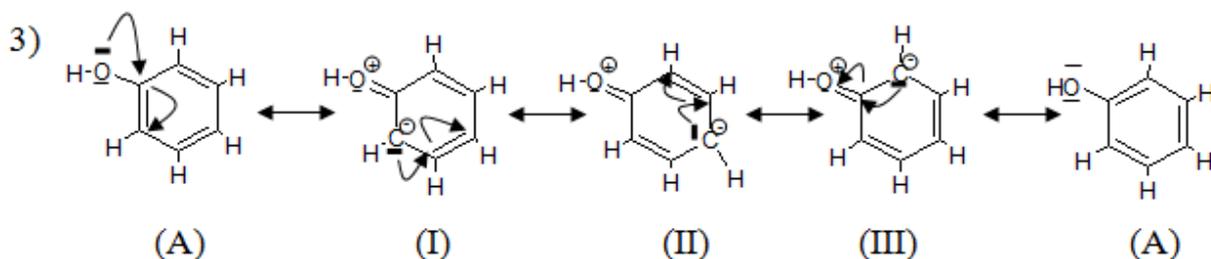
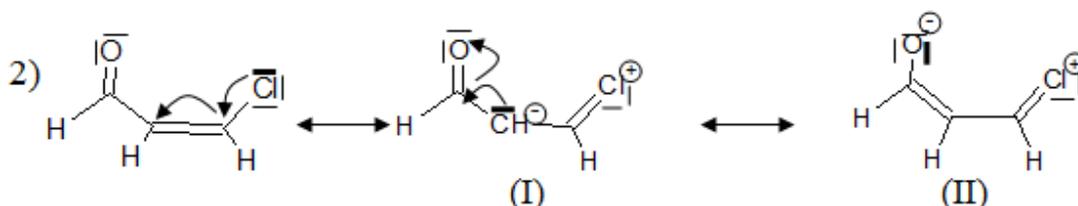
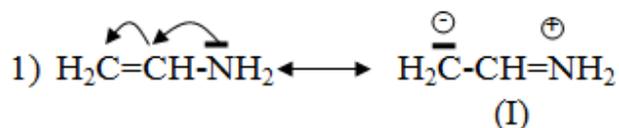
Ici la charge de la molécule de départ est neutre. Ceci est conservé dans la forme limite (la somme des charges est nulle)

**Remarque**

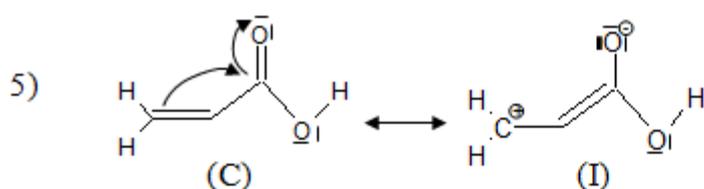
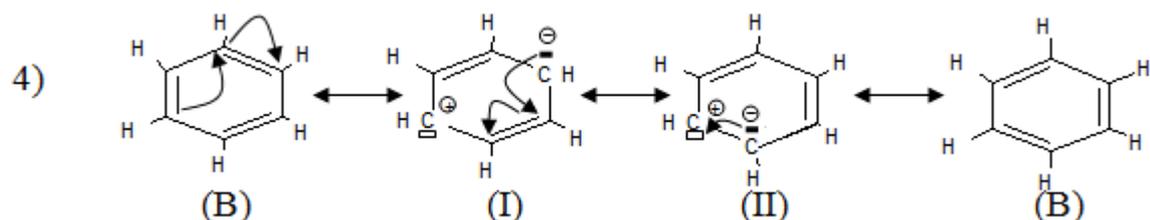
Dans le compte des formes limites, la molécule de départ n'est pas comptabilisée comme forme limite.

**Applications**

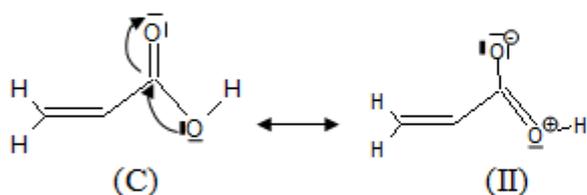
Donner les formes limites des molécules suivantes :



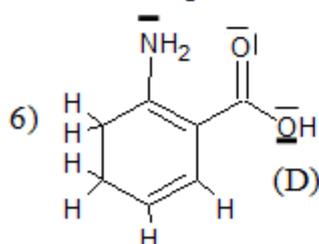
Dans cette molécule (A) on possède un doublet conjugué, on commencera donc la conjugaison par ce doublet donneur par effet mésomère. Cette molécule possède 3 formes limites, la première molécule et la dernière (notée (A)) sont identiques.



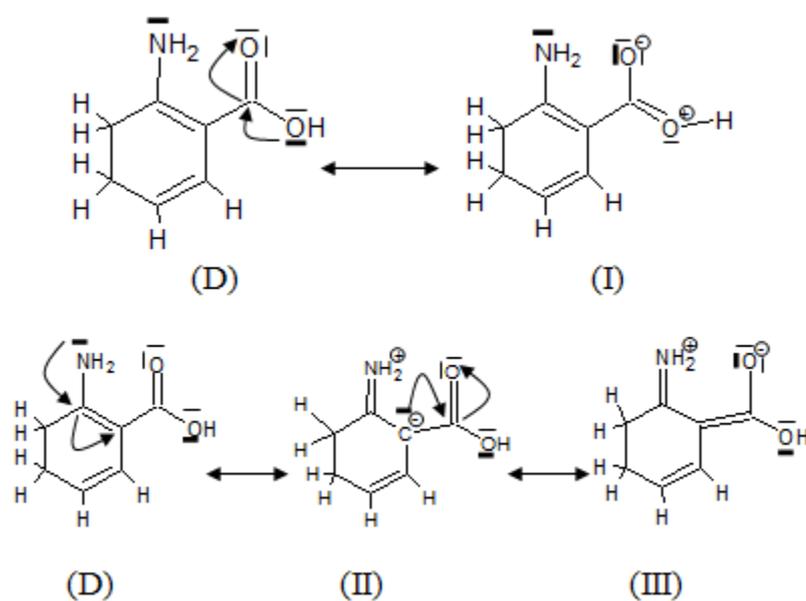
On peut aussi avoir une autre forme limite juste dans la fonction acide COOH en fixant la double liaison C=C.



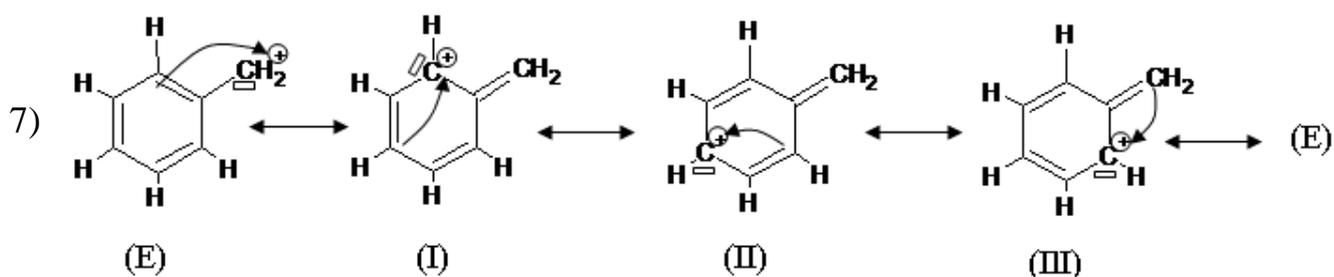
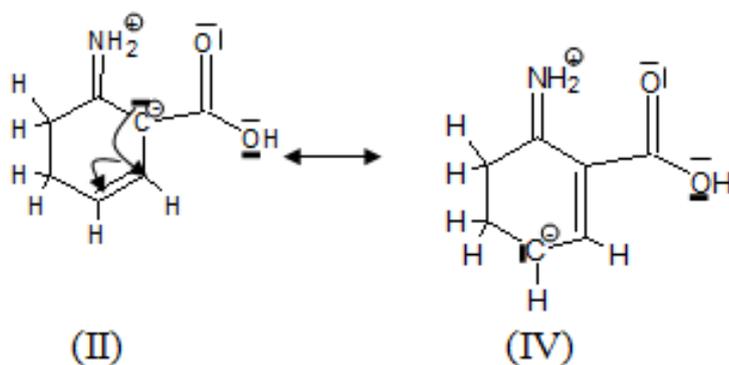
Cette molécule possède deux formes limites.

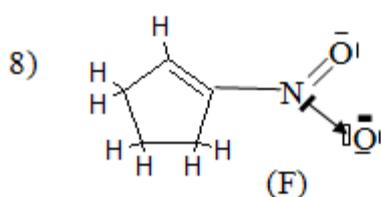
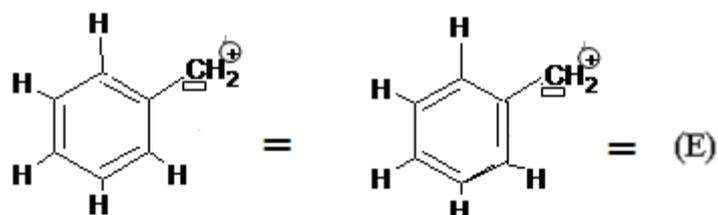


Cette molécule (D) possède deux doublets conjugués. On fixe au choix un premier doublet et on fait les formes limites de deuxième puis on revient au deuxième doublet et on fait ses formes limites en fixant le premier doublet.

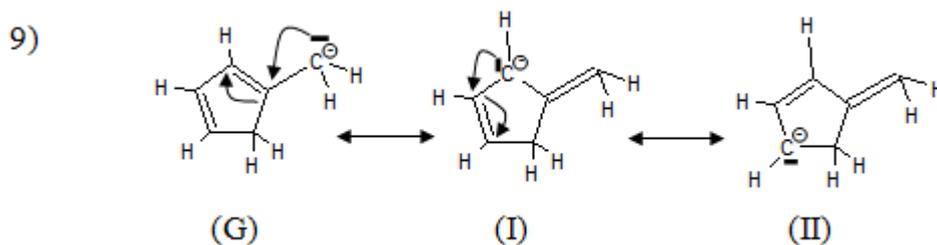
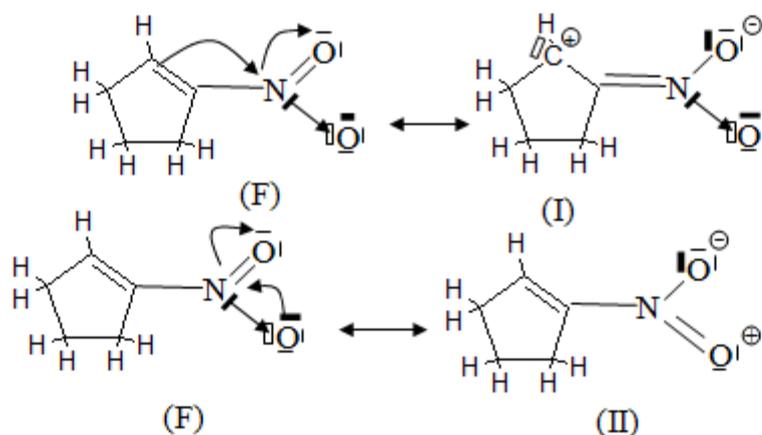


Ici le  $\bar{C}O$  a deux possibilité pour la suite de son chemin : soit vers la fonction COOH ou vers le cycle. On considère les deux.



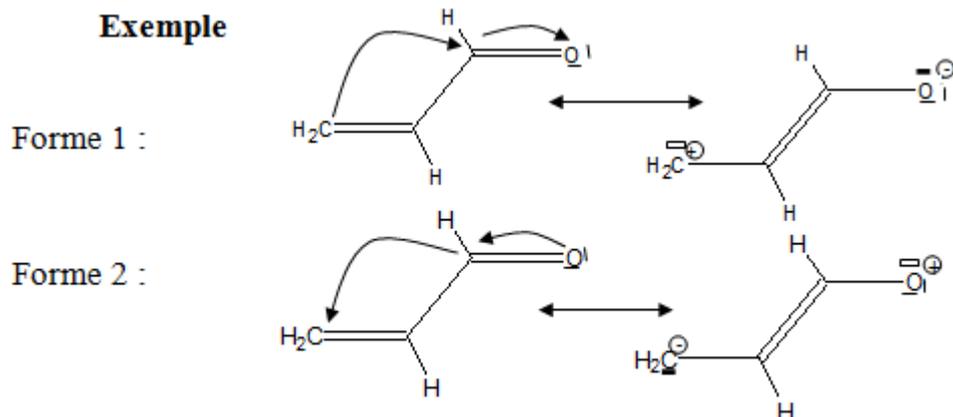
**Attention !**

Ici on fixe le groupement  $\text{NO}_2$  et on fait la conjugaison avec la liaison  $\text{C}=\text{C}$  du cycle puis on fixe la liaison  $\text{C}=\text{C}$  et on fait la conjugaison dans le  $\text{NO}_2$ .

**Conseils !**

- Si on a une molécule qui possède un doublet conjugué, il est préférable de commencer les formes limites en faisant descendre ce doublet en premier et poursuivre la conjugaison.

- Dans le cas d'une alternance liaison  $\pi$  – liaison  $\sigma$  – liaison  $\pi$  et si on a un hétéroatome dans l'une des liaisons  $\pi$ , on choisira le sens de déplacement des flèches qui donnera une charge négative à l'atome le plus électronégatif.



On choisira dans ce cas la forme 1 car le « O » préfère être chargé négatif que d'être chargé positif comme dans la forme 2. Tout simplement parce qu'il est plus électronégatif que le « C », donc c'est à lui de porter la charge moins!

### Remarque

- L'effet mésomère est très important devant l'effet inductif.

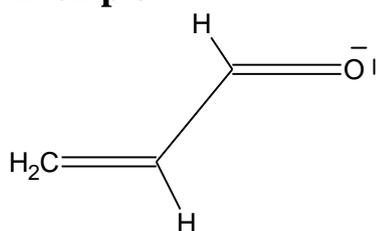
Effet mésomère >>>>> effet inductif

- Le groupement « H » est ni donneur ni attracteur, donc sans effet.
- Plus le nombre de formes limites d'une molécule est grand plus elle est stable.

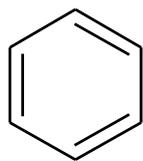
## 5- Electrons délocalisés

Dans une entité conjuguée, les électrons délocalisés sont ceux des doublets conjugués et des liaisons  $\pi$  conjuguées.

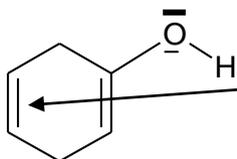
### Exemple



On a ici deux liaisons  $\pi$  conjuguées.  
donc 4 électrons délocalisés

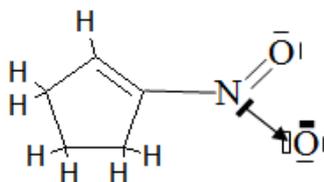


On a ici trois liaisons  $\pi$  conjuguées.  
donc 6 électrons délocalisés

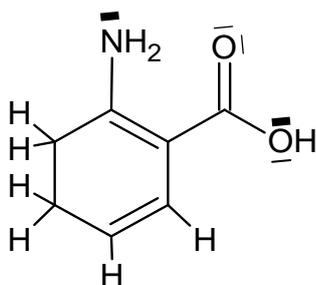


On a ici une liaison  $\pi$  conjuguée et un doublet conjugué (en gras). Donc 4 électrons délocalisés.

L'autre liaison  $\pi$  n'est pas conjuguée.



On a ici deux liaisons  $\pi$  conjuguées et un doublet conjugué (en gras). Donc 6 électrons délocalisés.

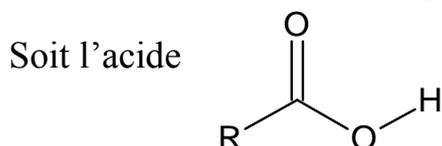


On a ici trois liaisons  $\pi$  conjuguées et deux doublets conjugués (en gras). Donc 10 électrons délocalisés.

## 6- Application des effets électroniques

### a) L'acidité

Une molécule est dite acide si elle libère facilement des protons  $H^+$  (car H se lie à un atome très électronégatif).



R est un groupement qui influe sur l'acidité avec R différent de H.

Si le R est un donneur d'électron, il aura tendance à renforcer la densité électronique de l'oxygène du groupement O—H et ainsi la liaison O-H devient plus difficile à casser et donc l'acidité va diminuer.

Par contre si le R est un attracteur d'électrons alors sa présence va appauvrir l'oxygène de ses électrons et qui à son tour attirera d'avantage l'électron du H de la liaison O-H pour combler ce manque en électrons et ainsi cette liaison va être très facile à casser et le composé sera donc plus acide.

Si l'acidité augmente alors la constante d'acidité  $K_a$  va augmenter à son tour, par contre le  $pK_a$  diminuera car  $pK_a = -\log K_a$  (la diminution est due à la présence du signe moins)

### Astuce !

Pour se rappeler : **Donneur Diminue l'acidité et **Attacteur Augmente l'acidité.****

Pour la basicité, logiquement c'est le contraire.

### Comment connaitre si un groupement est donneur ou attracteur ?

Pour cela on applique le test de donneur. Un groupement est considéré donneur si :

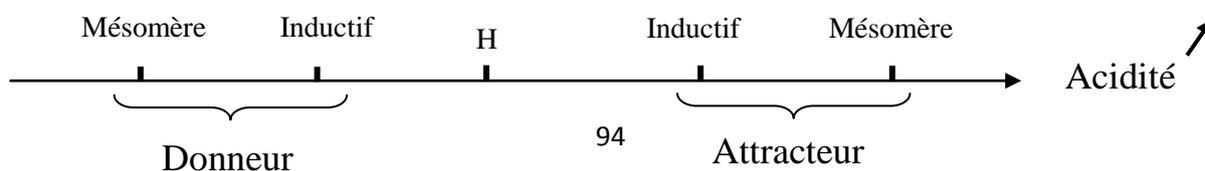
- 1) C'est un alkyl (une chaîne de C) : dans ce cas c'est un donneur par effet inductif
- 2) Il possède un doublet conjugué : Dans ce cas c'est un donneur par effet mésomère.

### Conséquences

Si le doublet est libre l'atome devient attracteur par effet inductif (le plus électronégatif attire les électrons vers lui)

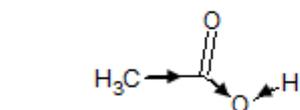
Comme l'effet mésomère est très important devant l'effet inductif, alors le donneur par effet mésomère a toujours plus d'effet sur l'acidité et donnera le moins acide. Par contre l'attracteur par effet mésomère donnera la molécule la plus acide.

On peut classer tous les effets dans le schéma suivant :



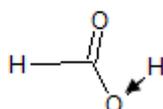
## Application

- a. Attribuer pour chaque acide sa valeur de pKa parmi ses valeurs : 2.8, 3.8 et 4.7



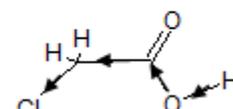
Effet donneur +I du CH<sub>3</sub>

pKa = 4.7  
le moins acide



pas d'effet du H

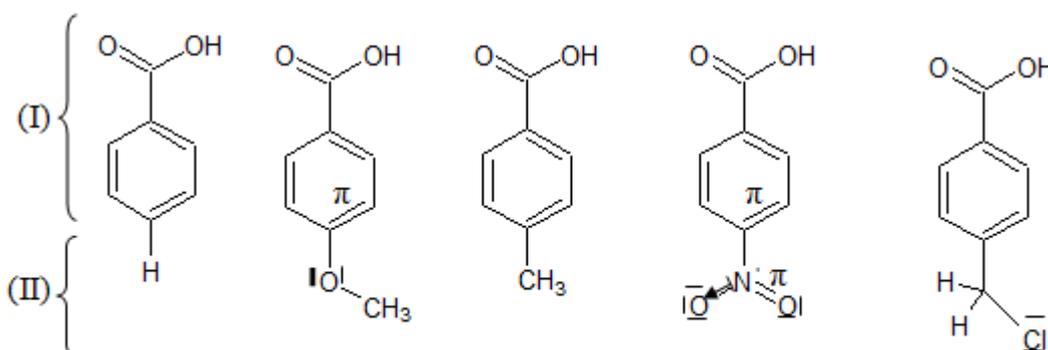
pKa = 3.8



Effet Attracteur -I  
du Cl

pKa = 2.8  
le plus acide

- b. Comparant l'acidité des acides carboxyliques suivants :



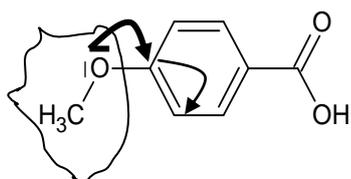
La partie (I) (cycle + fonction acide) est commune dans ces acides. On doit comparer la partie (II) qui correspond à différents groupements.

Le H est un groupement sans effet sur l'acidité.

En faisant le test donneur pour les 4 groupements, on constate :

-CH<sub>3</sub> : donneur par effet inductif car c'est un alkyl

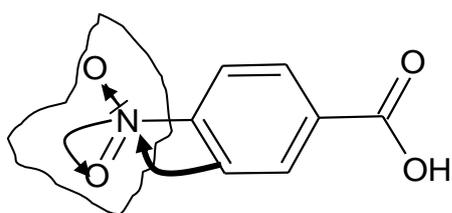
- $\bar{O}$ -CH<sub>3</sub> : donneur par effet mésomère car le doublet se conjugue avec le cycle



On remarque que les flèches sortent du groupement vers le cycle, cela veut dire que ce groupement est donneur. La présence de la conjugaison permet de dire que ce groupement est donneur par effet mésomère.

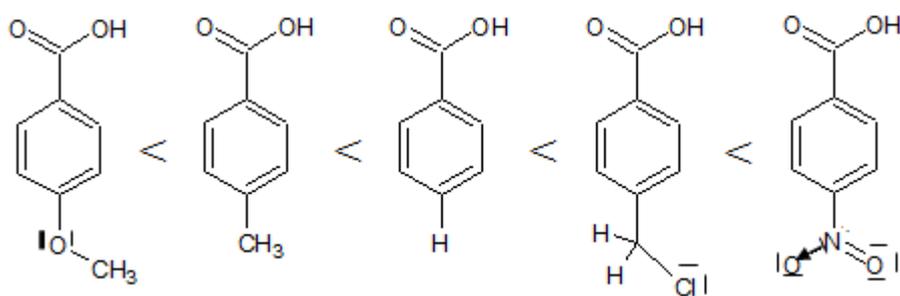
Le groupement  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  n'est pas un donneur car il n'est ni alkyl (car il contient le chlore) et ne possède pas de doublet conjugué, donc il s'agit bien d'un groupement attracteur par effet inductif. Attracteur ! Car le Cl est très électronégatif donc attire

Pour le groupement  $-\text{NO}_2$  ce n'est pas un alkyl et ne possède pas de doublet conjugué (attention ! ici le doublet du N est engagé dans une liaison dative et il devient une liaison  $\sigma$ ), donc il est attracteur mais par quel effet ?



La présence de la conjugaison montre l'effet mésomère et le fait que les flèches viennent du cycle vers ce groupement ça veut dire qu'il est attracteur. Donc ce groupement est attracteur par effet mésomère.

On peut établir le classement suivant :

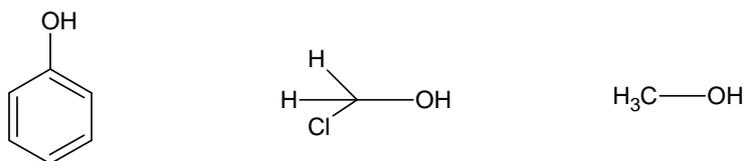


### Remarque

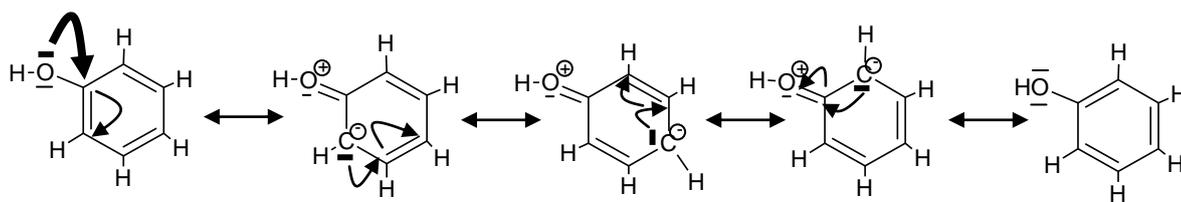
Le même raisonnement s'applique pour comparer l'acidité des alcools (on remplace ici la fonction  $\text{COOH}$  par la fonction  $\text{OH}$ )

### Exemple

Comparer l'acidité des molécules suivantes :  $\text{Ph-OH}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$

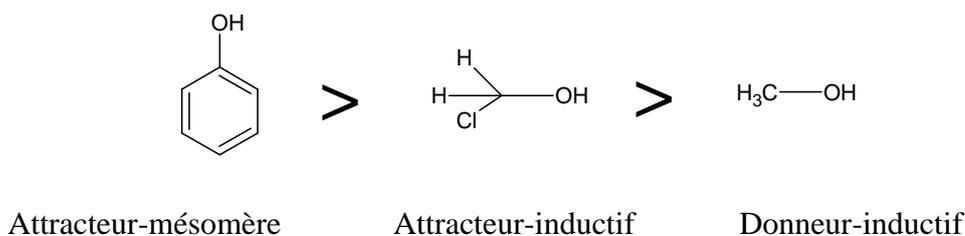


Pour le phénol on peut écrire les formes limites suivantes :



Cette délocalisation fait apparaître sur l'oxygène une charge positive qui le pousse à libérer facilement son H pour récupérer le déficit en électrons. Donc c'est la molécule la plus acide du fait qu'il y a mésomérie ou conjugaison et aussi le cycle du benzène joue le rôle d'attracteur par effet mésomère ( la flèche se dirige du OH vers le cycle du benzène, donc celui-ci est attracteur).

Dans la molécule  $\text{CH}_3\text{OH}$ , le  $-\text{CH}_3$  est un alkyl, donc il est donneur par effet inductif. Par contre dans la molécule  $\text{ClCH}_2\text{OH}$ , la présence du chlore confère au groupement  $-\text{ClCH}_2$  un caractère attracteur par effet inductif. Ainsi on obtient le classement d'acidité suivant :



### b) La Basicité

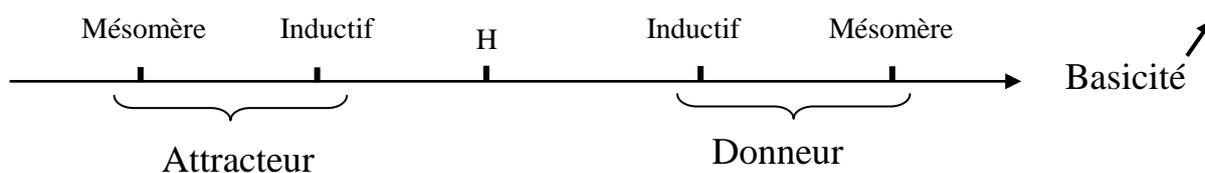
Une base est une molécule qui peut fixer un proton par la présence d'un doublet sur l'azote. Donc elle est due à la présence de la fonction amine dans la molécule.

La fonction amine est considérée comme une base faible comparée à la base  $\text{NaOH}$  qui est une base forte ( dissociation totale dans l'eau).

La force de cette base amine dépend de la nature de ce doublet.

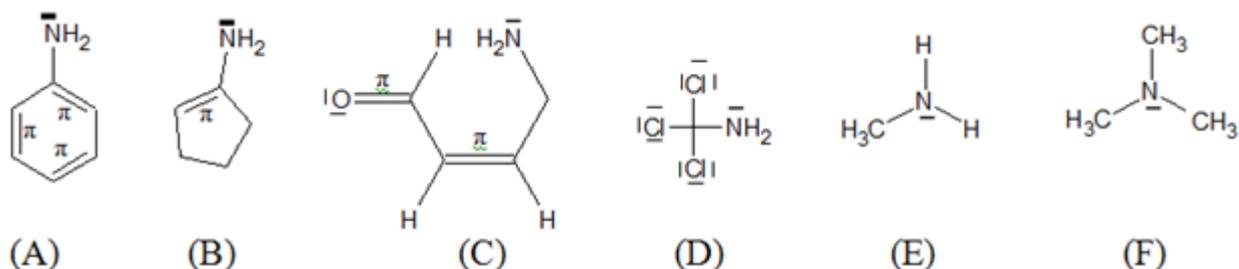
- Si le doublet du N est libre la base sera relativement plus forte.
- Si le doublet du N est conjugué la base sera relativement plus faible.

Comme la base est le contraire de l'acide, donc on fait un raisonnement inverse ici



## Application

1) Comparer la basicité des molécules suivantes :



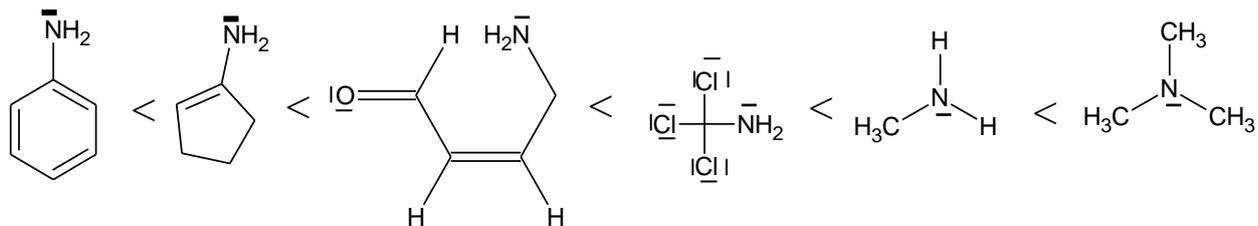
Les molécules (A) et (B) possèdent les doublets du N conjugués. Le cycle dans ces molécule ici joue le rôle d'attracteur par effet mésomère et donc (A) et (B) sont les molécules les moins basiques. Plus le nombre de formes limites est grand plus le doublet sur le N est moins disponible donc attire moins le proton et la molécule devient moins basique. Ainsi on peut dire que la molécule (A) est moins basique que la molécule (B).

Pour les molécules qui restent, on remarque que le doublet est libre, donc ces molécules sont plus basiques que les deux premières (A) et (B).

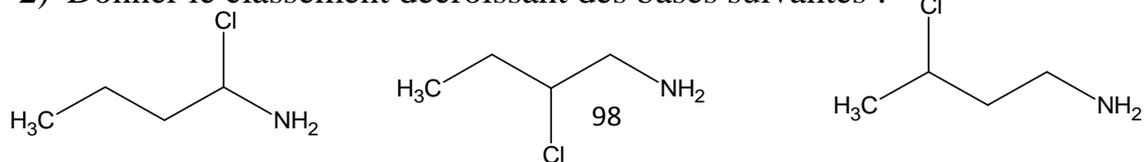
Pour les molécules (C) et (D), les groupements qui se lient à l'azote sont des attracteurs. (ce ne sont pas des alkyls et ne possèdent pas de doublet conjugué). Dans la molécule (C) le groupement présente une conjugaison et de ce fait c'est un attracteur par effet mésomère (liaison  $\pi$  – liaison  $\sigma$  – liaison  $\pi$ ) . Par contre dans la molécule (D) le groupement est un attracteur par effet inductif.

Pour les molécules (E) et (F), la présence des groupements alkyls ( $-\text{CH}_3$ ) montre l'effet donneur inductif de ces groupements. Plus le nombre de groupement  $-\text{CH}_3$  est grand plus l'effet donneur inductif est important. C'est les molécules les plus basiques.

Ainsi on obtient le classement croissant de la basicité suivant :

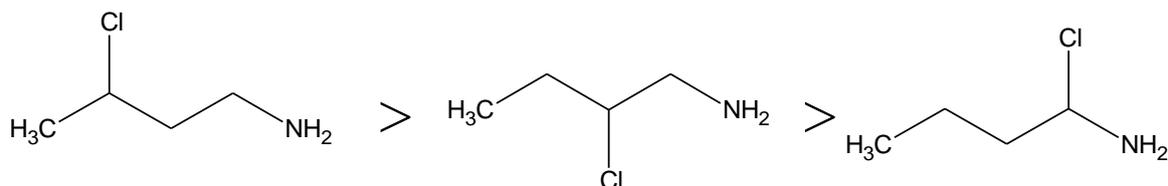


2) Donner le classement décroissant des bases suivantes :



Dans ces molécules il y a la présence du chlore qui joue le rôle d'attracteur par effet inductif car il est plus électronégatif que le carbone et il n'y a pas de liaisons  $\pi$  qui se conjuguent avec lui dans ces molécules. Donc le chlore diminue par son effet la basicité.

Plus le chlore est proche de l'amine plus son effet est important. Ainsi on trouve le classement décroissant de la basicité suivant :



## **Chapitre VI**

# **Nomenclature**

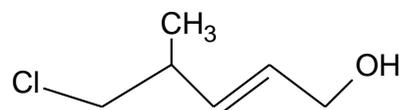
## 1- Structure générale du nom d'une molécule

Le nom attribué à une molécule est composé de 4 parties

Les fonctions secondaires, les alkyles, les halogènes  <i>classés par ordre alphabétique</i>	La chaîne ou le cycle de carbone le plus long qui contient la fonction principale	Double liaison <b>ène</b> et triple liaison <b>yne</b>	La fonction principale
--	---	--	------------------------

Exemple

5-chloro-4-methyl pent 2-èn 1-ol



## 2- Les alcanes

Les alcanes (de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ ) sont des hydrocarbures saturés. Les noms des 12 premiers alcanes linéaires sont donnés dans le tableau 1

**Tableau 1** : Noms de quelques alcanes

Alcane	Méthane	Ethane	Propane	Butane	Pentane	Hexane
n	1	2	3	4	5	6

Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undécane	Dodécane
7	8	9	10	11	12

**Astuce !!**

Voici une phrase qui permet d'apprendre les noms des alcanes dans l'ordre

**Mon étudiant parle beaucoup pendant l'examen d'hépatologie en octobre**

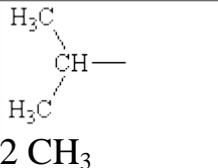
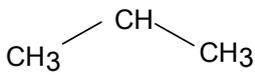
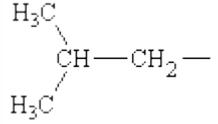
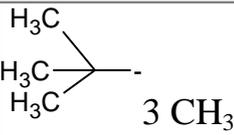
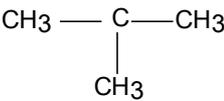
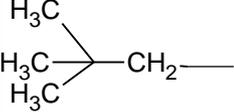
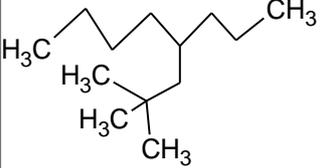
Les groupes **alkyles** résultent de l'enlèvement d'un hydrogène à partir d'un alcane. Ils sont nommés en remplaçant la terminaison **-ane** par **-yle**.

Exemple  $CH_4$  est le méthane,  $-CH_3$  est le méthyle

Les alkyles ramifiés possèdent des préfixes spécifiques selon le nombre de  $\text{CH}_3$  liés au bout de la chaîne ramifiée et l'alkyle représente le nombre total de carbones qui constitue la chaîne.

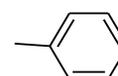
Le nom = préfixe + alkyle

**Tableau 2** : Groupes d'alkyles ramifiés

Structure	Nom courant	Exemple
 2 $\text{CH}_3$	<b>Isopropyle</b> (car il y a 3 carbones en tout)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 
	<b>Isobutyle</b> (car il y a 4 carbones en tout)	4-isopropyl-octane
 3 $\text{CH}_3$	<b>Tertiobutyle</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 
	<b>Néopentyle</b>	 4-néopentyl-octane

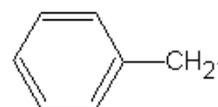
- **Autres groupements usuels**

Le groupement phényle est représenté par : Ph- ou  $-\text{C}_6\text{H}_5$  ou  $-\text{Ø}$  ou



$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  vinyle

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  allyle



benzyle

### 3- Fonctionnes organiques

Les fonctions organiques sont signalées dans la composition du nom d'un dérivé polyfonctionnel d'hydrocarbure soit par un préfixe (au début du nom) soit par un suffixe (à la fin du nom).

- La fonction principale est en suffixe.
- Toutes les autres fonctions sont en préfixe selon une structure bien définie.

La priorité du classement de ces fonctions repose sur le degré d'oxydation du carbone qui porte la fonction et sur la différence d'électronégativité qui varie proportionnellement avec la priorité. Cette différence d'électronégativité est toujours calculée entre le C et les autres atomes.

#### Exemple

Dans la fonction carboxylique  $\text{-COOH}$  ( $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) le carbone fait 3 liaisons avec l'hétéroatome qui est l'oxygène ici (hétéroatome = atome différent du carbone et de l'hydrogène)

Donc son degré est égale à 3 par contre dans la fonction aldéhyde il est égale à 2 car il fait deux liaisons avec l'oxygène ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Dans le cas ou les hétéroatomes sont différents on les classe selon l'électronégativité.

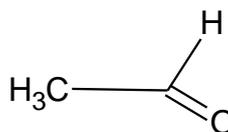
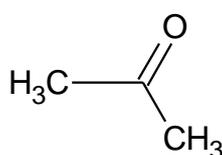
Le classement d'électronégativité est :  $\mathbf{F > O > Cl > N > C > H}$

**Astuce !!!**

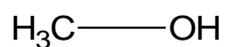
Pour se rappeler de ce classement on apprendra la phrase :

**FOCléN CarboHydrate**

#### Exemple



La fonction aldéhyde est classée avant la fonction cétone car la différence d'électronégativité entre C-H dans l'aldéhyde est supérieure à celle du C-CH<sub>3</sub> qui est quasiment nulle.

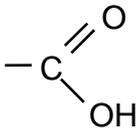
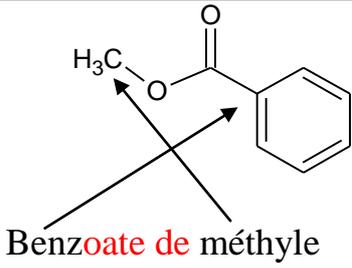
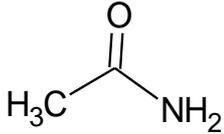


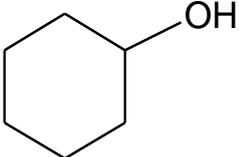
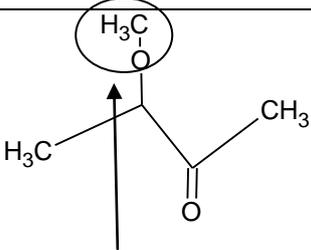
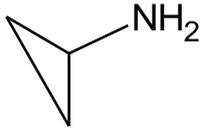
La fonction alcool est classée avant la fonction amine car  $\Delta\chi(\text{C-O}) > \Delta\chi(\text{C-N})$

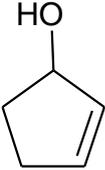
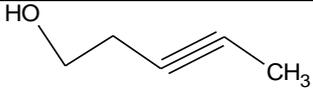
#### 4- Classement des Principales fonctions organiques

Le tableau 3 représente l'ordre de propriété décroissant des différentes fonctions organiques

**Tableau 3:** Ordre de priorité décroissant des fonctions organiques .

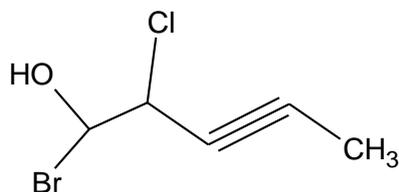
fonction	Formule développée	Prioritaire (en suffixe)	Secondaire (en préfixe)
acide carboxylique R-COOH		Acide .....oïque	n°-carboxy
ester RCOOR'	 Benzoate de méthyle	.....Oate de.....	
amide -CON	 éthanamide	.....amide	

Fonction nitrile <b>-CN</b>	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ Ethan <b>nitrile</b> (ou acétonitrile)	.....nitrile	n°-Cya <b>No</b> ....
Fonction aldéhyde <b>-CHO</b>	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ Éthanal	..... <b>al</b>	n°-Oxo.....
Fonction cé <b>tone</b> <b>-COC</b>	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Propanone	..... <b>one</b>	n°-Oxo.....
Fonction alco <b>ol</b> <b>-OH</b>	 Cyclo <b>h</b> éxanol	... <b>ol</b>	n°-Hydr <b>Oxy</b> .....
Fonction é <b>ther</b> <b>-OR</b>	 3- <b>m</b> éthyloxybutan-2-one	Oxyde de .....et de .	n°-alkyloxy....
Fonction amine <b>-N</b>	 Cyclopropan <b>a</b> mine	... <b>amine</b>	n°-amino.....

Fonction ène $-C=C$	 Cyclopent 2-èn-1-ol	.....n-èn...	Fonction ène $-C=C$
Fonction yne $-C\equiv C$	 Pent-3- <b>yn</b> -1-ol	.....n-yn....	Fonction yne $-C\equiv C$

Dans le cas d'un halogène ( ce n'est pas une fonction) , on l'introduit comme préfixe (halogéno : chloro, bromo, iodo,...) devancé par le numéro du carbone dont il est lié.

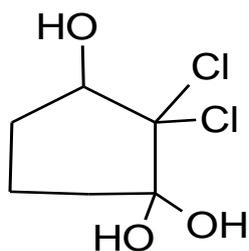
Exemple



1-bromo-2-chloropent-3yn-ol

### Remarque

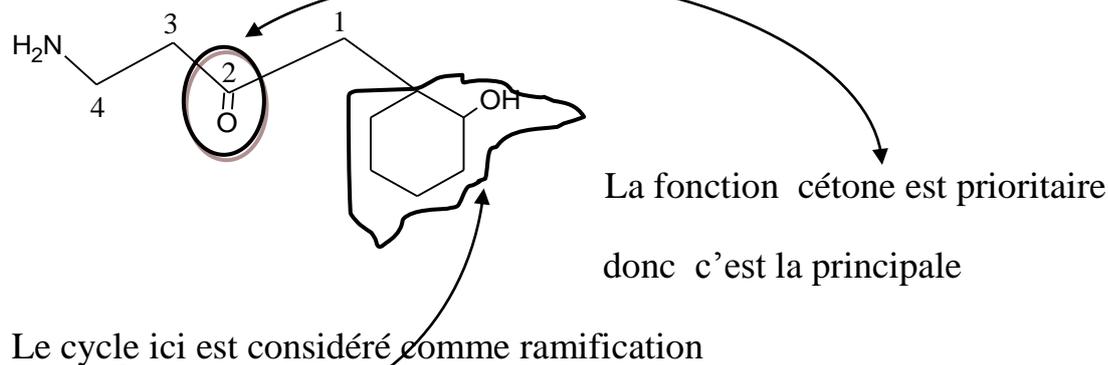
- Si le groupement se répète dans la molécule, on ajoute les préfixes : di(2 fois), tri(3 fois), tétra....



## 2,2-dichlorocyclopent-1,1,3-triol

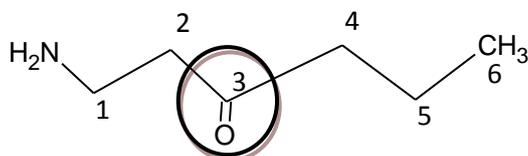
**Quelques Règles générales**

- On cherche la fonction principale

**Exemple****Remarque**

Si la fonction principale est dans le cycle, alors on numérote le cycle et la chaîne externe devient ramification. Par contre si la fonction principale est sur la chaîne, alors le cycle devient ramification. C'est la position de la fonction principale qui décidera qui sera considéré comme principal et qui sera ramification.

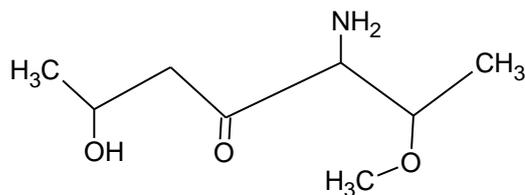
- On numérote la chaîne ou le cycle de carbone le plus longue qui contient la fonction principale de sorte à donner le numéro **le plus petit** à cette fonction.



On choisira 1-aminohex-**3**-one

**Au lieu de 6-aminohex-4-one**

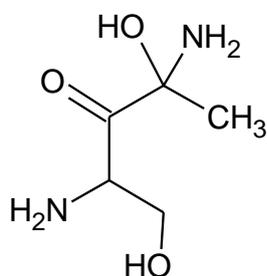
- Si dans les deux sens on a le même numéro pour la fonction principale, on choisira le sens qui contient le maximum de fonctions secondaires



On choisira 3-amino-6-hydroxy-2-methoxyheptan-4-one (  $\leftarrow$  )

Au lieu de 5-amino-2-hydroxy-6-methoxyheptan-4-one (  $\rightarrow$  )

- Si le nombre de fonctions secondaires est le même, on choisira dans ce cas la somme des indices la plus petite.



On choisira 2,4-diamino-1,4-dihydroxypentan-3-one

Au lieu de 2,4-diamino-2,5-dihydroxypentan-3-one

Car la somme d'indices  $(2 + 4 + 1 + 4) < (2 + 4 + 2 + 5)$

- Dans le cas du cycle on ajoute à l'alcane cyclo.



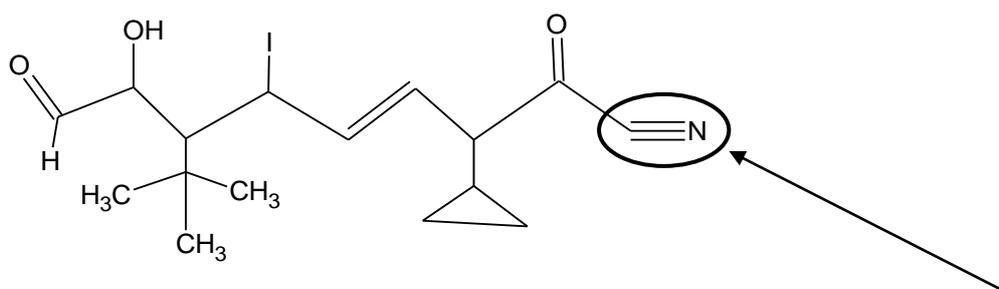
Cyclopropane

cyclohexane

cyclobutane

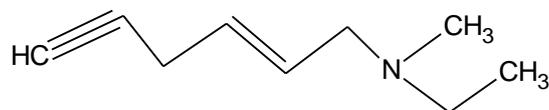
cyclopentane

- Les fonctions secondaires et les alkyles ainsi que les halogènes sont écrits avant la chaîne la plus longue et classés par ordre alphabétique.



7-tbu-8-hydrox-6-iodo-2,9-dioxo-3-cyclopropyl- non-4-èn-1-nitrile

Pour les fonctions ène ( $-C=C$ ) et yne ( $-C\equiv C$ ) on les définit par rapport au plus petit numéro des deux carbones qui la constituent



N-éthyl-N-méthyl hex-2-èn-5-yn-amine

ou

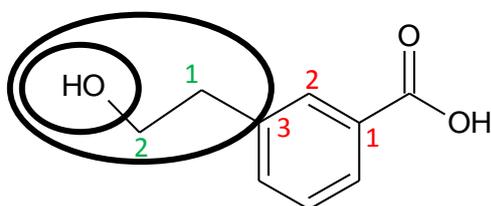
N,N-éthyl-méthyl hex-2-èn-5-yn-amine

### Remarque

Pour la fonction amine on choisit la plus grande chaîne de carbone comme principale et les autres chaînes de carbone sont désignées par la lettre N pour dire quelles sont liées à l'azote.

**Exemple**  $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$  N-méthylpropanamine

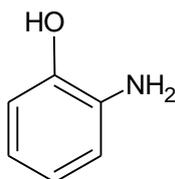
- Dans le cas où nous avons une ramification à l'intérieur d'une autre, on utilise les parenthèses.



l'acide 3-(2-hydroxy-éthyle) benzoïque  
la ramification est sur le carbone n°3 du benzène

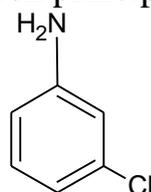
### Remarque

Dans le cas d'un cycle benzénique (ou phényle), et pas n'importe quel cycle, on peut remplacer les indices ou numéros par les notations : ortho, méta et para qui définissent des positions par rapport un groupement de référence (généralement la fonction principale)



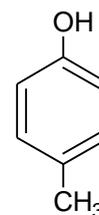
ortho-aminophénol

Ou 2-aminophénol



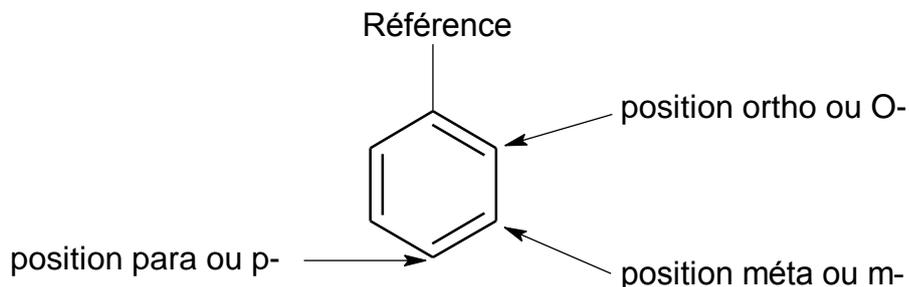
méta-chlorophénylamine

3-chlorophénylamine



para-méthylphénol

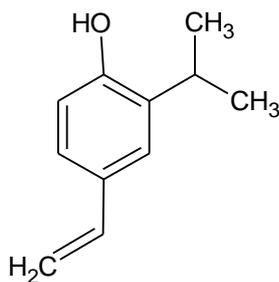
4-méthylphénol



### Astuce !!

Pour se rappeler des noms des positions :

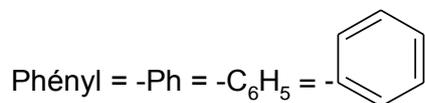
**Para** me rappelle la **parallèle** avec la fonction de référence et **méta** me rappelle le **milieu** car elle est au milieu des positions ortho et para et bien sure l'ortho est la position qui reste.



o-isopropyl-p-vinylphénol

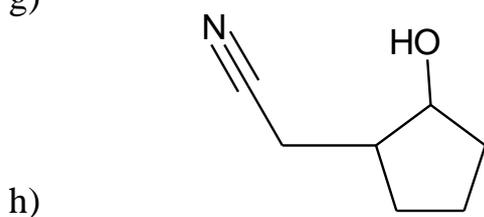
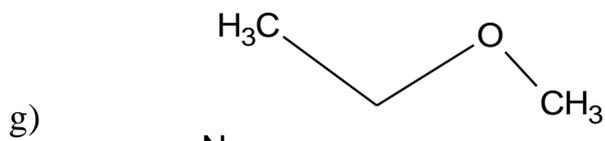
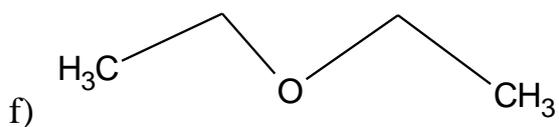
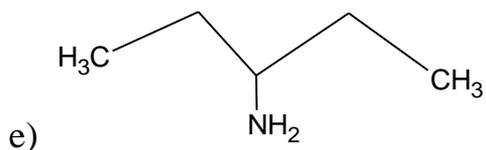
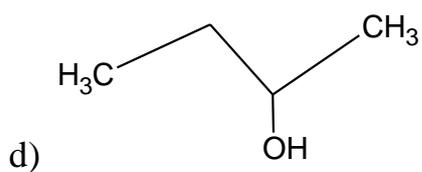
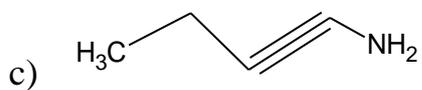
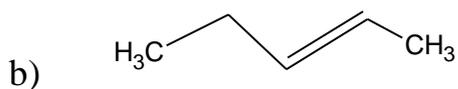
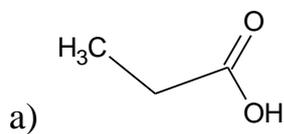
### Quelques abréviations usuelles

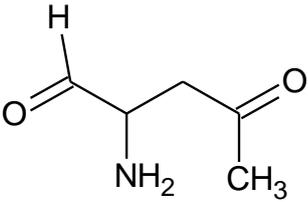
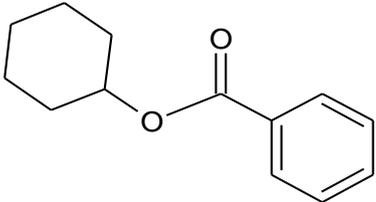
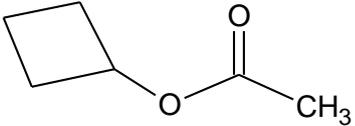
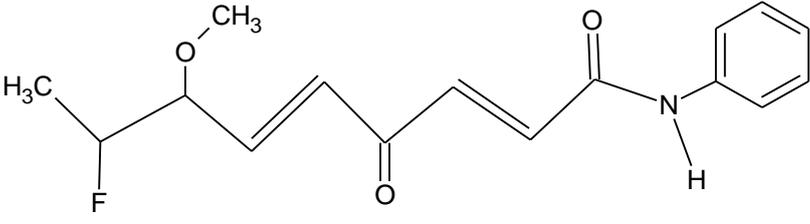
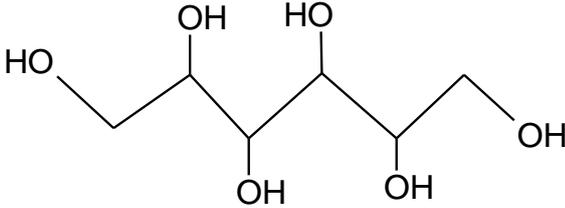
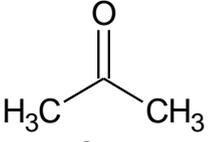
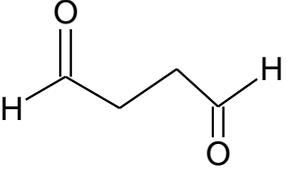
méthyl = Me, éthyl = Et, propyl=Pr, tertiobutyl = tBu, isopropyl= iPr.

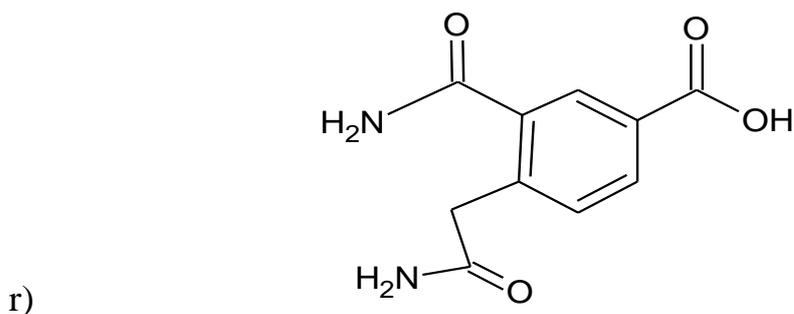
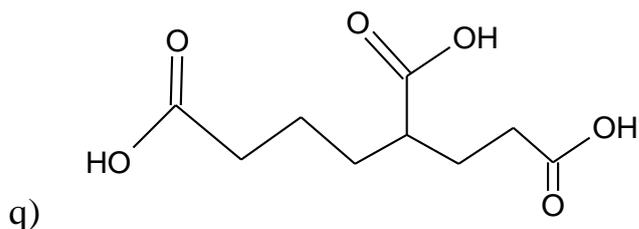


**Applications****Exercices 1**

Nommer les molécules suivantes



- i) 
- j) 
- k) 
- l) 
- m) 
- n) 
- o) 
- p) 



## Exercice 2

Représenter les molécules suivantes :

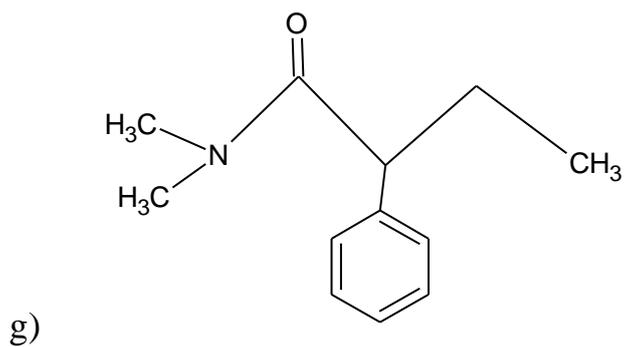
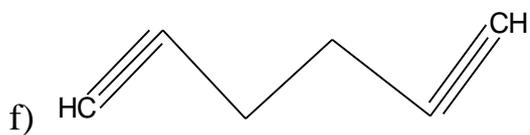
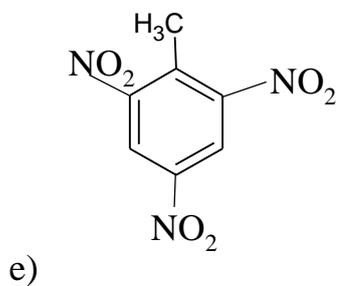
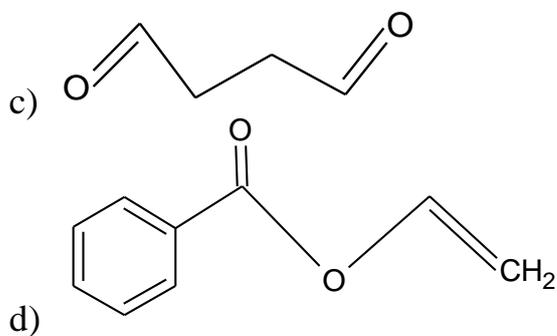
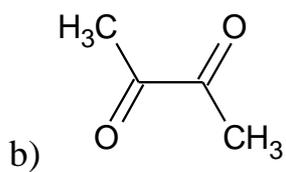
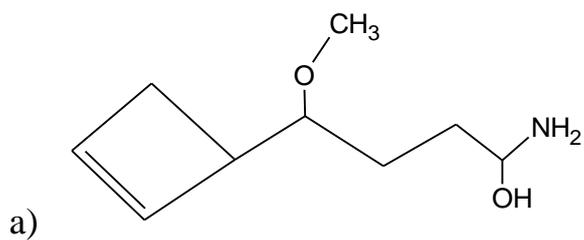
- 1-amino-4-(cyclobut-2-enyl)-4-methoxybutan-1-ol
- Butandione
- Butandial
- Benzoate d'éthényle
- o,o,p-trinitro-méthylbenzène ou o,o,p-trinitrotoluène
- hexa-1,5-diyne
- N,N*-diméthyl-2-phénylbutanamide
- Vinyl benzène ou éthénylbenzène
- 3-(3-méthylbutyl)phénol ou 3-isopentyl phénol
- Cyclohex-3-èn-1-ol ou cyclohex-3-ènol
- acide p-aminobenzoïque ou 4-aminobenzoïque
- 3-(2-hydroxy-cyclopentyl)pentanitrile
- 3-oxo-2-phénylpropanamide

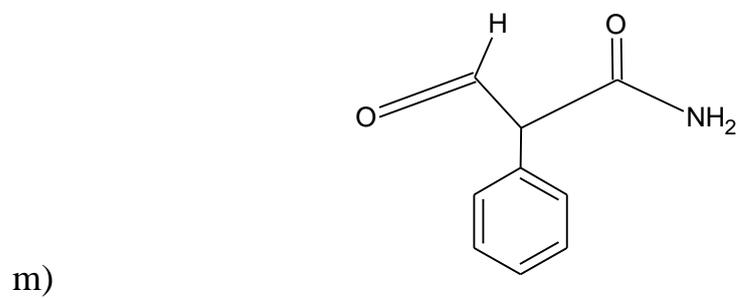
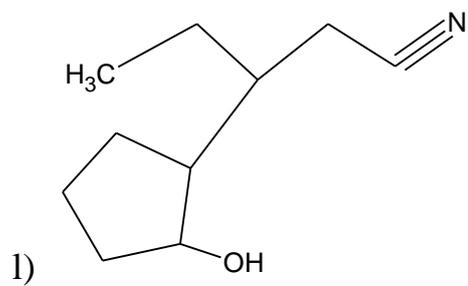
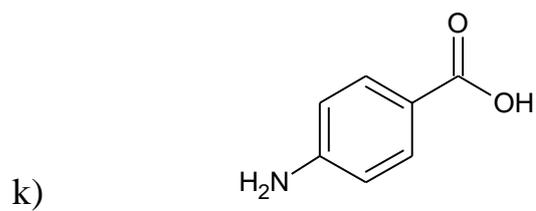
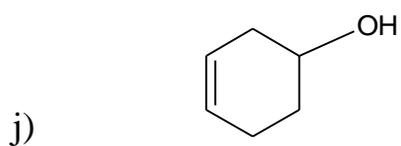
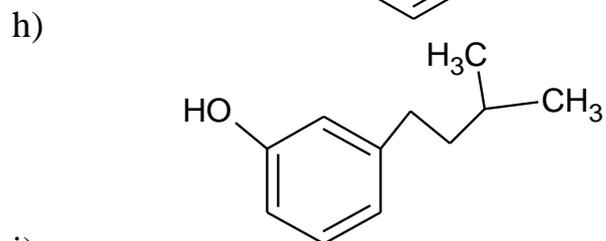
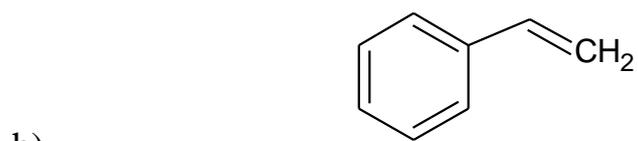
- n) N-benzyl-5-amino-2-éthyl-3-hydroxycyclohexanone
- o) acide acétique ou éthanoïque
- p) 3-(cycloprop-2-en-1-yl)benzaldehyde ou 1-(3-cycloprop-2-en-phényl)méthanal
- q) 1,2-diphenylethan-1,2-dione

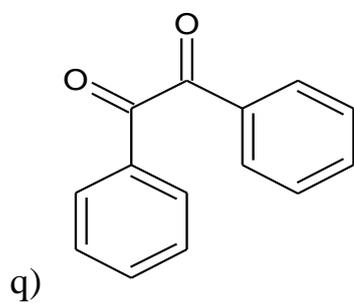
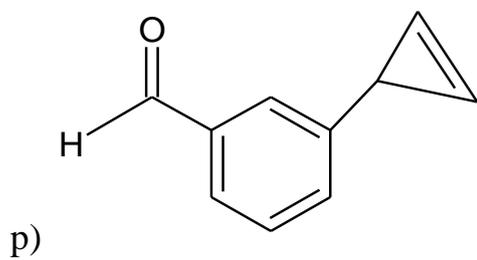
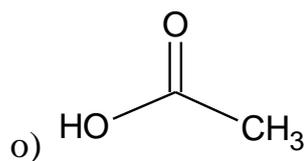
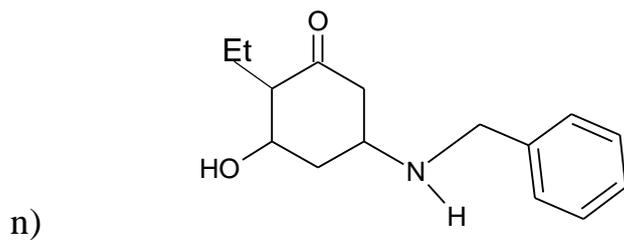
### Solution de l'exercice 1

- a) Acide propanoïque
- b) pent-2-ène
- c) but-1-yn-1-amine ou butynamine
- d) Butan-2-ol
- e) pentan-3-amine
- f) oxyde de diméthyle ou diméthyl éther
- g) Éthyl méthyl éther ou oxyde d'éthyle et de méthyle
- h) 2-(2-hydroxy-cyclopentyl)éthanenitrile
- i) 2-amino-4-oxopentanal
- j) Benzoate de cyclohexyle
- k) éthanoate de cyclobutyle ou acétate de cyclobutyle ou phényloate de cyclohexyle
- l) 8-fluoro-7-méthoxy-4-oxo-*N*-phénylnona-2,5-diènamide
- m) Ethan-1,2-diol ( c'est l'éthylène glycol)
- n) hex-1,2,3,4,5,6-hexaol ( c'est le sorbitol)
- o) Propanone
- p) butandial
- q) 4-carboxyoctoïque
- r) L'acide 4-(2-amino-2-oxo-éthyl)-3-carbamoxylbenzoïque

## Solution de l'exercice 2

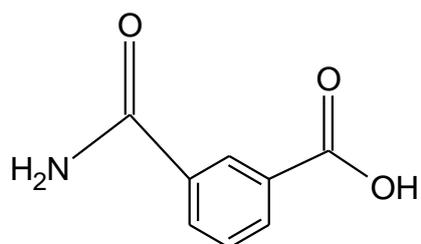






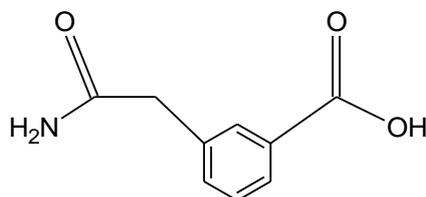
### Remarque

- a) Quand la fonction amide est secondaire on introduit le terme carbamoxy dans le cas d'une chaîne de 1 carbone



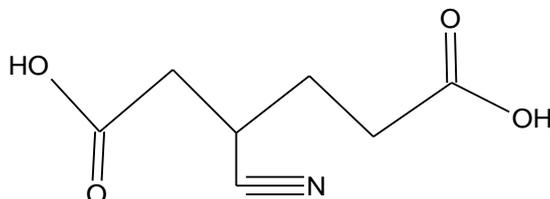
L'acide 3-carbamoxybenzoïque

sinon on sépare la fonction amide en cétone(oxo) et amine (amino)



L'acide 3-(2-amino-2-oxoéthyle)benzoïque

b)



Acide 3-cyano-hex-dioïque

Ici c'est clair que la fonction COOH ne peut être qu'au bout de la chaîne, donc ce n'est pas la peine de préciser les indices 1 et 6

c)

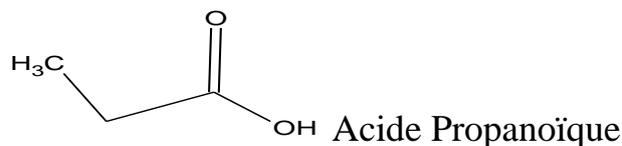


4-cyano**but**anoïque (et non pas 4-cyano**pent**anoïque !!)

Si la fonction nitrile est secondaire (i. e cyano), alors son carbone n'est pas comptabilisé dans la chaîne principale car la fonction cyano comprend C et N à la fois. Par contre, si la fonction nitrile (-C≡N) est principale, alors son carbone est n° 1 dans la chaîne principale. Ceci est valable aussi à la fonction COOH.



Butanenitrile



Acide Propanoïque

# **Chapitre VII**

## **Stéréochimie**

## 1- C'est quoi les isomères ?

Deux molécules sont dites isomères si elles possèdent la même formule brute

### Exemple

Le propanone  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  et le propanal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  sont des isomères car ils possèdent tous les deux la même formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

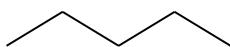
## 2- Les trois 3 types d'isomérisation

### a) Isomérisation plane ou de constitution

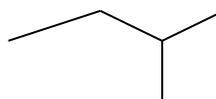
C'est une relation entre deux isomères et elle comporte 3 types

- **Isomérisation de chaîne (ou de squelette)**

#### Exemple



Pentane

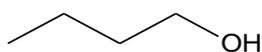


2-méthyl butane

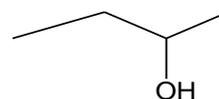
- **Isomérisation de position**

par rapport à la position d'une fonction, d'une insaturation ou d'un groupement)

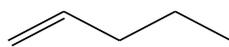
#### Exemple



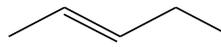
Butan-1-ol



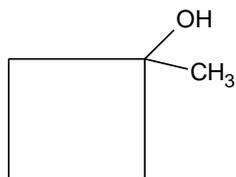
butan-2-ol



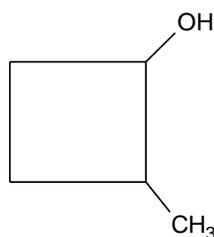
Prop-1-ène



prop-2-ène



1-méthylcyclobutanol



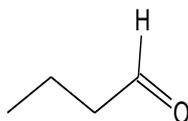
2-méthylcyclobutanol

- **Isomérisation de fonction**

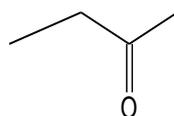
Les fonctions sont différentes

### Exemple

Fonctions aldéhyde et cétone.



butanal

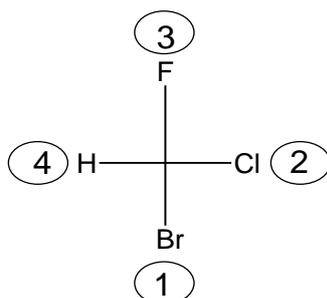


butanone

### b) Isomérisation optique ou stéréoisomérisation optique

(stéréo signifie dans l'espace)

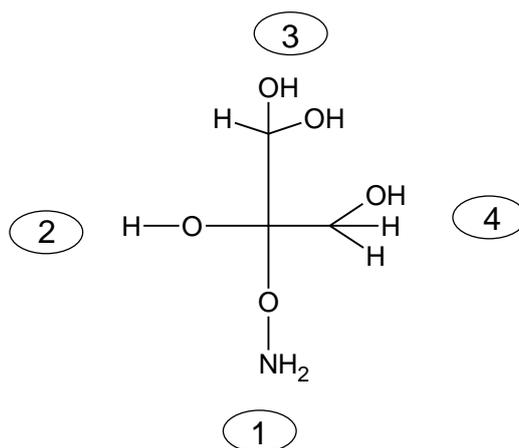
Une molécule qui possède un carbone asymétrique (noté C\*), c-à-dire liée à 4 groupements différents. Le classement de ses groupements liés au carbone repose sur les règles de Cahn, Ingold et Prelog qui reposent le classement des 4 groupements selon Z.



On classe les atomes liés directement au carbone asymétrique (premier rang) selon Z

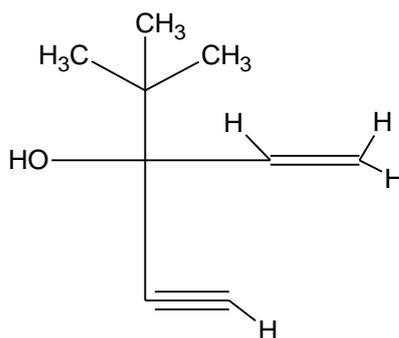
${}_{35}\text{Br} > {}_{17}\text{Cl} > {}_9\text{F} > {}_1\text{H}$  d'où le classement  $1 > 2 > 3 > 4$

Si les atomes liés au carbone sont identiques, on compare leurs constituants (deuxième rang) et on classe selon le plus grand contact en terme de Z. Dans le cas où nous avons le même atome, le plus grand nombre passe en priorité.



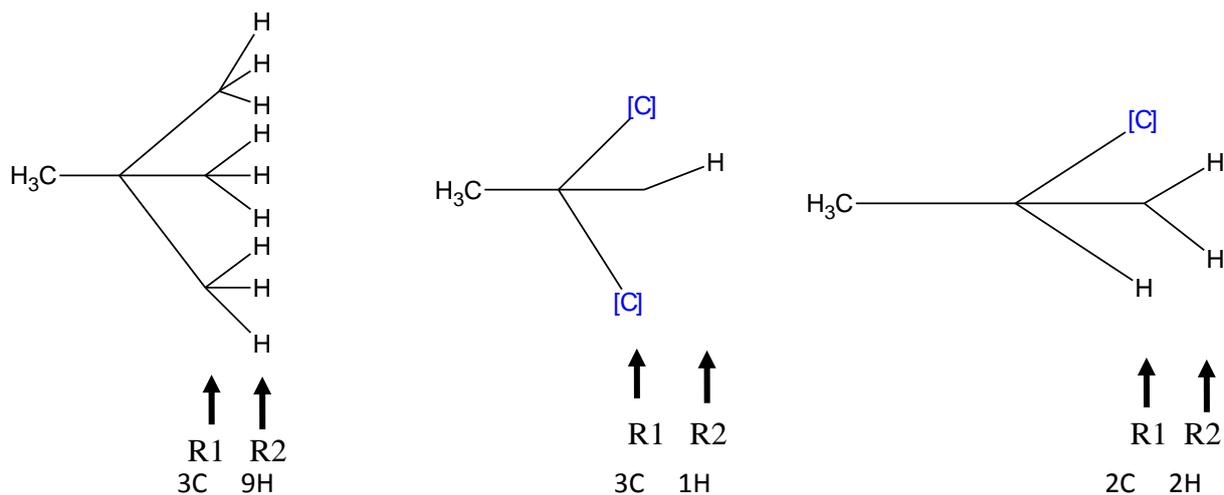
Selon Z : les deux oxygènes sont les premiers à classer et  $\text{O-N} > \text{O-H}$  car selon Z on a  ${}_7\text{N} > {}_1\text{H}$ . Pour les deux carbones on voit clairement qu'ils possèdent tous les deux OH. On les classe selon le nombre de OH

Dans le cas d'une liaison multiple, on ouvre toutes les liaisons  $\pi$  en multipliant le nombre de liaisons avec des atomes fantômes ou fictifs (imaginaires)

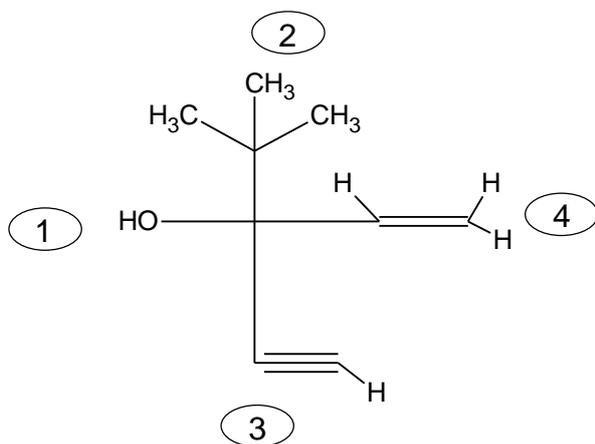


Soit la molécule

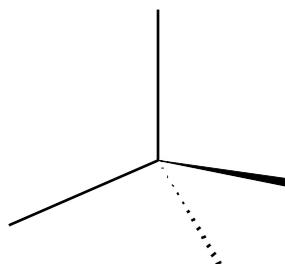
C'est clair que le groupement OH est le premier car  $Z_{\text{O}} > Z_{\text{C}}$



On compare les R1 (rang 1) et si ils sont identiques on passe au R2 etc...



Un carbone asymétrique  $C^*$  est hybridé en  $SP^3$  et de géométrie tétraédrique qui est représenté par le schéma suivant :

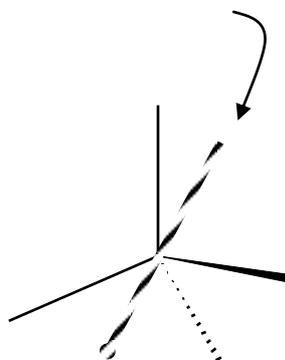


Les traits représentent les deux groupements dans le plan, les pointillées le groupement en arrière du plan et le trait en gras le groupement en avant du plan.

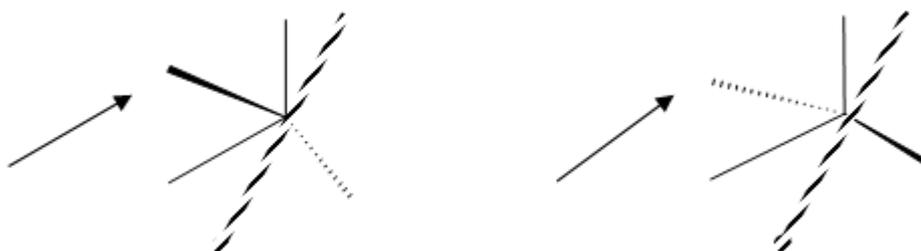
### Remarque

- a) Pour ne pas se tromper dans la schématisation d'un  $C^*$ , on doit toujours vérifier que les groupements dans le plan figurent d'un côté et les autres de l'autre côté.

On divise le plan de la feuille en deux parties.

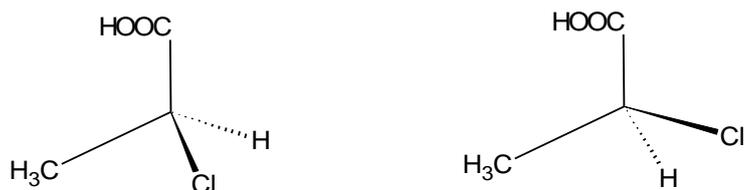


Parmi les représentations fausses qu'on trouve celles-ci :



Où les deux groupements indiqués ne sont pas dans leurs bonnes places (ils doivent être de l'autre côté)

- b) Les deux représentations suivantes sont identiques



Du moment qu'on a pas changé l'orientation des groupements ( le H est toujours en arrière et le Cl en avant )

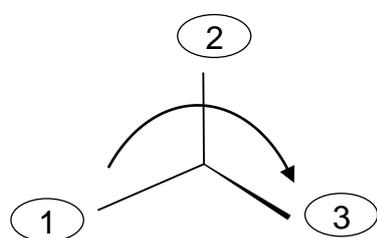
### b-1) Comment trouver la configuration d'un carbone asymétrique ?

Après avoir fait le classement des 4 groupements du carbone asymétrique on passe maintenant à chercher sa configuration absolue désigné par la lettre R ou S. Pour cela on adopte les démarches suivantes :

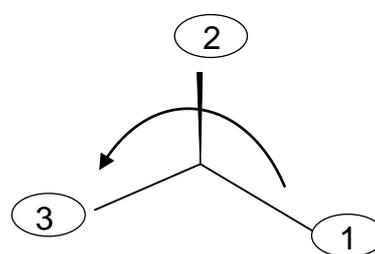
- a) Si le dernier groupement ( le 4<sup>ième</sup> ) est en arrière du plan donc il n'apparaît pas et on aura devant nous les trois qui restent

On suit le sens de rotation des groupements 1, 2 et 3

On lit directement la configuration ( R ou S )



configuration R



configuration S

### Astuce !!

**R**

**S**

Au commencement de l'écriture de la lettre on peut retrouver le sens de rotation et ainsi déduire la configuration

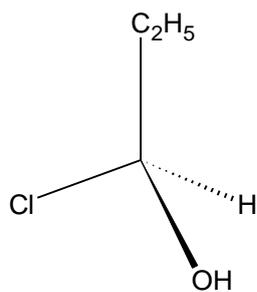
La notation **R** vient du mot latin **Rectus**, qui signifie Droite et celle de **S** vient du mot latin **Sinister** qui signifie gauche.

Dans la lecture de la configuration, on ignore le 4<sup>ième</sup> groupement car on ne le voit pas du moment qu'il est en arrière du plan, donc on lit juste 1→2→3.

### Attention !!

Une permutation entre deux groupements d'un C\* inverse sa configuration

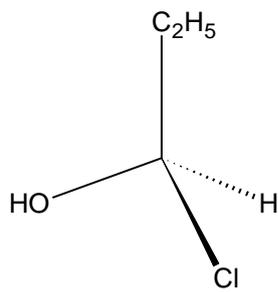
### Exemple



Comme  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{H}$  et le H est en arrière

donc on trouve une configuration **S**

si on permute par exemple entre le Cl et le OH



La configuration devient alors **R**

**b)** Dans le cas où le 4<sup>ième</sup> groupement n'est en arrière, on fait une procédure de 3 étapes

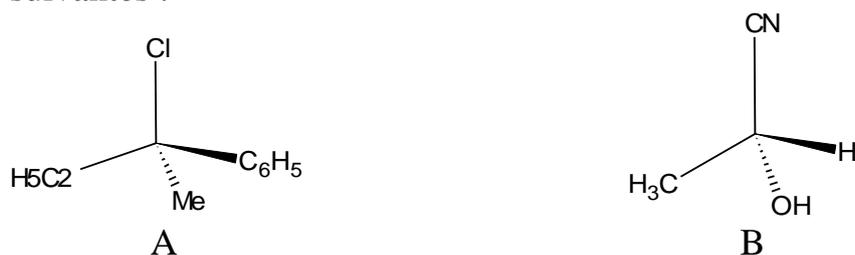
- **P**ermuter entre le 4<sup>ième</sup> groupement avec celui qui est en arrière pour pouvoir lire la configuration
- **L**ire la configuration du C\*
- **I**nverser la configuration trouvée Puisqu'on a fait une permutation et celle-ci entraîne le changement de la configuration de la molécule de départ. C'est pour cela qu'on doit inverser la configuration lue.

On résume tout ça en une phrase magique :

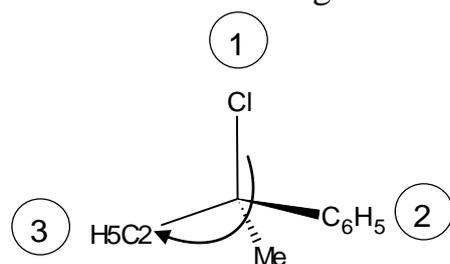
Soit je **Lis** soit je **P.L.I** (**P**ermuter- **L**ire - **I**nverser)

### Exemple

Cherchons la configuration absolue des carbones asymétriques des molécules suivantes :

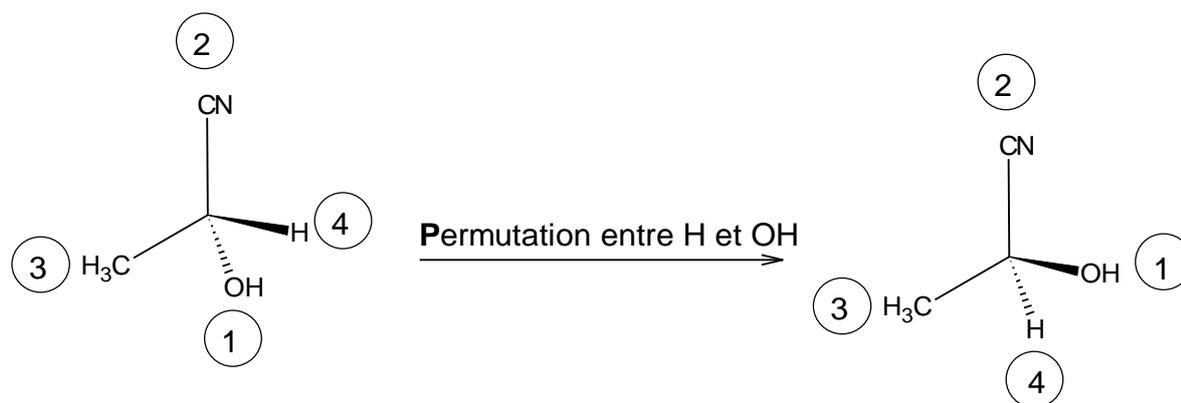


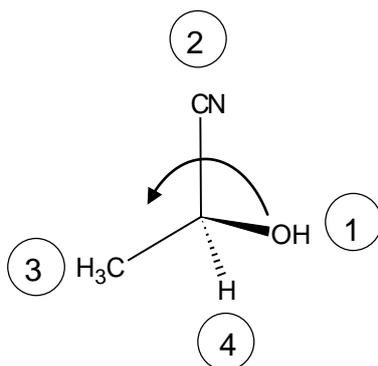
Pour la molécule A on remarque que le 4<sup>ième</sup> groupement (méthyle) est en arrière donc la configuration est déduite par une lecture directe



C'est une configuration **R**

Pour la molécule B on doit adopter la méthode **P.L.I** du moment que son 4<sup>ième</sup> groupement n'est pas en arrière.



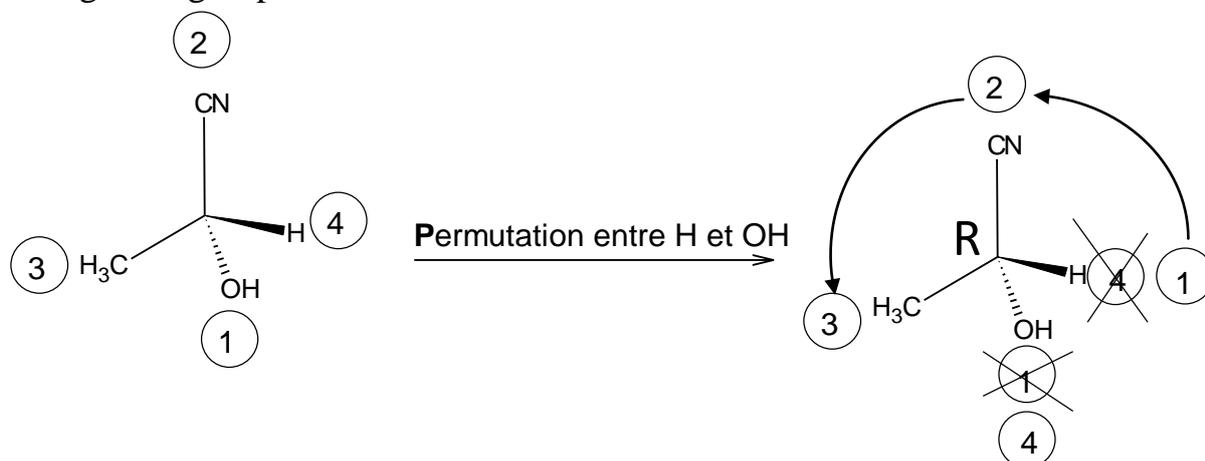


Lecture de la configuration

on trouve **S**

Inversion de la configuration qui attribue à la molécule **B** une configuration **R**

On peut faire ça de manière plus simple on barrant juste les numéros sans changer les groupements



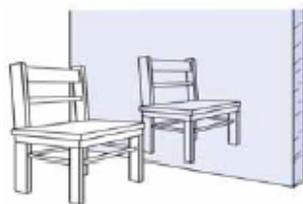
On Lit la configuration **S** et après **Inversion** on retrouve la configuration **R**

### Conseil !!

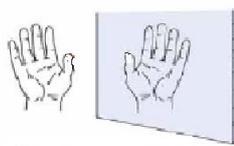
Au lieu de redessiner toute la molécule, on barre les numéros des deux groupements à permuter (ici c'est 1 et 4) et on écrit devant eux les nouveaux numéros ( voir la figure )

### b-2) Activité optique et chiralité d'une molécule

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image en miroir plan. Le mot chiral désigne la main en grec.



Objet achiral

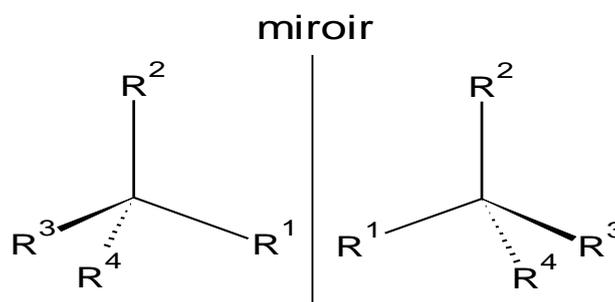


objet chiral

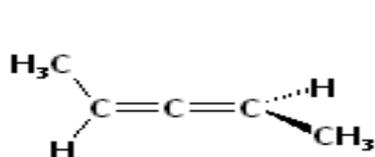


non superposables

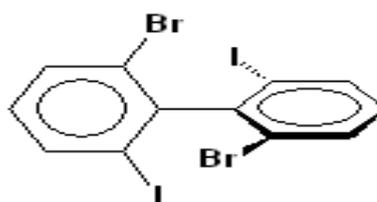
Une molécule est optiquement active si elle ne possède pas de plan de symétrie. On dit qu'elle est chirale c'est-à-dire qu'elle n'est pas superposable avec son image comme deux cuillères à soupe. Cette chiralité est due généralement à la présence d'un carbone asymétrique qui constitue un centre de chiralité.



On peut évidemment avoir des molécules chirales sans la présence de C\*



A



B

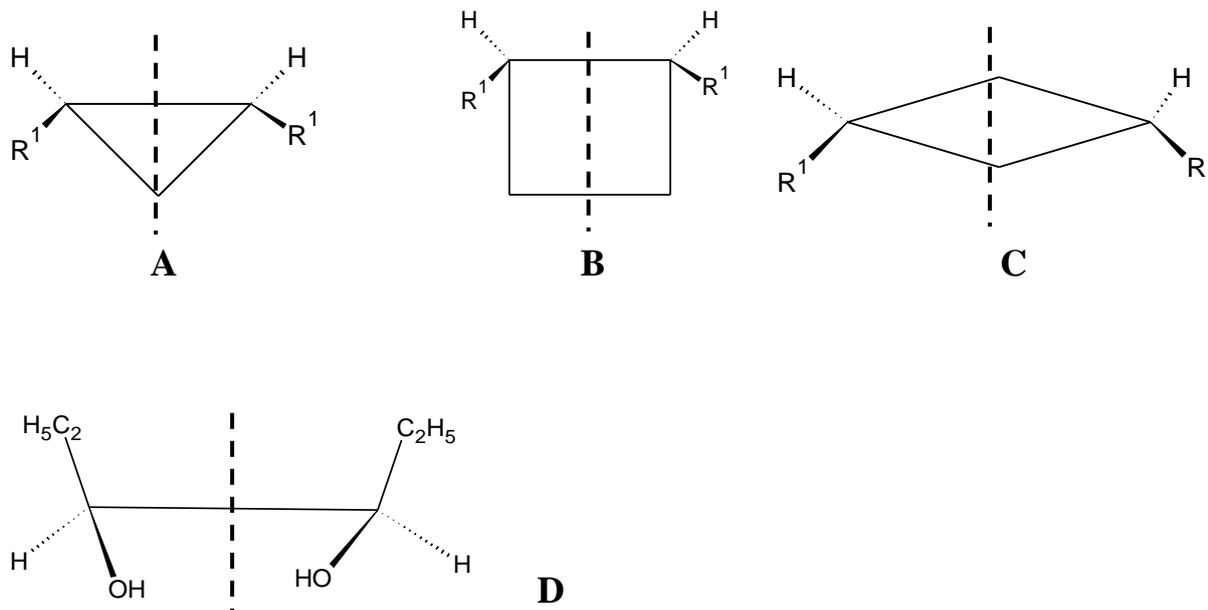
### Attention !

Dans la molécule A les deux liaisons  $\pi$  ne sont pas sur le même plan et les deux  $\text{CH}_3$  sont perpendiculaires. Donc cette molécule n'est pas plane et ne contient aucun plan de symétrie (qui peut être assimilé à un miroir) qui peut couper la molécule en deux parties identiques.

### Astuce !!!

Pour se rappeler qu'une molécule **Chirale** est optiquement **Active** et une molécule **Achirale** est optiquement **Inactive**, il faut que les 'A' ne se rencontrent pas.

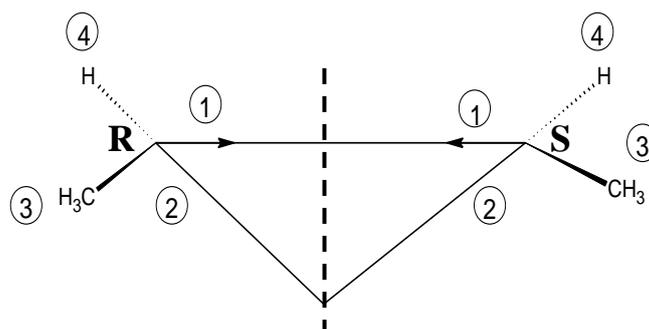
Voici quelques exemples de molécules achirales ou optiquement inactives :



Dans les molécules A et B et D il y a présence de deux C\* mais avec ça on n'a pas d'activité optique. Il s'agit là d'un cas particulier qui est la forme méso qui se définit par les critères suivants :

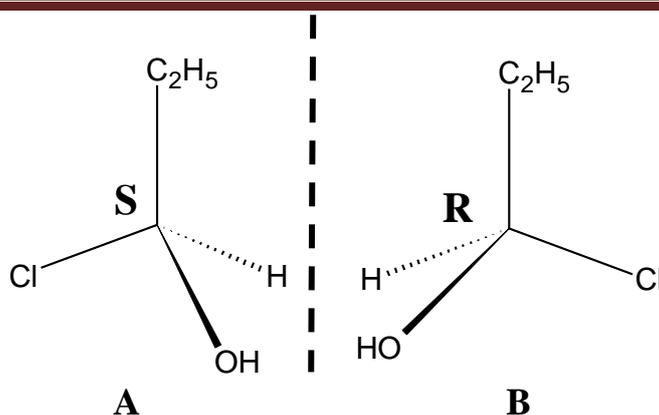
- 1) Présence de deux carbones C\*
- 2) Ces deux C\* portent les mêmes substituants
- 3) Les configurations des deux C\* sont différentes (R et S)

On trouve clairement ces conditions dans la molécule **A** qui présente la forme méso (ici  $R^1 = CH_3$ )



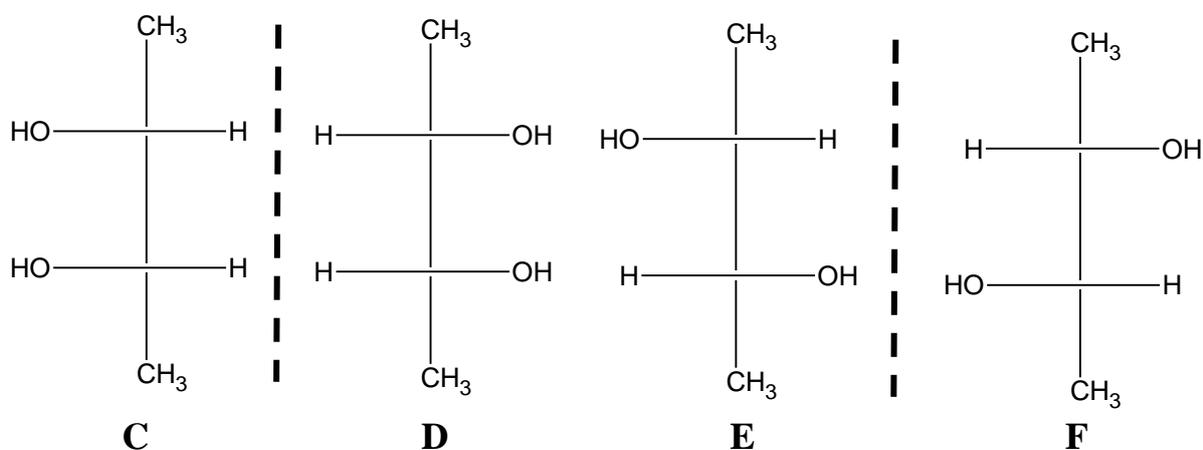
### b-3) Enantiomères et diastéréoisomères

Si on met une molécule de configuration **R** devant un miroir, son image aura une configuration **S**



Les molécules A et B sont images donc on dit qu'elles sont énantiomères.

Soit les molécules suivantes dans la représentation de Fischer:



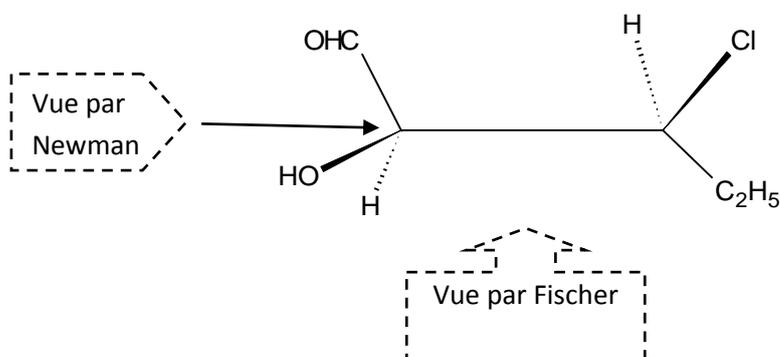
On remarque que les couples d'énantiomères sont : ( C , D ) et ( E , F )

Par contre les autres combinaisons présentes des couples non-images

On les appelle des diastéréoisomères. Il s'agit bien des couples : ( C , E ) , ( C , F ) , ( D , E ) et ( D , F )

#### b-4) Représentation des molécules selon Fischer et Newman

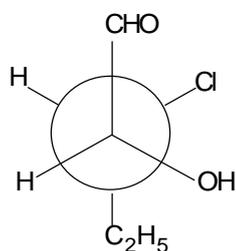
Soit la molécule suivante en projective (ou représentation de Cram)



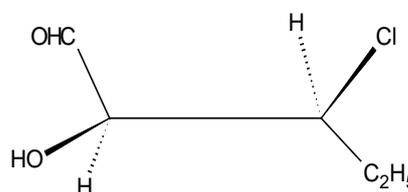
### b-5) Représentation de Newman

Pour représenter une molécule dans une projection de Newman il faut regarder la molécule dans l'axe d'une liaison simple carbone-carbone, donc soit à gauche ou à droite.

On ne représente pas les deux carbones asymétriques dans une projection de Newman, mais juste les liaisons. Les liaisons du carbone au premier plan sont représentées par trois segments partant du même point, les angles entre chacun de ces segments sont de  $120^\circ$  comme dans la réalité. Le carbone en arrière plan est représenté par un cercle sur lequel on place les trois liaisons restantes.



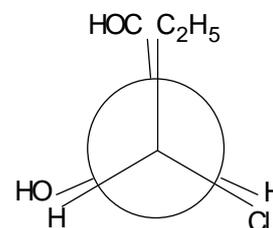
Forme A ( en Cram)



forme A (en Newman)



Forme B ( en Cram)



forme B (en Newman)

### Règle

Si on se met **à gauche** de la molécule tout ce qui est **en arrière** va être **à gauche**  
Si on se met **à droite** de la molécule tout ce qui est **en arrière** va être **à droite**.

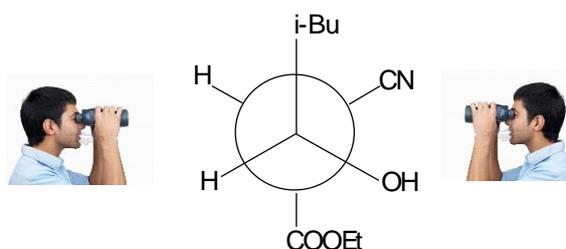
Le passage de la forme A vers la forme B est par une simple rotation de  $120^\circ$  par exemple ou autre de la liaison simple  $C^*---C^*$

On remarque ici que les groupements en positions haut et bas sont toujours respectés. Ceci est observé pour les groupements CHO et  $C_2H_5$  qui gardent leurs positions (haut ou bas) lors du passage d'une représentation à une autre.

La forme A est appelée forme décalée par cotre la forme B est appelée forme éclipsée où les trois groupements du C\* en avant se cachent derrière les 3 groupements de l'autre C\*. donc il s'éclipsent.

La relation entre les deux formes éclipsée et décalée est de conformation. Donc A et B sont des conformères.

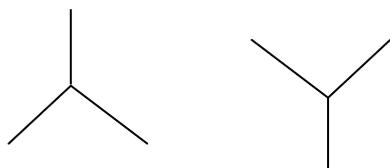
### b-6) Passage de Newman à Cram



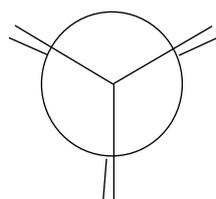
Soit la molécule « M » suivante :

Passer à la représentation de Cram, c'est de voir cette molécule à gauche ou à droite.

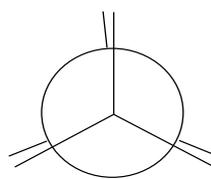
On conçoit que chaque C\* peut être assimilé à un Y direct ou inversé



Pour nue forme éclipsée les deux Y sont superposés

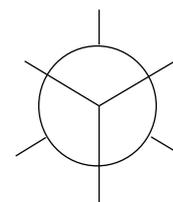
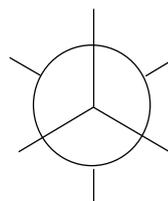


deux Y directs



deux Y inversés

Pour une forme décalée les deux Y sont opposés



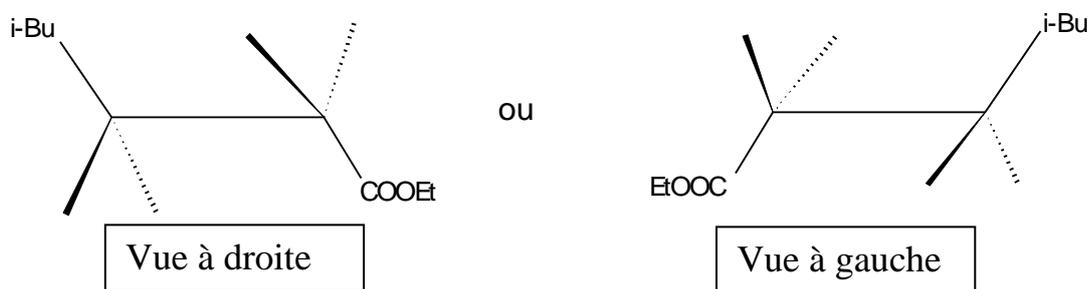
## Règle

Si on se met **à gauche** de la molécule, le C\* **en arrière** (cercle) va être **à gauche**

Si on se met **à droite** de la molécule, le C\* **en arrière** (cercle) va être **à droite**.

Pour commencer, on remarque que la molécule M est en forme décalée et le groupement i-Bu et en haut et COOEt est en bas.

Pour commencer, on remarque que la molécule M est en forme décalée donc les deux Y sont opposés et le groupement i-Bu et en haut et COOEt est en bas.

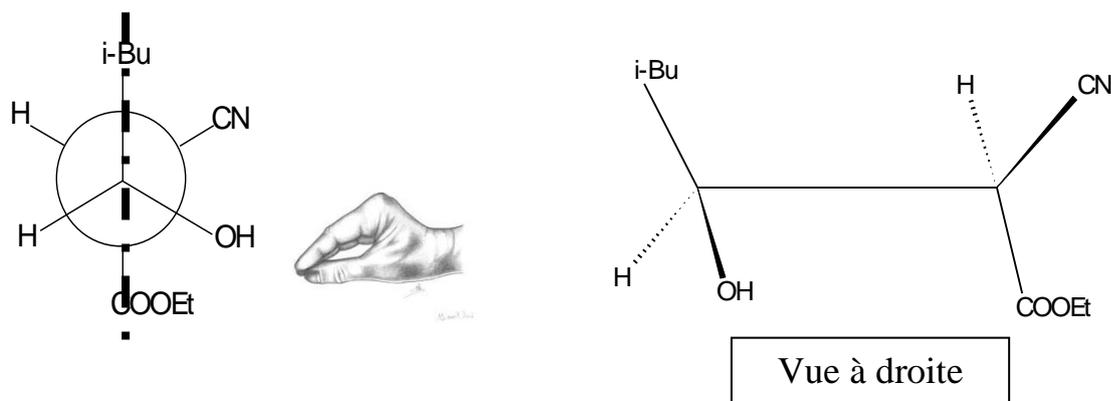


Le problème c'est comment identifier les groupements en avant et en arrière sur chaque C\*.

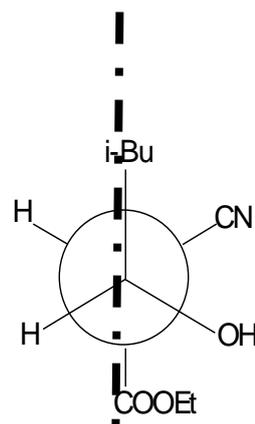
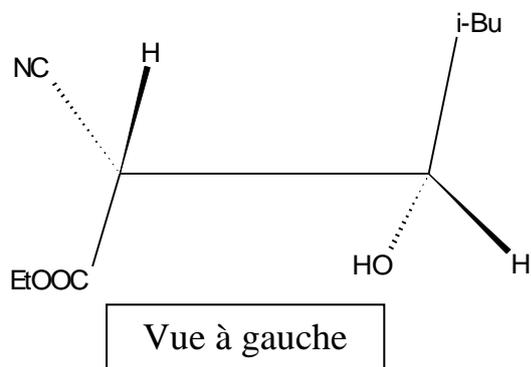
Pour cela on va adopter la méthode suivante :

On va se mettre par exemple à droite de la molécule M, on pose notre main droite à droite de la molécule (voir figure) et notre main gauche sur les pointillées comme ci on veut couper la molécule. Cette main joue le rôle du plan de la feuille dans la représentation de Cram.

Si on plis la main droite, on verra qu'elle va toucher en premier les groupements CN et OH, cela signifie que ces derniers sont en avant, et bien sure on en déduit que les deux H sont en arrière et le tour est terminé.

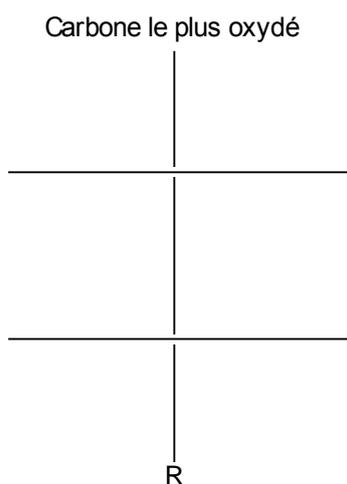


On peut refaire l'expérience en se mettant à gauche de la molécule M



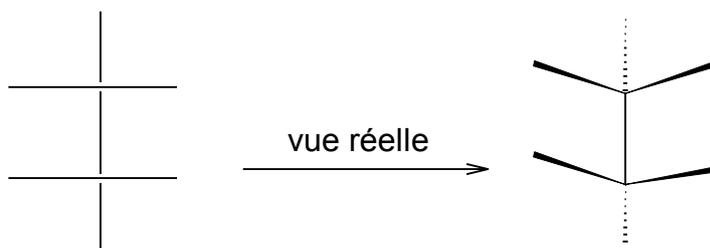
### b-7) Représentation de Fischer

On prépare le squelette de Fischer :



- La position en haut est réservée au carbone le plus oxydé qui correspond à la fonction principale carbonée (c-à-d qui possède un carbone comme COOH, CHO,...etc)
- La chaîne verticale comporte la chaîne de carbone la plus longue.

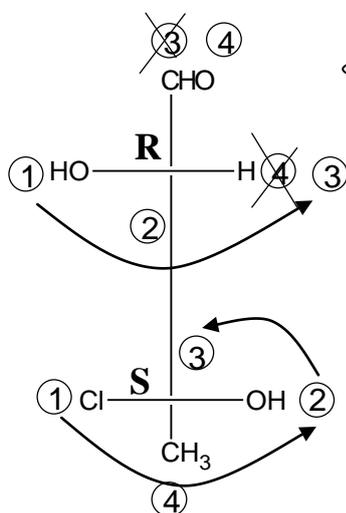
En réalité la représentation de Fischer est la suivante :



On voit clairement que les groupements en haut et en bas sont en arrière du plan.

Pour la lecture de la configuration absolue des C\*, on suit la règle « je lis ou je p.l.i »

### Exemple



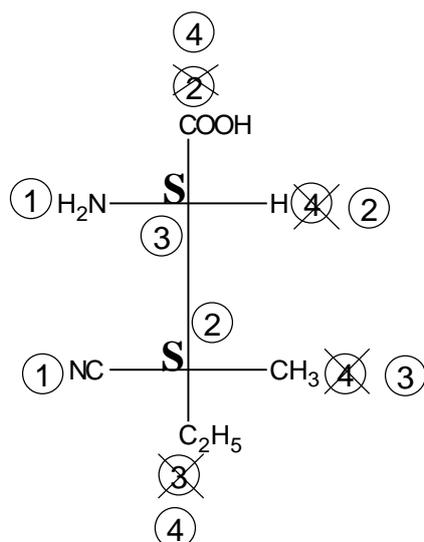
Ici le groupement en arrière (en haut) n'est pas le 4<sup>ième</sup> groupement, donc on p.l.i

Ici le groupement en arrière (en bas) est le 4<sup>ième</sup> groupement, donc on lit directement

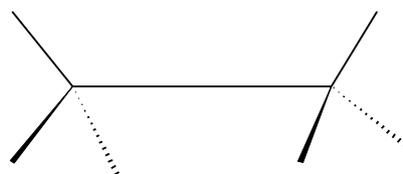
### b-8) Passage de Fisher à Cram

Soit la molécule F suivante :

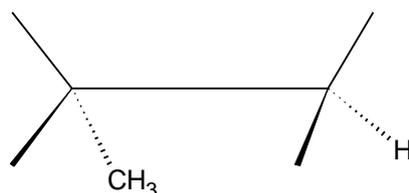
On va chercher la configuration absolue des deux C\*



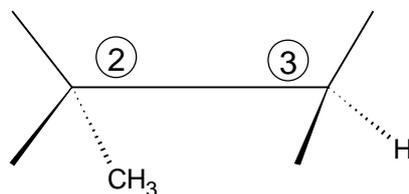
On prépare le squelette de Cram en forme éclipsée (deux Y superposés) ou en forme décalée (deux Y opposés). On choisit ce qu'on veut. Par exemple éclipsée.



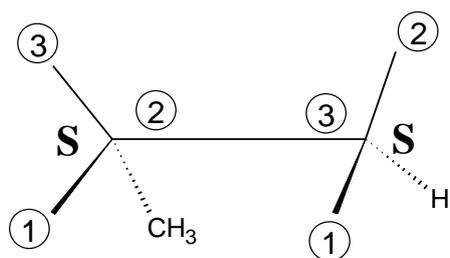
Pour faciliter la lecture, on mettra les 4<sup>ième</sup> groupements en arrière pour éviter la permutation.



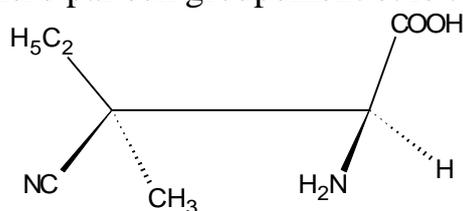
On place le classement des groupements des deux branches qui sont fixes.



On place sur chaque C\* les deux groupements qui lui manquent de sorte à trouver la configuration désirée de ce C\*

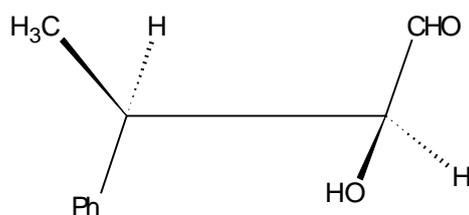


En fin, on remplace chaque numéro par son groupement et le tour est joué.

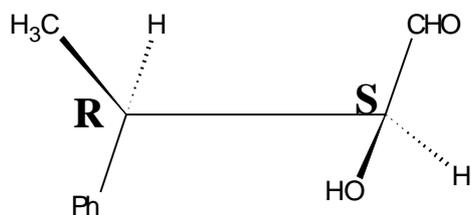


### b-9) Passage de Cram à Fischer

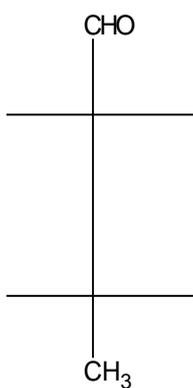
Soit la molécule D suivante :



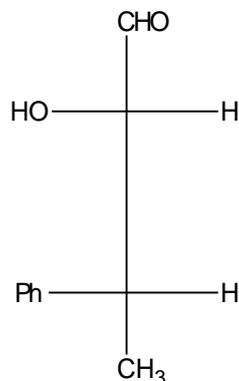
On détermine la configuration des deux C\*



On dessine le squelette de Fischer tout en respectant ses deux conditions (le carbone le plus oxydé en haut et la chaîne la plus longue sur la verticale)

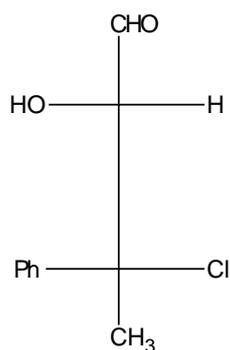


Sur le C\* qui comporte le CHO, on va compléter les deux positions horizontales par les groupements H et OH de sorte à trouver la configuration **S** et Sur le C\* qui comporte le CH<sub>3</sub>, on va compléter les deux positions horizontales par les groupements H et Ph de sorte à trouver la configuration **R** et le tour est joué. On trouve ainsi :



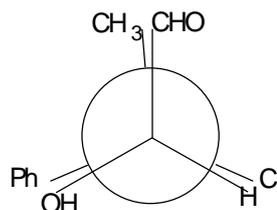
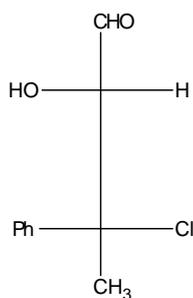
### b-10) Passage de Fischer à Newman

Soit la molécule suivante :



Toujours la représentation de Fischer est donnée sous la forme éclipsée. C'est-à-dire : CHO s'éclipse avec CH<sub>3</sub>, H avec Cl et OH avec Ph.

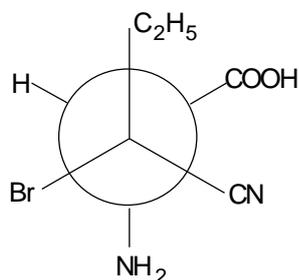
Le carbone en haut et le carbone en avant et celui en bas est le carbone en arrière dans la représentation de Newman. Ainsi on trouve :



### b-11) Passage de Newman à Fischer

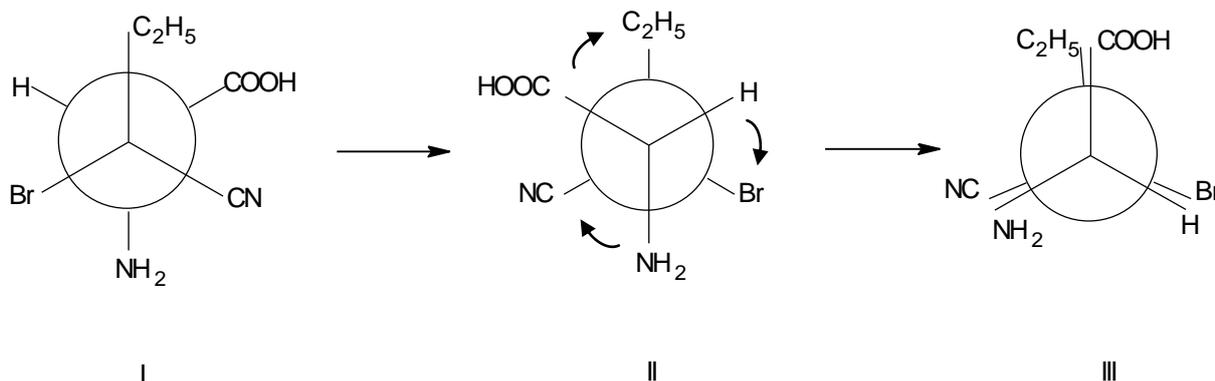
Ici on fait le travail inverse que précédemment mais on doit se mettre à la forme éclipsée en Newman et respecter les deux conditions de la représentation de Fischer (la fonction carbonée principale en haut et la chaîne la plus longue sur la verticale) et ceci en mettant la fonction carbonée principale en avant et en haut et aussi les deux bouts de la chaîne principale s'éclipse en haut.

#### Exemple



On voit qu' il y a du boulot !!!

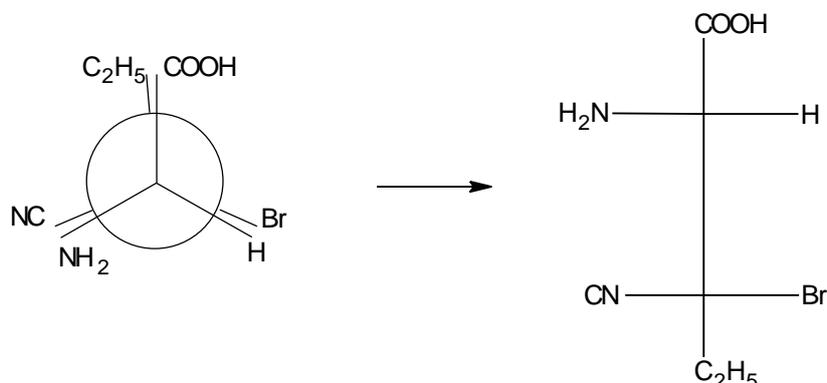
La fonction principale COOH doit être en avant et en haut et qui doit aussi s'éclipser avec C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> pour avoir la chaîne la plus longue sur la verticale.



I => II : inversion complète de la face de la molécule ( comme si on tourné la main de 180 °). Ici on a : avant ⇔ en arrière et à gauche ⇔ à droite

II => III : rotation des groupements du carbone en avant (celui de COOH) de 60 ° pour s'éclipser.

Ainsi on trouve :



### Remarque

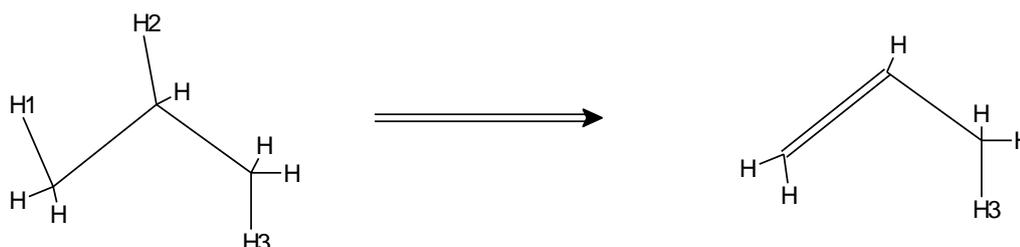
On peut imaginer le passage par d'autres façons mais l'essentiel est de trouver la même molécule à la fin.

### c) Isomérisation géométrique

Elle est due à la présence d'une insaturation dans une molécule organique. L'insaturation est le résultat d'un enlèvement de deux hydrogènes (c'est la déshydrogénation) à partir de deux carbones saturés.

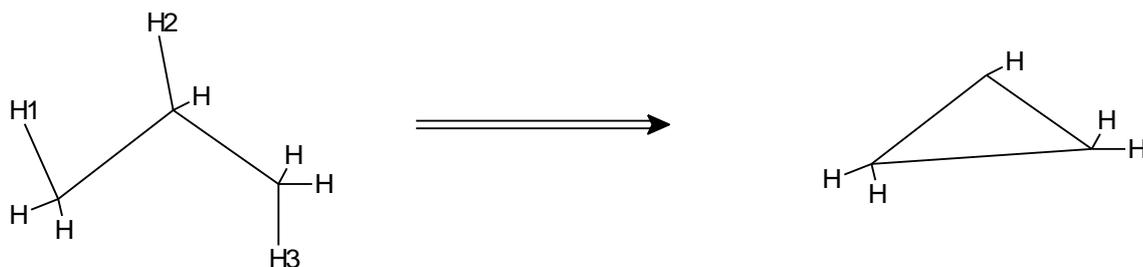
On peut avoir deux cas de figures.

- 1) Les deux carbones sont voisins (on enlève H<sub>1</sub> avec H<sub>2</sub>)



Le résultat est la formation d'une liaison  $\pi$  entre ces deux carbones

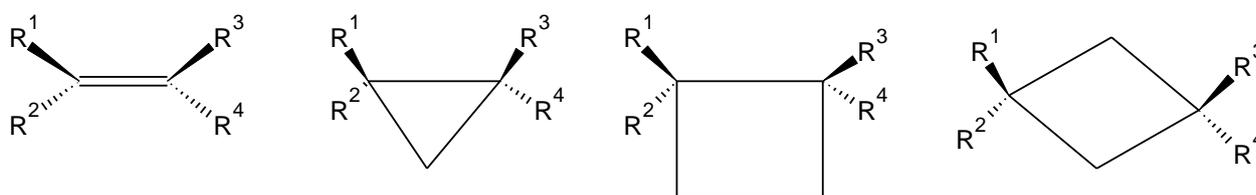
- 2) Les deux carbones sont aux deux bouts de la chaîne  
(on enlève H<sub>1</sub> avec H<sub>3</sub>)



Le résultat est la formation d'un cycle.

Les types d'insaturation qu'on peut avoir sont : liaison  $\pi$  ou cycle

### Exemple

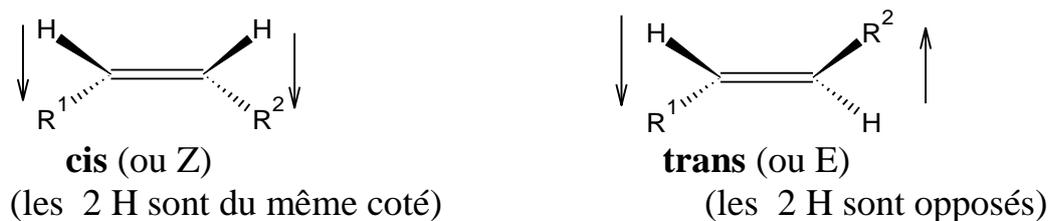


On classe les groupements deux à deux ( $R^1, R^2$ ) et ( $R^3, R^4$ ) selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog. On dessine une flèche allant du plus petit groupement au plus grand ou l'inverse car c'est une convention. On trouve ainsi deux possibilités :



Si les flèches sont du même sens on définit cette configuration par **Z** et si elles sont opposées on définit cette configuration par **E**

Dans le cas où nous avons un atome H sur chaque carbone, on appellera la configuration Z par Cis et la configuration E par Trans



**Astuce !!**

On peut dessiner avec deux flèches parallèles et dans le même sens des **Ciseaux**.



Ce mot on va l'écrire **Cis/Zo** (même prononciation) qui peut me rappeler qu'il s'agit bien de la configuration **Cis ou Z**

Par analogie, on peut déduire donc que dans le cas contraire, il s'agit bien de la configuration **trans/E** qu'on peut aussi lui attribuer le mot **trans/Eneuse** comme astuce ! C'est génial !

Dieu merci (grâce à Dieu que j'ai trouvé toutes ces idées (hamdoulillah) )

**3- Nombre de stéréoisomères**

Le nombre de stéréoisomères est donné par la formule suivante :

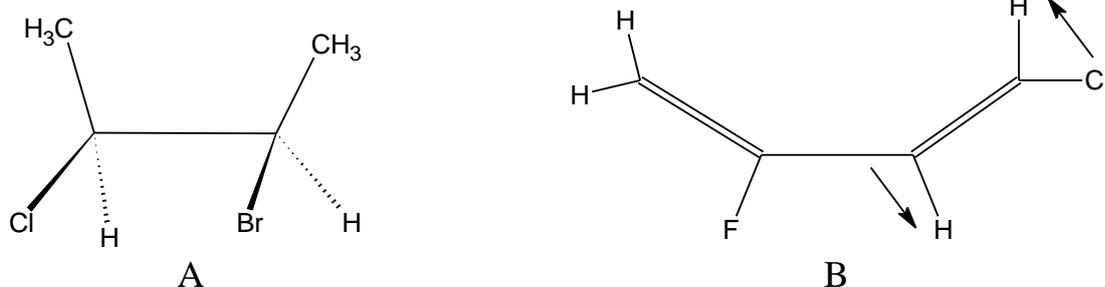
$$N = 2^n$$

Avec  $n$  = nombre de  $C^*$  dans le cas des stéréoisomères optiques

et  $n$  = nombre d'insaturations qui présentent une isomérisation dans le cas des stéréoisomères géométriques.

**Exemple**

Soit les molécules A et B

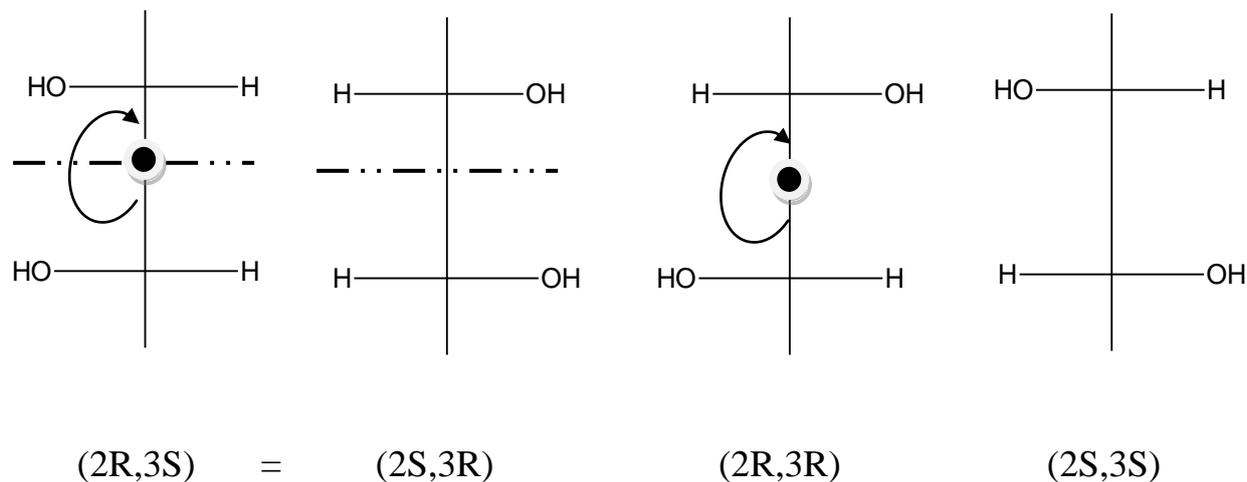


Dans la molécule A on a deux  $C^*$  donc le nombre de stéréoisomères de type optique égal :  $N = 2^2 = 4$  qui sont :  $(2R,3R)$ ,  $(2S,3S)$ ,  $(2R,3S)$ ,  $(2S,3R)$

Dans la molécule B on a deux insaturations mais juste une seule présente une isométrie géométrique. Donc  $N = 2^1 = 2$  qui sont Z et E (ou cis et trans).

Dans le cas de la forme méso le stéréoisomère  $RS = SR$ , donc le nombre total de stéréoisomères est réduit à 3 : (R,R), (S,S) et (R,S) = (S,R)

### Exemple 2



Si on fait tourner le stéréoisomère (2R,3S) de  $180^\circ$  on retrouvera son énantiomère (2S,3R) cela veut dire qu'ils sont identiques. Par contre si on fait la même opération au stéréoisomère (2R,3R) on va pas retrouver son énantiomère (2S,3S), cela prouve que ces deux stéréoisomères ne sont pas identiques.

### Applications

#### Exercice 1

Donner la représentation en projective (CRAM) des composés suivants :

(S)-3-chlorohexane et son énantiomère

#### Exercice 2

Donner la représentation des composés suivants selon les représentations de CRAM, Fisher et newman

Méso-pentan-2,3-diol ; (2S,3R)-2-bromo-3-chloropentane

**Exercice 3**

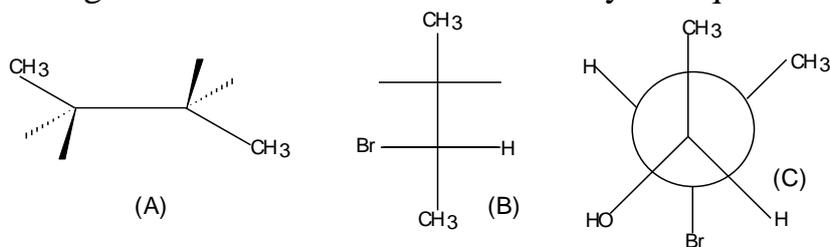
(R)-HOCH<sub>2</sub>CHOHCH=CH<sub>2</sub> réagit à froid avec le KMnO<sub>4</sub> pour donner deux produits ayant la même formule, HOCH<sub>2</sub>CHOHCHOHCH<sub>2</sub>OH. Un produit est optiquement actif et l'autre est optiquement inactif. Donner la configuration absolue et *R/S* de leurs carbones asymétriques

**Exercice 4**

On considère la molécule de 3-bromo butan-2-ol (CH<sub>3</sub>-CH(Br)-CH(OH)-CH<sub>3</sub>) dont les trois stéréoisomères A, B et C montrés ci-dessous :

Sachant que A et C sont des énantiomères et que B et C sont des diastéréoisomères :

- a- Compléter les représentations de A et de B en indiquant les configurations absolues des carbones asymétriques.



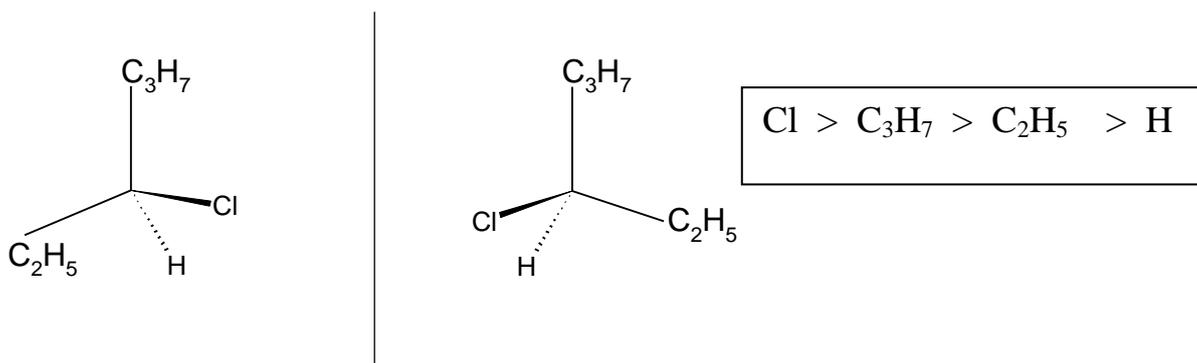
- b- Quelle relation existe-t-il entre les stéréoisomères A et B ?

**Exercice 5**

Donner le type et le nombre de stéréoisomères du 1,2-diméthylcyclopropane

**Solution de l'exercice 1**

La représentation en projective (CRAM) des composés:

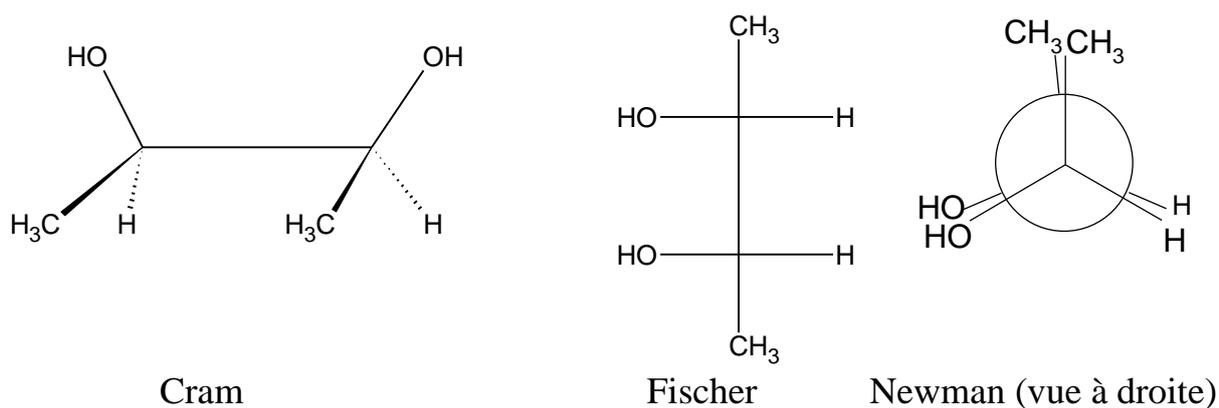


(S)-3-chlorohexane

l'énantiomère (R)-3-chlorohexane

**Solution de l'exercice 2**

la représentation du composé Méso-butan-2,3-diol

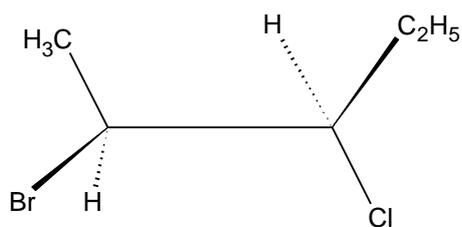


Cram

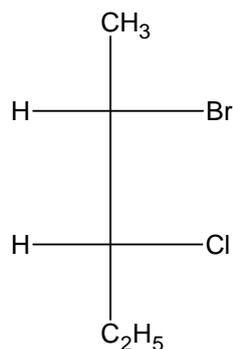
Fischer

Newman (vue à droite)

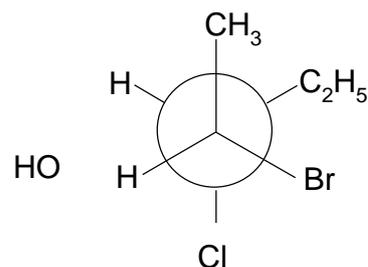
la représentation du composé (2S,3R)-2-bromo-3-chloropentane



Cram

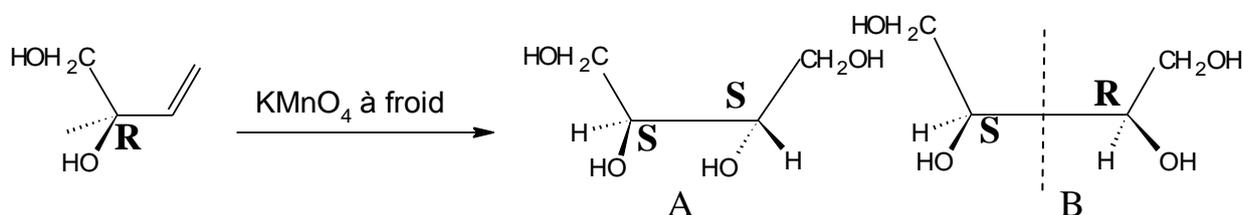


Fischer



Newman-Vue à gauche-

### Solution de l'exercice 3

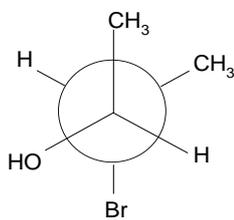


La molécule B présente la forme méso qui est optiquement inactive, par contre la molécule A est optiquement active car elle n'a pas de plan de symétrie.

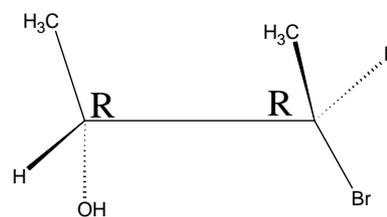
### Solution de l'exercice 4

a- Compléter les représentations de A et de B.

On va chercher les configurations des deux C\* à partir de la représentation de Newman notée C, mais il faut la faire passer à la représentation de Cram

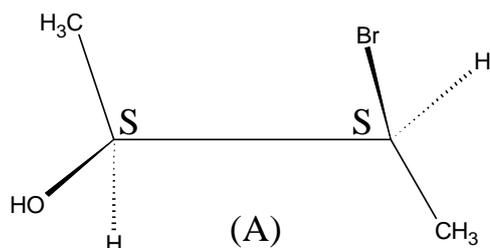


(C)

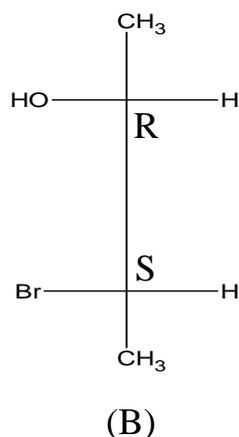


(C)

Comme (A) et (C) sont des énantiomères, on déduit que la configuration de (A) est 2S,3S

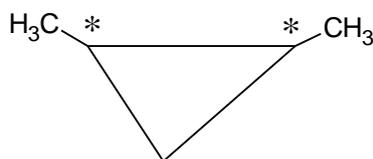


Le composé (B) est un distéréoisomère de (C), donc sa configuration est soit 2S,3R ou 2R,3S. D'après la figure de (B), le carbone 3 est de configuration 3S, cela implique impérativement que la configuration de (B) doit être 2R,3S



La relation qui existe entre les stéréoisomères A et B est la diastéréoisomérisie ou bien on peut dire tout simplement que A et B sont des diastéréoisomères.

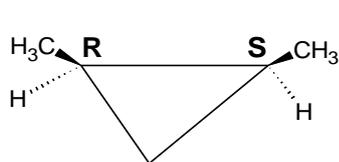
### Solution de l'exercice 5



Nous avons les deux types de stéréoisomérisie : optique (présence de 2 C\*) et géométrique (présence de liaison  $\pi$  avec deux groupements différents sur les chacun des deux carbones).

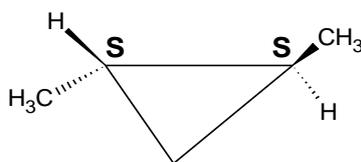
On remarque ici que une permutation entre les groupements H et CH<sub>3</sub> entraîne un passage de R à S et au même temps de Z à E ou l'inverse. On prend nombre de stéréoisomères qui correspond au plus grand nombre, optique ou géométrique.

Ici dans cet exemple il y a 2 C\* et une unsaturation. C'est l'optique qui l'emporte et on a  $2^2 - 1 = 3$  stéréoisomères au lieu de 4 car il y a la forme méso.

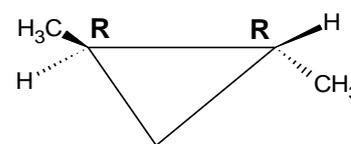


Z (ou Cis)

(Forme méso)



E (ou Trans)



E (ou Trans)

### Attention !!!

Ici dans cet exemple, c'est faux de dire qu'il y a 5 stéréoisomères dont 3 optiques et 2 géométriques !!! car ici les deux isoméries optique et géométrique sont liées et un changement de configuration (par permutation entre groupements) dans l'une affecte la configuration de l'autre automatiquement.

Ici il faut dire qu'on a 3 stéréoisomères qui sont à la fois optiques et géométriques.