



CHRISTIAN BELLEC

# Chimie organique

2<sup>e</sup>  
édition

LICENCE 2 & 3 CHIMIE  
CAPES PHYSIQUE-CHIMIE

- Cours complet
- Exercices et sujets de concours
- Tous les corrigés détaillés



# **Chimie organique**

## Extrait du catalogue

### Chimie

- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Acide-Base*. 3<sup>e</sup> éd.
- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Réd-Ox*. 2<sup>e</sup> éd.
- CHAQUIN P., VOLATRON F., *Chimie organique : une approche orbitale*
- DEPOVERE P., *Chimie générale*. 3<sup>e</sup> éd.
- DEPOVERE P., *Chimie organique*. 2<sup>e</sup> éd.
- GIRARD F., GIRARD J., *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !*
- KIEL M., *L'oxydoréduction. Du nombre d'oxydation aux diagrammes de Pourbaix*
- MARTINAND-LURIN E., GRÜBER R., *40 expériences illustrées de chimie générale et organique. La chimie, une science expérimentale*
- MOUSSARD C., *Biochimie structurale et métabolique*. 3<sup>e</sup> éd.
- MOUSSARD C., *Biologie moléculaire et Biochimie des communications cellulaires*
- RABASSO N., *Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*. 2<sup>e</sup> éd.
- RABASSO N., *Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. 2<sup>e</sup> éd.

### Physique

- ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 1. Fondements et premières applications*. 2<sup>e</sup> éd.
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 2. Développements et applications à basse énergie*. 3<sup>e</sup> éd.
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*. 2<sup>e</sup> éd.
- BASDEVANT J.-L., *Introduction à la physique quantique*. 2<sup>e</sup> éd.
- BASDEVANT J.-L., *La physique quantique et ses applications*
- BASDEVANT J.-L., *12 leçons de mécanique quantique*
- BASDEVANT J.-L., *Les principes variationnels en physique*. 3<sup>e</sup> éd.
- BÉCHERRAWY T., *Optique géométrique*
- BIEMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*
- BIEMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*
- CÉRRUTI C., *Physique. Les fondamentaux en Licence 1*
- CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*
- FRUCHART M., LIDON P., THIBIERGE E., CHAMPION M., LE DIFFON A., *Physique expérimentale. Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*
- GALTIER S., *Magnétohydrodynamique. Des plasmas de laboratoire à l'astrophysique*
- GODET-LARTIGAUD J.-L., *Introduction à la thermodynamique*
- KRIVINE H., TREINER J., *Exercices et problèmes de physique statistique*
- LANGLOIS D., *Introduction à la relativité. Principes fondamentaux et conséquences physiques*
- LANGLOIS D., *Relativité générale. Concepts élémentaires et applications astrophysiques*
- MAYET F., *Physique nucléaire appliquée*. 2<sup>e</sup> éd.
- RAX J.-M., *Électromagnétisme. Milieux, structures, énergie*
- RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*
- SATOR N., PAVLOFF N., *Physique statistique*
- TAILLET R., *Optique physique. Propagation de la lumière*. 2<sup>e</sup> éd.
- WATZKY A., *Thermodynamique macroscopique*



CHRISTIAN BELLEC

# Chimie organique

2<sup>e</sup>  
édition

deboeck **B**  
SUPÉRIEUR

## Du même auteur

BELLE C., *Chimie. Les fondamentaux en Licence 1*

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web :

**[www.deboecksuperieur.com](http://www.deboecksuperieur.com)**

Image de couverture : © Istock/Dra\_Schwartz  
Maquette intérieure : Isabelle Paisant  
Mise en page intérieure : SCM, Toulouse  
Maquette et mise en pages de la couverture : Primo&Primo

Dépôt légal :  
Bibliothèque royale de Belgique : 2017/13647/101  
Bibliothèque nationale, Paris : juin 2017  
ISBN : 978-2-8073-1317-0

*Tous droits réservés pour tous pays.*

*Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme ou de quelque manière que ce soit.*

Imprimé aux Pays-Bas

© De Boeck Supérieur SA, 2017 - Rue du Bosquet 7, B1348 Louvain-la-Neuve  
De Boeck Supérieur - 5 allée de la 2<sup>e</sup> DB, 75015 Paris

---

# Table des matières

---

Les parties de cours habituellement traitées dans l'année L3 de licence plutôt qu'au cours de l'année L2 sont surlignées en gris.

<b>Avant-propos</b> .....	1
<b>Chapitre 1. Généralités</b> .....	5
1. Notions de fonction chimique et de groupe fonctionnel .....	5
2. Nécessité de quelques rappels de chimie physique .....	5
3. Les différents modèles atomiques .....	7
4. Les quatre nombres quantiques .....	8
5. Formes des orbitales atomiques .....	9
6. La méthode V.S.E.P.R ou méthode de Gillespie .....	10
7. La théorie de l'hybridation des orbitales .....	12
7-1. Hybridation $sp^3$ du carbone .....	12
7-2. Hybridation $sp^2$ du carbone .....	14
7-3. Hybridation $sp$ du carbone .....	15
<b>Chapitre 2. Effets électroniques</b> .....	17
1. Polarisation d'une liaison covalente – Notion d'électronégativité – Coupure hétérolytique d'une liaison .....	17
2. Effets électroniques inductif et mésomère .....	19
2-1. L'effet inductif .....	19
2-2. L'effet mésomère .....	21
3. Notions d'électrophile et de nucléophile .....	26
4. Principe général d'une réaction chimique ionique .....	27
5. Les grands types de réactions de la chimie organique .....	27
<b>Énoncés des exercices 30 – Solutions des exercices 32</b>	
<b>Chapitre 3. Stéréochimie</b> .....	39
1. Notion d'isomères et d'isomérie : généralités .....	39
2. Les différentes représentations conventionnelles des molécules .....	41
2-1. La représentation de CRAM .....	42
2-2. La représentation de NEWMAN .....	43
2-3. La représentation de FISCHER .....	44
3. Notion de chiralité – Pouvoir rotatoire – Énantiomères .....	46
4. Les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prélog (C.I.P) .....	47
5. Notion de configuration absolue d'un carbone asymétrique .....	48
5-1. Descripteur $R, S$ .....	48
5-2. Représentation de Fischer et configurations absolues .....	49

6. Cas d'une molécule possédant deux carbones asymétriques . . . . .	50
6-1. Cas général . . . . .	50
6-2. Cas d'une molécule possédant deux carbones asymétriques et un élément de symétrie . . . . .	51
6-3. Cas d'un sucre : un tétrose possédant 2 carbones asymétriques . . . . .	53
6-4. Molécules possédant plus de deux carbones asymétriques . . . . .	54
7. Isomérisie <i>cis</i> – <i>trans</i> cyclanique . . . . .	54
8. Isomérisie de configuration des alcènes – Descripteur <i>Z</i> – <i>E</i> . . . . .	55
9. Notion de conformations et de conformères . . . . .	56
9-1. Conformations de l'éthane . . . . .	57
9-2. Conformations du butane . . . . .	58
9-3. Conformations du 1,2-dichloroéthane . . . . .	59
9-4. Conformations du cyclohexane . . . . .	60
9-5. Conformations de cyclohexanes substitués . . . . .	63

### Énoncés des exercices 65 – Solutions des exercices 71

<b>Chapitre 4. Alcènes et époxydes – Alcyne</b> . . . . .	79
1. Généralités – Réactivité . . . . .	79
2. Les réactions d'addition électrophile . . . . .	80
2-1. Généralités . . . . .	80
2-2. Addition des hydracides H–X . . . . .	82
2-3. Addition d'eau . . . . .	83
2-4. Addition des dihalogènes : X <sub>2</sub> . . . . .	84
2-5. Addition des acides hypohalogéneux : X–OH . . . . .	85
2-6. Addition des peracides : synthèse d'époxydes . . . . .	86
3. Les réactions de <i>cis</i> -addition ou <i>syn</i> -addition sur les alcènes . . . . .	88
3-1. Addition de dihydrogène H <sub>2</sub> gazeux . . . . .	88
3-2. Addition de KMnO <sub>4</sub> dilué et froid ou de OsO <sub>4</sub> . . . . .	89
3-3. Réaction d'hydroboration des alcènes . . . . .	91
4. Les réactions de coupures oxydantes . . . . .	93
4-1. Addition de KMnO <sub>4</sub> concentré et chaud . . . . .	93
4-2. Action de l'ozone O <sub>3</sub> – réaction dite d'ozonolyse . . . . .	93
5. Les réactions d'ouverture des époxydes . . . . .	94
5-1. Ouverture des époxydes en milieu basique . . . . .	94
5-2. Ouverture des époxydes en milieu acide . . . . .	96
6. Les carbènes : synthèse et réactivité . . . . .	98
6-1. Préparation des carbènes ; structure . . . . .	98
6-2. Réactivité des carbènes selon leur structure . . . . .	99
7. Les alcyne . . . . .	100
7-1. Structure – Réactivité . . . . .	100
7-2. Addition de dihalogène X <sub>2</sub> . . . . .	102
7-3. Addition de l'eau . . . . .	102
7-4. Hydrogénation catalytique . . . . .	103



7-5. Réduction des alcynes par les métaux dissous . . . . .	104
7-6. Réaction de migration de la triple liaison . . . . .	105
<b>Énoncés des exercices 106 – Solutions des exercices 110</b>	
<b>Chapitre 5. Benzène et composés aromatiques : Arènes . . . . .</b>	<b>125</b>
1. Généralités sur la molécule de benzène . . . . .	125
1-1. Structure électronique et géométrie . . . . .	125
1-2. Réactivité de la molécule de benzène . . . . .	126
1-3. La réaction de substitution électrophile aromatique : aspect énergétique. . . . .	127
2. Quelques exemples de $S_EAr$ sur le benzène. . . . .	128
2-1. Halogénéation du benzène . . . . .	128
2-2. Nitration du benzène . . . . .	129
2-3. Sulfonation du benzène . . . . .	129
3. Les réactions de $S_EAr$ dites de Friedel et Crafts . . . . .	130
3-1. Les réactions d'alkylation du benzène . . . . .	130
3-2. Les réactions d'acylation du benzène . . . . .	132
4. Substitution électrophile aromatique sur un benzène déjà substitué . . . . .	133
5. La réaction de substitution nucléophile aromatique ( $S_NAr$ ) . . . . .	136
5-1. La réaction d'addition-élimination et son mécanisme . . . . .	137
5-2. La réaction d'élimination-addition et son mécanisme . . . . .	138
5-3. Application de la $S_NAr$ à l'analyse séquentielle des acides aminés . . . . .	139
6. Réaction d'oxydation de la chaîne latérale . . . . .	140
<b>Énoncés des exercices 141 – Solutions des exercices 145</b>	
<b>Chapitre 6. Diènes conjugués . . . . .</b>	<b>153</b>
1. Généralités . . . . .	153
2. Additions électrophiles . . . . .	154
3. Réduction par les métaux alcalins . . . . .	155
4. La réaction de cycloaddition de Diels-Alder . . . . .	156
4-1. Généralités . . . . .	156
4-2. Mécanisme . . . . .	157
4-3. La réaction de « Rétro-Diels-Alder » . . . . .	160
<b>Énoncés des exercices 161 – Solutions des exercices 163</b>	
<b>Chapitre 7. Dérivés halogénés : R-X . . . . .</b>	<b>167</b>
1. Généralités – Réactivité . . . . .	167
2. La réaction de substitution nucléophile ( $S_N$ ) . . . . .	168
2-1. La réaction de substitution nucléophile $S_N2$ . . . . .	168
2-2. La réaction de substitution nucléophile $S_N1$ . . . . .	171
2-3. Mécanisme $S_N1$ ou $S_N2$ : quand et pourquoi ? . . . . .	173
2-4. Rôle et influence du solvant dans un mécanisme $S_N1$ et $S_N2$ . . . . .	174
2-5. Rôle du solvant dans les réactions $S_N1$ et $S_N2$ vu sous l'angle des diagrammes énergétiques de chaque processus. . . . .	177

3. La réaction d'élimination (E) . . . . .	179
3-1. Généralités. . . . .	179
3-2. La réaction d'élimination E1 . . . . .	180
3-3. La réaction d'élimination E2 . . . . .	182
4. Compétition Substitution / Élimination : quels facteurs orientent la réaction plutôt vers l'une ou vers l'autre ? . . . . .	184
5. Une réaction d'élimination particulière : la réaction E1cb. . . . .	186
6. Les réactions de substitution ou d'élimination avec évolution du carbocation. . . . .	186
7. Quelques réactions de Substitution Nucléophile particulières . . . . .	189
7-1. Substitution avec participation ou « anchimérique » . . . . .	189
7-2. Substitution nucléophile intramoléculaire : $S_N1$ . . . . .	191
7-3. Substitution nucléophile sur composé allylique : $S_N2'$ . . . . .	191
8. La synthèse des organomagnésiens R-Mg-X. . . . .	192
<b>Énoncés des exercices 196 – Solutions des exercices 200</b>	

<b>Chapitre 8. Alcools : R-O-H</b> . . . . .	211
1. Généralités – Réactivité . . . . .	211
1-1. Caractère acide des alcools : coupure de la liaison O-H . . . . .	212
1-2. Caractère basique des alcools. . . . .	213
1-3. Coupure de la liaison C-O : limitation et contraintes . . . . .	213
2. Réaction de déshydratation d'un alcool . . . . .	214
2-1. Généralités – Mécanisme . . . . .	214
2-2. Régiosélectivité de la formation de l'alcène : règle de Zaitsev . . . . .	215
2-3. Réaction de déshydratation avec transposition du carbocation. . . . .	216
2-4. Réaction de déshydratation intermoléculaire : synthèse d'éther-oxydes . . . . .	217
3. Réaction sur un hydracide H-X : synthèse d'halogénoalcane . . . . .	219
4. Les limites des substitutions nucléophiles sur un alcool . . . . .	220
4-1. Principe – Problématique. . . . .	220
4-2. Remplacement du mauvais nucléofuge par un bon : les tosylates . . . . .	221
4-3. Les bons groupes partant en milieu biologique. . . . .	223
5. Les réactions dues au caractère nucléophile d'un alcool . . . . .	224
5-1. Formation d'esters avec les acides carboxyliques . . . . .	224
6. Les différentes réactions de protection d'une fonction alcool . . . . .	225
6-1. Principe . . . . .	225
6-2. Protection sous forme d'éther-oxyde . . . . .	226
6-3. Protection sous forme d'acétal . . . . .	227
6-4. Un cas particulier de protection sous forme d'acétal : le dihydropyranne DHP : synthèse de composés R-OTHP. . . . .	228
7. Les réactions d'oxydation des alcools . . . . .	229
7-1. Les systèmes oxydants à base de chrome . . . . .	230
7-2. Les systèmes oxydants utilisant le DMSO . . . . .	231
8. Les réactions spécifiques des $\alpha$ -diols ou 1,2-diols . . . . .	232
8-1. Les réactions de coupure oxydante. . . . .	232

8-2. La transposition pinacolique . . . . .	235
8-3. Cas des dérivés cyclohexaniques . . . . .	237
<b>Énoncés des exercices 239 – Solutions des exercices 243</b>	
<b>Chapitre 9. Amines</b> . . . . .	257
1. Généralités – Réactivité . . . . .	257
1-1. Nomenclature – Géométrie . . . . .	257
1-2. Basicité, acidité et nucléophilie d'une amine. . . . .	258
2. Les réactions d'addition nucléophile . . . . .	259
2-1. Addition sur un halogénoalcane : condensation d'Hoffmann . . . . .	259
2-2. Addition sur un composé carbonylé : synthèse d'imines . . . . .	261
3. Méthodes de synthèse sélective d'amines primaires . . . . .	262
3-1. Réaction de Gabriel . . . . .	262
3-2. Utilisation des azotures alcalins . . . . .	263
4. Une méthode de synthèse sélective d'amines secondaires . . . . .	264
5. Méthodes de synthèse sélective d'amines tertiaires méthylées . . . . .	265
5-1. Réaction du diazométhane . . . . .	265
5-2. Réaction de Clark-Eschweiler. . . . .	266
6. La réaction de Mannich . . . . .	266
7. La réaction d'élimination d'Hoffman . . . . .	267
8. La réaction de nitrosation des amines. . . . .	269
<b>Énoncés des exercices 272 – Solutions des exercices 274</b>	
<b>Chapitre 10. Aldéhydes – cétones et dérivés</b> . . . . .	279
1. Généralités – Caractéristiques de la fonction . . . . .	279
1-1. Electrophilie du carbone de la double liaison C=O. . . . .	279
1-2. Acidité des protons en $\alpha$ de la double liaison C=O . . . . .	280
2. La réaction d'addition nucléophile . . . . .	281
2-1. Croissance du caractère électrophile du carbone de la double liaison C=O par catalyse acide . . . . .	281
2-2. Forme énol : tautomérie céto-énolique . . . . .	282
2-3. Addition d'eau : formation d'hydrates . . . . .	283
2-4. Addition d'alcool : formation d'hémiacétals et d'acétals . . . . .	284
2-5. Addition d'amine primaire : formation d'imines . . . . .	287
2-6. Addition d'amine secondaire : formation d'énamines, homologues des énols . . . . .	289
2-7. Addition des ions cyanure : formation de cyanhydrines. . . . .	293
2-8. Réduction par les hydrures alcalins : formation d'alcools . . . . .	296
2-9. Addition d'organomagnésien : formation d'alcools . . . . .	296
2-10. Le problème de la stéréosélectivité lors de l'addition nucléophile : Modèle de Cram – Modèle de Cram chélaté . . . . .	298
3. Réduction en alcane : réactions de Clemmensen et Wolff-Kishner . . . . .	301
4. Les réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C = O . . . . .	302
4-1. Carbanion ou énolate ? . . . . .	302

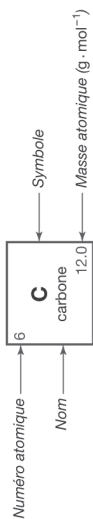
4-2. Réaction d'alkylation en $\alpha$ par un dérivé halogéné . . . . .	303
4-3. La régiosélectivité dans l'alkylation des énolates : contrôle cinétique et contrôle thermodynamique . . . . .	304
4-4. Réaction d'halogénéation en $\alpha$ de la double liaison C=O . . . . .	307
4-5. Réaction d'aldolisation et de cétoalisation en milieu basique . . . . .	309
4-6. Réaction d'aldolisation et de cétoalisation en milieu acide . . . . .	311
4-7. Déshydratation des $\beta$ -aldols et $\beta$ -cétols en milieu acide ou basique : réaction de crotonisation . . . . .	312
4-8. Réaction due à la mobilité des protons en $\alpha$ d'une imine : alkylation des imines . . . . .	314
5. La réaction de Wittig . . . . .	315
5-1. Mécanisme . . . . .	315
5-2. Stéréosélectivité de la réaction . . . . .	317
6. Addition sur les systèmes $\alpha, \beta$ -insaturés : addition de Michael . . . . .	317
<b>Énoncés des exercices 320 – Solutions des exercices 325</b>	

## Chapitre 11. Acides carboxyliques et dérivés . . . . . 337

1. Généralités – Réactivité . . . . .	337
1-1. Nomenclature des différentes fonctions trivalentes . . . . .	337
1-2. Réaction d'addition-élimination . . . . .	337
1-3. Réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C=O . . . . .	339
2. La réactivité des acides carboxyliques . . . . .	339
2-1. Acidité . . . . .	339
2-2. Réactions d'addition nucléophile sur le groupement fonctionnel C=O de l'acide . . . . .	340
3. La réactivité des chlorures d'acyle (ou chlorures d'acide) . . . . .	342
3-1. Réaction sur les alcools : synthèse d'esters . . . . .	342
3-2. Réaction sur les amines : synthèse d'amides . . . . .	343
3-3. Réaction sur les acides carboxyliques ou l'ion carboxylate . . . . .	344
4. La réactivité des esters . . . . .	345
4-1. Les réactions de type addition-élimination ou $A_N - D_N$ . . . . .	345
4-2. Les réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C=O . . . . .	351
5. La décarboxylation des $\beta$ -cétoacides . . . . .	354
6. La réactivité des amides . . . . .	356
6-1. Propriétés acido-basiques . . . . .	356
6-2. Réarrangement d'Hoffman . . . . .	357
6-3. Les réactions de réduction de la fonction amide . . . . .	358
6-4. Les réactions de type addition-élimination ou $A_N - D_N$ . . . . .	358
7. La réactivité des nitriles . . . . .	360
7-1. Réactions de réduction . . . . .	361
7-2. Réactions d'hydrolyse des nitriles . . . . .	361
7-3. Application : synthèse de Kiliani-Fischer . . . . .	362
7-4. Réaction sur les composés organomagnésiens . . . . .	362
<b>Énoncés des exercices 363 – Solutions des exercices 366</b>	

<b>Épreuves corrigées du CAPES externe de Physique-Chimie . . . . .</b>	<b>375</b>
<b>Avertissement . . . . .</b>	<b>375</b>
<b>Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2014. . . . .</b>	<b>375</b>
B. Le goût . . . . .	375
. . . B.II. Le goût sucré . . . . .	375
D. L'odorat . . . . .	376
D.I. Étape n° 1 . . . . .	377
D.II. Étape n° 2. . . . .	377
D.III. Étape n° 3 . . . . .	378
D.IV. Étape n° 4 . . . . .	378
D.V. Étapes n° 5, n° 6 et n° 7 . . . . .	379
D.VI. Étape n° 8 . . . . .	379
<b>Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2016. . . . .</b>	<b>380</b>
Partie A : Le sélénium, un oligoélément. . . . .	380
Partie C : Le Calix-Dans <sub>4</sub> , un ligand pour la détection des cations polluants . . . . .	380
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes . . . . .	383
<b>Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2014. . . . .</b>	<b>385</b>
B. Le goût . . . . .	385
B.II. Le goût sucré . . . . .	385
D. L'odorat . . . . .	387
D.I. Étape n° 1 . . . . .	387
D.II. Étape n° 2. . . . .	389
D.III. Étape n° 3 . . . . .	390
D.IV. Étape n° 4 . . . . .	390
D.V. Étapes n° 5, n° 6 et n° 7 . . . . .	391
D.VI. Étape n° 8 . . . . .	393
<b>Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2016. . . . .</b>	<b>394</b>
Partie A : Le sélénium, un oligoélément. . . . .	394
Partie C : Le Calix-Dans <sub>4</sub> , un ligand pour la détection des cations polluants . . . . .	394
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes . . . . .	397

# Classification périodique des éléments



Bloc s		Métaux de transition										Bloc d		Bloc p																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
1	2	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500

Alcalins  
Alcalinoterreux

Lanthanides

Actinides

Halogènes  
Gaz nobles







---

# Avant-propos

---

Dans le parcours universitaire actuel **LMD** (Licence-Master-Doctorat) la chimie organique – hormis quelques notions de stéréochimie parfois étudiées en année L1 – n'intervient habituellement qu'en seconde année de licence (**L2**). Au cours de cette année, sont enseignés les notions de base et les fondamentaux de la discipline. Ceux-ci sont ensuite, durant l'année **L3**, approfondis et complétés par l'étude de nouvelles réactions, pour les étudiants désireux de poursuivre dans cette voie.

Cet ouvrage, destiné essentiellement aux étudiants des **années L2 et L3** de la **licence de chimie**, pourra aussi être utilisé avec profit par les étudiants des **classes préparatoires**, dont les programmes sont voisins, mais également par ceux préparant le **CAPES de Physique-Chimie**. En effet, si l'épreuve est globalement de niveau plus proche du Master, nous avons constaté, dans les sujets récents, que la quasi-totalité des questions relevant spécifiquement de la chimie organique peuvent être traitées par des étudiants de fin de licence.

Ce livre regroupe donc à la fois l'**essentiel du cours de Chimie Organique** généralement enseigné lors de ces deux années de licence, mais aussi plus de **100 exercices d'application** directe de ce cours, tous intégralement **corrigés**. Augmentée en volume, cette seconde édition a permis en effet d'accroître sensiblement le nombre des exercices proposés, faisant la place, en particulier, à de nombreux textes de niveau L3. Ont été intégrés également, en fin d'ouvrage, les questions de chimie organique de deux sujets récents du CAPES externe, accompagnées de leurs corrigés complets et détaillés.

Je ne saurais trop insister sur l'importance capitale des **chapitres 1 à 3** de l'ouvrage : **Généralités**; **Effets électroniques** et **Stéréochimie**. Si ceux-ci ne sont pas compris et parfaitement « digérés », c'est sur des bases mal assimilées que vous aborderez les chapitres **4 à 11** qui traitent des **propriétés** et de la **réactivité** des **principales fonctions** rencontrées en chimie organique, mais qui sont aussi celles des « unités de base » : sucres et acides aminés, du domaine du vivant et de la biochimie.

L'ouvrage opte pour une présentation sous forme de **monographies** : chaque chapitre traitant d'une **fonction particulière** (et éventuellement de ses fonctions dérivées). Celle-ci me paraît en effet plus simple et plus directement accessible pour un étudiant de L2 découvrant l'univers de la chimie organique, qu'un classement par grands types de réaction. Si ce dernier aide à la compréhension des processus et permet de prendre plus de recul, il demande un effort de synthèse souvent difficile pour le débutant !

Afin que chacun puisse travailler sur son propre programme, un petit logo signale, en marge, les paragraphes du cours (et les exercices) généralement traités plutôt lors de l'année **L3**. Bien















sûr, chaque université ayant son autonomie, on observera sans doute, ici ou là, une certaine variabilité par rapport à ce classement. Les exercices sont repérés par deux chiffres ; par exemple **8-5** désigne l'exercice n° 5 du chapitre 8.

Je voudrais renouveler à Alain Luguët, qui m'a fait à nouveau pleinement confiance lorsque je lui ai soumis ce projet, ainsi qu'à Aurélie Farfarana, mes sincères remerciements. Merci également à Muriel et Sophie, de la société SCM, qui ont fourni un gros travail de remise en forme à l'occasion de cette seconde édition.

---

## *Symboles et abréviations*

---

	liaison <b>en arrière</b> du plan
	liaison <b>en avant</b> du plan
	liaison (covalente simple) <b>dans</b> le plan
	liaison <b>double</b>
	liaison <b>triple</b>
	liaison indifféremment en avant ou en arrière du plan
	représentation d'un déplacement d'électrons par effet inductif
	représentation du déplacement d'un doublet électronique liant ou non liant
	réaction complète ou totale
	réaction « équilibrée ». Les chimistes organiciens utilisent couramment le terme <b>réversible</b> mais le terme exact (employé par les thermodynamiciens) est <b>renversible</b>
	symbole réservé à la <b>mésomérie</b> , reliant entre elles deux ou plusieurs formes de résonance. (ce symbole ne doit absolument pas être confondu avec le symbole d'équilibre précédent !)
	chauffage
<b>Ac</b>	acétyle – COCH <sub>3</sub>
<b>Ar</b>	phényle mono ou polysubstitué (tout groupement aromatique)
<b>Bn</b>	benzyle – CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>cat.</b>	catalyseur
<b>CCM</b>	chromatographie sur couche mince
<b>DHP</b>	dihydropyranne
<b>DIBAL</b>	hydrure de diisobutylaluminium
<b>DMF</b>	N,N-diméthylformamide

<b>DMSO</b>	diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$
<b>équiv.</b>	équivalent
<b>Et</b>	éthyle $-\text{C}_2\text{H}_5$ soit $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
<b>formyl</b>	$-\text{CHO}$ fonction aldéhyde, lorsqu'il n'est pas fonction principale
<b>iPr</b>	isopropyle $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<b>IR</b>	infra-rouge
<b>LDA</b>	diisopropylamidure de lithium
<b>mCPBA</b>	acide métachloroperbenzoïque
<b>Me</b>	méthyle $-\text{CH}_3$
<b>Ms</b>	mésyle (méthanesulfonyle) $-\text{O}_2\text{S}-\text{CH}_3$
<b>n-Pr</b>	(ou <b>Pr</b> ) propyle $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
<b>n-Bu</b>	(ou <b>Bu</b> ) butyle $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
<b>OAc</b>	acétoxy $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$
<b>Ph</b>	phényle $-\text{C}_6\text{H}_5$ (symbolisé aussi par : $\phi$ ou $\Phi$ )
<b>RMN</b>	résonance magnétique nucléaire
<b>t.a.</b>	température ambiante
<b>T<sub>f</sub></b>	température de fusion
<b>tBu</b>	tertiobutyle $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b>THF</b>	tétrahydrofuranne
<b>THP</b>	tétrahydropyranne
<b>Tol</b>	tolyle $-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{CH}_3$
<b>Ts</b>	tosyle (paratoluènesulfonyle) $-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{CH}_3$

---

# 1

# Généralités

---

## 1. Notions de fonction chimique et de groupe fonctionnel

---

Dans l'infinité des substances chimiques naturelles ou synthétisées chaque jour par l'homme, on peut repérer des analogies récurrentes concernant leurs propriétés physiques et chimiques. Celles-ci sont dues à la présence de certains *atomes* ou *groupes d'atomes* particuliers, qui sont responsables de ces propriétés spécifiques : ce sont des **fonctions chimiques** propres à la molécule.

Les molécules ont donc été classées en grandes *fonctions*, définies par la présence d'atomes ou de groupes d'atomes liés à leurs propriétés. Ceux-ci sont appelés groupes ou **groupements fonctionnels** de la molécule en question.

Ainsi, le but de ce cours est de définir et d'étudier les grandes caractéristiques et les principales propriétés des *fonctions chimiques* simples *les plus courantes* rencontrées dans le domaine de la **Chimie Organique** qui sont aussi celles de la chimie du vivant, c'est-à-dire de la **Biochimie**. Ces principales fonctions sont recensées dans le tableau de la page suivante qui regroupe leur nom, leur formule générale et leur appellation dans la nomenclature officielle utilisée internationalement.

Les composés de la chimie organique possèdent essentiellement quatre types d'atomes : **carbone**, hydrogène, oxygène et azote (C, H, O et N). Mais à ces éléments les plus importants car les plus courants, viennent se joindre souvent des métalloïdes comme les halogènes – éléments de la 7<sup>e</sup> colonne du tableau périodique simplifié – Cl, Br, I, du soufre S, du phosphore P, plus rarement de l'arsenic As et enfin des métaux alcalins : Na, Li, alcalino-terreux Mg ou de transition : Zn, Cd, Pb, Sn ou encore du silicium.

## 2. Nécessité de quelques rappels de chimie physique

---

Mais avant d'aborder, sous forme de *monographies*, l'étude de chaque fonction chimique particulière, il est nécessaire, voire impératif, afin de bien comprendre la structure et la réactivité de la plupart des composés organiques, de connaître et de maîtriser un certain nombre de notions de base sur la **structure atomique**, la nature et le mode de formation des **liaisons chimiques** s'établissant entre atomes de nature identique ou différente.

Ce sont donc quelques connaissances de **Chimie Physique** habituellement traitées dans la partie « *Atomistique-liaisons chimiques* » d'un cours de chimie générale dont l'étudiant aura besoin.


Formule	Nom de la fonction	Dénomination
$R-H$	alcane	...ane
	alcène	...ène
$R-X$ (X= Cl, Br, I)	dérivé halogéné	halogénoalcane
$R-O-H$	alcool	...ol
$R-NH_2$	amine	aminoalcane
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	aldéhyde	...al
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$	cétone	...one
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	acide carboxylique	acide ...oïque
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	ester	alcanoate d'alkyle
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'$	amide	
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$	chlorure d'acyle (d'acide)	
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$	anhydride d'acide	

Tableau des principales fonctions de la chimie organique

Certains concepts comme celui d'électronégativité d'un atome, de **polarisation** d'une liaison ou du caractère ionique d'une liaison covalente, sont incontournables si l'on veut comprendre la notion d'espèce *électrophile* et *nucléophile* et appréhender de façon rationnelle et logique la *réactivité* d'une fonction chimique particulière. Ces notions ainsi que le sens de déplacement des électrons lors de la formation d'une liaison, seront rappelés dans le **Chapitre 2** traitant des « **Effets électroniques** ».

Il nous a paru nécessaire également de rappeler ici très sommairement les grandes lignes des théories atomiques qui historiquement ont aboutit à la version la plus moderne : celle de la théorie quantique, conduisant à la notion d'**orbitale atomique**. Ainsi a-t-on expliqué la formation des liaisons par recouvrement ou fusion de ces domaines de probabilité de présence de chaque électron engagé dans la liaison pour former des **orbitales moléculaires**, zone de probabilité maximale de présence du doublet de liaison.

Après avoir rappelé la *nature* et la *forme* de ces orbitales, nous évoquerons comment leur traitement mathématique permet, grâce à la méthode de l'**hybridation**, de rendre compte des trois grands types de géométrie possibles pour l'atome de carbone : *tétraédrique*, *triangulaire* (angles de 120°) – donc plane – et *linéaire*, correspondant respectivement aux hybridations  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ .

Nous reviendrons aussi, de manière succincte, sur la méthode de Gillespie ou théorie V.S.E.P.R qui permet de façon simple et rapide de prévoir, par un simple décompte des doublets liants et non-liants entourant un atome, la géométrie de l'édifice polyatomique d'une molécule ou d'un ion donné(e).

### 3. Les différents modèles atomiques

---

La théorie la plus récente concernant le modèle atomique, initiée entre autres par **Albert Einstein** et **Louis de Broglie**, associe à toute particule matérielle (et donc à l'électron) de masse **m**, animée d'une vitesse **v**, **une onde** de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

dans laquelle **h** est une constante nommée constante de Planck.

Cette particule matérielle possède une énergie **E** telle que : **E = mc<sup>2</sup>** (relation d'Einstein) dans laquelle **c** est la vitesse de la lumière.

Les fondements de cette théorie associent à toute particule matérielle, donc à l'électron, une **fonction d'onde**  $\psi : \psi(x,y,z)$ . Cette fonction n'a pas de signification physique concrète. Seul son carré  $\psi^2(x,y,z).dv$  représente la **densité de probabilité**  $dP$  de trouver la particule dans un volume  $dv$  de l'espace, autour d'un point donné, à un instant donné.

Cette nouvelle théorie physique qui a révolutionné toute la science du début du 20<sup>e</sup> siècle, la **mécanique quantique**, est basée sur la résolution d'une équation complexe, l'**équation de**

**Schrödinger**, équation que l'on ne sait résoudre exactement que dans le cas de l'atome d'hydrogène, atome le plus simple de la classification périodique.

Pour tous les autres atomes, on ne sait trouver que des *solutions approchées*.

Cette équation se traduit sous forme de l'expression mathématique suivante :

$$\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} \right) + V(x, y, z) = E\psi$$

dans laquelle  $V$  est l'énergie potentielle de la particule et  $m$  sa masse.  $E$  est son énergie totale et la constante  $\hbar$  est égale à  $h/2\pi$ .

Cette mécanique quantique se différencie fondamentalement de la mécanique classique (Newtonienne) qui, bien qu'ayant fait ses preuves depuis près de trois siècles à notre « échelle humaine », ne se révélait manifestement plus adaptée à l'échelle de l'infiniment petit qu'est le règne atomique.

La différence majeure est que le déterminisme n'est plus absolu en ce sens que l'*on ne peut connaître de façon précise à la fois vitesse et position exacte d'une particule*.

Quand on connaît bien son énergie (par exemple sa quantité de mouvement  $mv$ ) on en est réduit à ne pouvoir calculer que des **probabilités de présence** de cette particule en chaque point de l'espace. Ce principe est connu sous le nom de **principe d'incertitude d'Heisenberg**.

Autre point capital, les grandeurs physiques associées à la particule et tout particulièrement son **énergie** ne peuvent s'échanger que par quantités bien définies nommées **quanta** (d'où le nom de mécanique quantique...) ceci attesté par de nombreuses expériences de spectroscopie. L'énergie de l'atome ne peut donc varier que de manière *discontinue* (on dit parfois aussi « discrète »).

## 4. Les quatre nombres quantiques

---

Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, apparaissent trois paramètres qui sont des nombres entiers nommés :  $n$ ,  $\ell$  et  $m$ , et qui ne peuvent prendre que certaines valeurs, contrainte nécessaire si l'on veut que les solutions de l'équation aient une signification physique concrète (probabilité = 1 de trouver la particule dans tout l'espace, par exemple).

- $n$  peut prendre toute valeur entière positive.
- $\ell$  peut prendre toute valeur entre 0 et  $n - 1$ , pour chaque valeur de  $n$ .
- $m$  peut prendre, pour chaque valeur de  $n$ , toute valeur comprise entre  $-\ell$  et  $\ell$  soit  $2\ell + 1$  valeurs.

Ceci peut être illustré par le tableau page suivante :



n	1		2			3								
l	0	0	1			0	1			2				
m	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
O.A.	1s	2s	2p			3s	3p			3d				

Règles de sélection sur les nombres quantiques caractérisant un électron

► **n** : le **nombre quantique principal** définit la **couche** électronique à laquelle appartient l'électron :  $n = 1$  couche K,  $n = 2$  couche L etc...

► **ℓ** le **nombre quantique secondaire** définit la **sous-couche** électronique.  $ℓ = 0$  sous-couche s ;  $ℓ = 1$  sous-couche p ;  $ℓ = 2$  sous-couche d.

► **m** se nomme le **nombre quantique magnétique**.

Un triplet de valeurs de **n**, **ℓ** et **m** données, définit une fonction d'onde  $\psi_{nlm}$ , solution de l'équation de Schrödinger, qui est nommée fonction orbitale ou **orbitale**. On remarque dans le tableau ci-dessus que les règles de sélection sur les nombres quantiques conduisent au fait qu'il n'existe **qu'une seule orbitale s**, dans une couche donnée, mais **3 orbitales p** et **5 orbitales d**.

Les trois nombres quantiques **n**, **ℓ** et **m** définissent donc **l'état d'un électron**, c'est-à-dire plus précisément l'orbitale dans laquelle il se trouve, sans oublier que lui est étroitement associée une énergie. Pour l'atome d'hydrogène, cette énergie ne dépend que de **n** et croît avec lui.

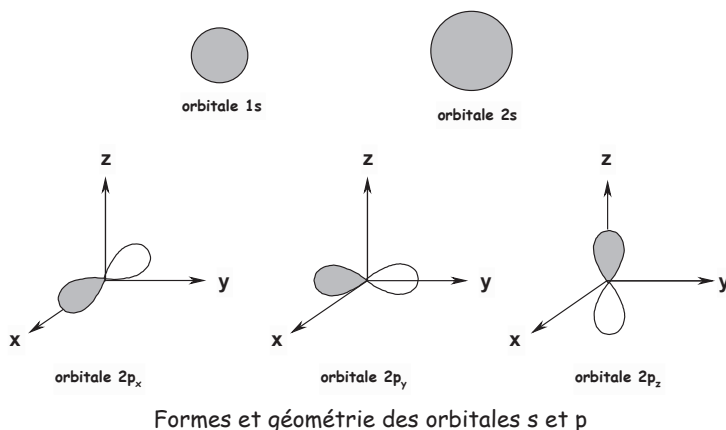
Enfin, il existe un 4<sup>e</sup> nombre quantique, le **nombre de spin** « **s** » ou **spin** tout court de l'électron. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$  fonction de son orientation dans un champ magnétique.

## 5. Formes des orbitales atomiques

Nous ne rentrerons pas ici dans les détails des considérations sur la variation de la fonction d'onde  $\psi$  en fonction de la distance de l'électron par rapport au noyau ou sur l'allure des courbes d'isodensité. Notre but est simplement de rappeler les représentations conventionnelles des différents « types » d'orbitales, **s**, **p**...

- Les orbitales **s** sont des **sphères** (de rayon augmentant avec la valeur de **n**).
- Les orbitales **p** sont des **lobes allongés** en « forme de 8 », de *symétrie axiale* et pour chacune d'entre elles, regroupées dans une même sous-couche, (**n** et **ℓ** identiques) orientée selon l'une des trois directions d'un trièdre trirectangle. On les nomme respectivement **p<sub>x</sub>**, **p<sub>y</sub>** et **p<sub>z</sub>** en fonction de leur orientation.

Le schéma page suivante les représente, telles que les logiciels de dessin conçus spécifiquement pour la chimie et ses diverses illustrations les proposent.



## 6. La méthode V.S.E.P.R ou méthode de Gillespie

Si les schémas ou diagrammes de Lewis sont très utiles car ils permettent le décompte des électrons de valence, liants et non liants d'une molécule donnée et ainsi d'appréhender comment les divers atomes sont liés entre eux, ils n'apportent en revanche *aucune information* sur la **géométrie spatiale** de cette molécule. Cela est pourtant souvent très utile, par exemple en chimie organique, pour connaître l'*encombrement stérique* de tout ou partie d'une molécule mise en œuvre dans un processus réactionnel...

Pour combler ce manque et remédier à cette insuffisance, la **méthode de R.J. Gillespie** ou **méthode V.S.E.P.R** (répulsion des paires électroniques de la couche de valence), élaborée vers 1954 est un outil pratique d'emploi et qui donne des résultats globalement satisfaisants.

Son principe fondateur exploite le fait que bien qu'une molécule adopte la géométrie qui rend son énergie *totale* minimum, Gillespie a constaté que la seule minimisation de l'énergie des électrons des orbitales liantes et non-liantes (doublets libres) permet une description assez fidèle à la réalité d'un très grand nombre de molécules courantes.

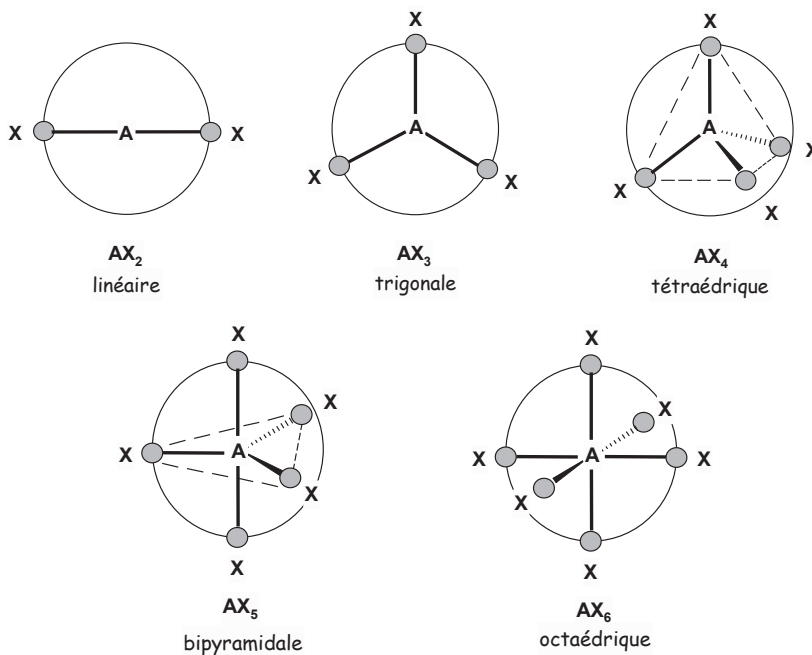
Le formalisme habituellement utilisé est de noter **A** l'*atome central* de l'édifice et **X** les *atomes voisins* liés à celui-ci. Les *paires* électroniques *libres* (ou non-liantes) entourant l'atome central **A** sont notées **E** (pour électrons...) et la molécule peut donc être représentée par une écriture du type :



dans laquelle **m** est le nombre de *doublets de liaison* et **n** celui de *doublets non liants*.

Ainsi l'arrangement des (**m+n**) paires électroniques (liantes ou libres) détermine leur géométrie. La géométrie la plus stable adoptée par la molécule étant celle pour laquelle les **répulsions** entre toutes ces paires électroniques sont **minimales**, puisque ce sont des charges électriques de même signe.

L'atome central **A** est alors supposé au centre d'une sphère et les atomes **X** susceptibles de se déplacer à la surface de celle-ci, les  $(m+n)$  paires électroniques adoptent la position qui minimise leurs répulsions c'est-à-dire qui les *éloigne au maximum* les unes des autres. Les différentes géométries possibles, pour des valeurs de  $(m+n)$  comprises entre 2 et 6 sont rassemblées ci-dessous :



#### Configurations spatiales qui minimisent la répulsion de 2 à 6 paires électroniques de la couche de valence

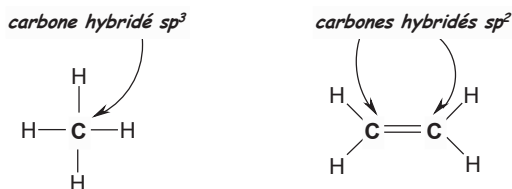
Dans un 1<sup>er</sup> temps on ne tient pas compte de la multiplicité éventuelle de la liaison : une liaison *double* ou *triple* est comptée comme **une** dans le nombre de liaisons **m** avec l'atome central. On affinera ensuite le propos en considérant que dans le cas de 2 ou 3 doublets, les répulsions sont plus fortes, ce qui amène à des ajustements angulaires par rapport au cas « idéal » avec de possibles resserrements ou écartements de certains angles entre atomes.

Il faut ensuite bien faire la distinction entre la **géométrie globale** de l'édifice (doublets liants et non-liants) – linéaire, trigonale, tétraédrique, bipyramidale ou octaédrique – dépendant de la valeur de la somme  $m+n$ , et la **géométrie de la molécule** elle-même, qui prend en compte *uniquement* les liaisons A–X, c'est-à-dire l'arrangement spatial des seuls doublets liants.

Ainsi les arrangements AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>E, AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>... sont *tous* globalement *tétraédriques*, puisque  $m+n = 4$  mais une molécule telle que H<sub>2</sub>S (H–S–H) constituée de trois atomes est manifestement plane et angulaire (forme « en V ») tandis que l'ammoniac NH<sub>3</sub> est pyramidale et que le méthane CH<sub>4</sub> est un véritable tétraèdre régulier.

## 7. La théorie de l'hybridation des orbitales

Les cours de chimie organique faisant systématiquement référence à cette notion, nous la présenterons ici succinctement. On parle en effet de *carbone* « **hybridé  $sp^3$**  » dans le méthane  $\text{CH}_4$  ou « **hybridé  $sp^2$**  » dans l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$ . De quoi s'agit-il ?



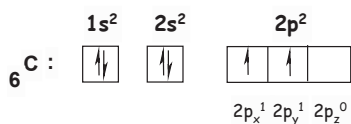
Il faut savoir que cette théorie n'est en aucun cas une *méthode prédictive* de la géométrie d'une molécule, donc de l'orientation dans l'espace des orbitales moléculaires de liaison les unes par rapport aux autres. En fait, connaissant (par diverses mesures expérimentales) les longueurs des liaisons et surtout les angles entre les différentes liaisons d'une molécule donnée (les angles de valence), on **reconstruit *a posteriori*** un modèle théorique qui permet de s'approcher au plus près de cette structure réelle connue.

Cela se fait par un « **réarrangement** » des orbitales de natures distinctes de l'atome en question qui se traduit, au plan mathématique, par des **combinaisons linéaires** des fonctions d'onde des orbitales atomiques concernées. Ainsi, par ce traitement, à partir de **n** orbitales atomiques de *formes* et d'*énergies différentes*, on rebâtit **n** nouvelles orbitales atomiques dites **orbitales hybrides**, (car possédant un caractère intermédiaire entre les précédentes) de *forme* et d'*énergie identiques*.

Nous traiterons, pour illustrer de façon concrète ce propos, les trois cas d'hybridation possibles de l'atome de **carbone** (tout en sachant que la méthode peut s'appliquer à n'importe quel atome...).

### 7-1. Hybridation $sp^3$ du carbone

Rappelons que la structure électronique de l'atome de **carbone** dans son état fondamental est :



et remarquons au passage que cet état fondamental ne permet en rien d'expliquer la *tétravalence du carbone* qui est la constante de toute la chimie du vivant !... puisqu'il ne possède que **deux** électrons célibataires.

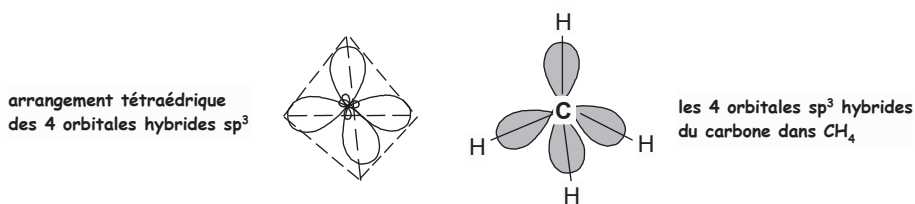
Pour expliquer la formation de tous les édifices où le carbone est lié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes simples (donc 4 doublets de liaison dans lesquels le carbone a apporté à

chaque fois  $1e^-$ ) la théorie prévoit, à partir d'une orbitale  $2s$  et des trois orbitales  $2p$  (d'où le symbolisme  $sp^3$ ) de construire 4 nouvelles orbitales hybrides appelées  $sp^3$  contenant chacune  $1e^-$  et qui pointent du centre d'un tétraèdre régulier vers les 4 sommets. Chaque orbitale hybride a la forme suivante :

forme d'une orbitale  
hybride  $sp^3$



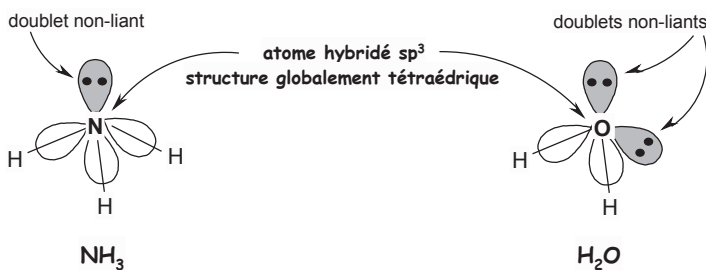
et les 4 orbitales hybrides  $sp^3$  de l'atome de carbone de la molécule de méthane peuvent être schématisées comme ci-dessous :



Arrangement orbitalaire dans la molécule de méthane  $CH_4$

On retrouve ainsi la description d'une structure de type  $AX_4$  du modèle de Gillespie (cf. § 6).

**REMARQUE** : les orbitales hybrides peuvent avoir la fonction d'orbitales liantes, comme ici, mais aussi d'orbitales non-liantes et être occupées dans ce cas par des doublets libres. Ainsi, les structures de types  $AX_3E$  et  $AX_2E_2$  du modèle V.S.E.P.R (où  $m+n$  est aussi égal à 4) – correspondant par exemple aux structures respectives de l'ammoniac  $NH_3$  et de l'eau  $H_2O$  ci-dessous – seront décrites de façon similaire, par une hybridation  $sp^3$  de l'atome d'azote ou d'oxygène :



Arrangement orbitalaire dans les molécules d'ammoniac et d'eau

mais où une ou deux de ces orbitales hybrides est (sont) occupée(s) par les électrons du (des) doublet(s) non-liant(s), les autres par les doublets de liaison des liaisons N–H ou O–H.

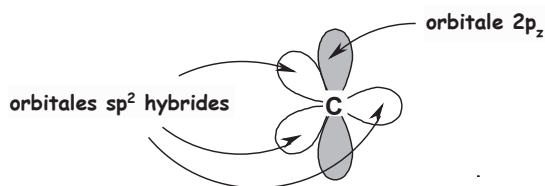
La géométrie de la molécule proprement dite, qui ne prend en compte que les liaisons covalentes, diffère de l'arrangement tétraédrique : l'ammoniac est *pyramidale* et l'eau plane et *coudée* (forme « en V ») – cf. fin du § 6 –.

7-2. Hybridation  $sp^2$  du carbone

La structure de l'éthylène  $C_2H_4$  où le carbone a une géométrie *triangulaire plane* ne peut manifestement pas être décrite par le type d'hybridation  $sp^3$  précédent.

Dans ce cas, la théorie prévoit de « réarranger » (de combiner linéairement) uniquement **1 orbitale s** (la 2s) avec **2 des 3 orbitales p** (les  $2p_x$  et  $2p_y$ ) – d'où le symbolisme  $sp^2$  –

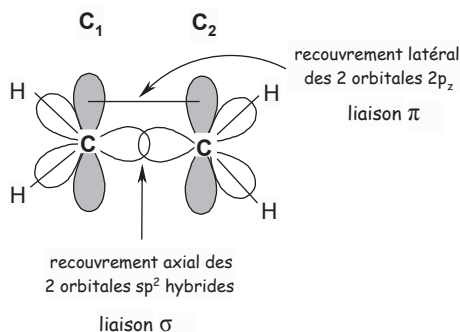
Ces trois nouvelles orbitales  $sp^2$  hybrides obtenues, pointent du centre d'un *triangle équilatéral* vers les trois sommets. Mais il reste l'orbitale  $2p_z$  qui n'a pas été affectée par le traitement mathématique de l'hybridation et qui a donc conservé sa forme de bilobe type « 8 allongé »...



Les orbitales d'un atome de carbone hybridé  $sp^2$

Le dessin ci-dessus illustre donc le modèle d'un état d'hybridation  $sp^2$  d'un atome de carbone. Ce schéma va nous permettre de comprendre la formation des deux liaisons carbone-carbone dans l'éthylène  $C_2H_4$  (et plus généralement toutes les liaisons doubles  $C=C$ ) et surtout pourquoi ces deux liaisons ne sont *pas de nature identique*.

Envisageons le rapprochement de deux atomes de carbone  $C_1$  et  $C_2$  tous deux hybridés  $sp^2$ , jusqu'à une distance telle qu'il commence à y avoir recouvrement des orbitales atomiques donc formation de liaison(s). Ceci peut être illustré par le schéma suivant :

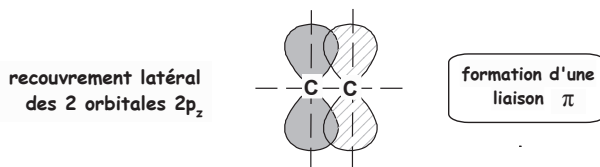


Arrangement orbitalaire dans la molécule d'éthylène  $C_2H_4$

On constate assez facilement que 2 orbitales  $sp^2$  vont se recouvrir (et donc fusionner) *selon leur axe* de symétrie (horizontal) pour former la 1<sup>re</sup> liaison. Cette liaison est appelée **liaison  $\sigma$**  comme toute liaison résultant d'un **recouvrement axial** d'orbitales.

Mais simultanément, vont se rapprocher et s'interpénétrer les 2 orbitales  $2p_z$ , non affectées par l'hybridation. Elles fusionnent selon une direction *perpendiculaire* à leur propre axe de symétrie. On parle alors de **recouvrement latéral** d'orbitales, caractérisé par une liaison nommée **liaison  $\pi$** .

Le schéma ci-dessous montre ce type de recouvrement conduisant à la formation de la liaison  $\pi$  :

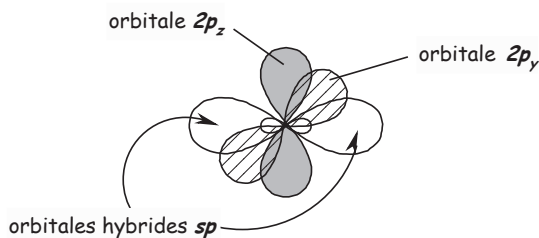


Un recouvrement axial est toujours plus intense, **plus important**, qu'un recouvrement *latéral* (donc il conduit à une liaison plus solide) ce qui doit se traduire en terme énergétique. C'est ce qui est effectivement constaté expérimentalement lors des mesures des énergies moyennes d'une liaison simple  $\sigma_{C-C}$  qui est de  $-347 \text{ kJ mol}^{-1}$  alors que celle d'une liaison  $\pi$  est de  $-268 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**REMARQUE** : ceci permet d'expliquer logiquement tout un pan de la chimie des alcènes, pour lesquels on observe des réactions d'**addition** dans lesquelles il y a rupture de la liaison  $\pi$  (la + fragile) tout en conservant la liaison  $\sigma_{C-C}$  la plus solide (*cf.* chapitre 4 § 1 et 2).

### 7-3. Hybridation $sp$ du carbone

Un 3<sup>e</sup> type d'hybridation du carbone permet de rendre compte de la géométrie **linéaire** des systèmes dits de type **acétylénique**  $-C\equiv C-$  qui possèdent une triple liaison carbone-carbone. Dans ce cas, seules une orbitale  $s$  et une orbitale  $p$  subissent le traitement de l'hybridation pour former 2 nouvelles orbitales  $sp$  hybrides, de forme et d'énergie identiques et dirigées suivant le même axe. Les orbitales  $2p_y$  et  $2p_z$  ne sont pas affectées par ce traitement et restent « pures ». Comme le montre le § 7.1 du Chapitre 4, la triple liaison est constituée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .



Les orbitales d'un atome de carbone hybridé  $sp$

# Chimie organique

**R**édigé à l'attention des étudiants en deuxième et troisième année de Licence de chimie et des candidats au CAPES de physique-chimie, cet ouvrage couvre l'ensemble du programme de chimie organique.

Constitué d'un **cours complet** et d'**exercices intégralement corrigés**, chaque chapitre aborde une fonction particulière, formant un corpus indispensable à l'étudiant pour réussir son année.

Cette nouvelle édition accroît sensiblement le nombre d'exercices proposés – particulièrement ceux de niveau L3 – et intègre également des questions de chimie organique issues de **sujets du CAPES externe**.

## Sommaire

1. Généralités
  2. Effets électroniques
  3. Stéréochimie
  4. Alcènes et époxydes – Alcynes
  5. Benzène et composés aromatiques – Arènes
  6. Diènes conjugués
  7. Dérivés halogénés : R-X
  8. Alcool : R-O-H
  9. Amines
  10. Aldéhydes – Cétones et dérivés
  11. Acides carboxyliques et dérivés
- Épreuves corrigées du CAPES externe de physique-chimie

## LES PLUS

- **Notions de base et fondamentaux**
- **Plus de 100 exercices d'application intégralement corrigés et classés par niveaux**
- **Questions de chimie organique issues de sujets récents posés au CAPES de physique-chimie**

**Christian Bellec** est docteur ès sciences. Universitaire, enseignant-chercheur en chimie, ses travaux se sont partagés entre le domaine de la synthèse organique et celui de l'électrochimie. Il est l'auteur de nombreux manuels de référence en chimie.

