

HAC305C Chimie du vivant

Isabelle LEFEBVRE-TOURNIER

isabelle.tournier@umontpellier.fr ; christelle.dupouy@umontpellier.fr

Pour mieux appréhender cet enseignement, les notions fondamentales de chimie organique développées en première année de licence seront revues rapidement :

- Effets structuraux (Polarité, effets inductifs et mésomères),
 - Réactivité chimique et mécanismes réactionnels;
 - Notions d'acidité et de basicité (selon Bronsted)

Etude de la réactivité chimique des grandes classes fonctionnelles simples (alcools, thiols, éthers, phénols, amines, aldéhydes, cétones, époxydes, acides carboxyliques et dérivés, **aromatiques**).

Volume horaire des enseignements

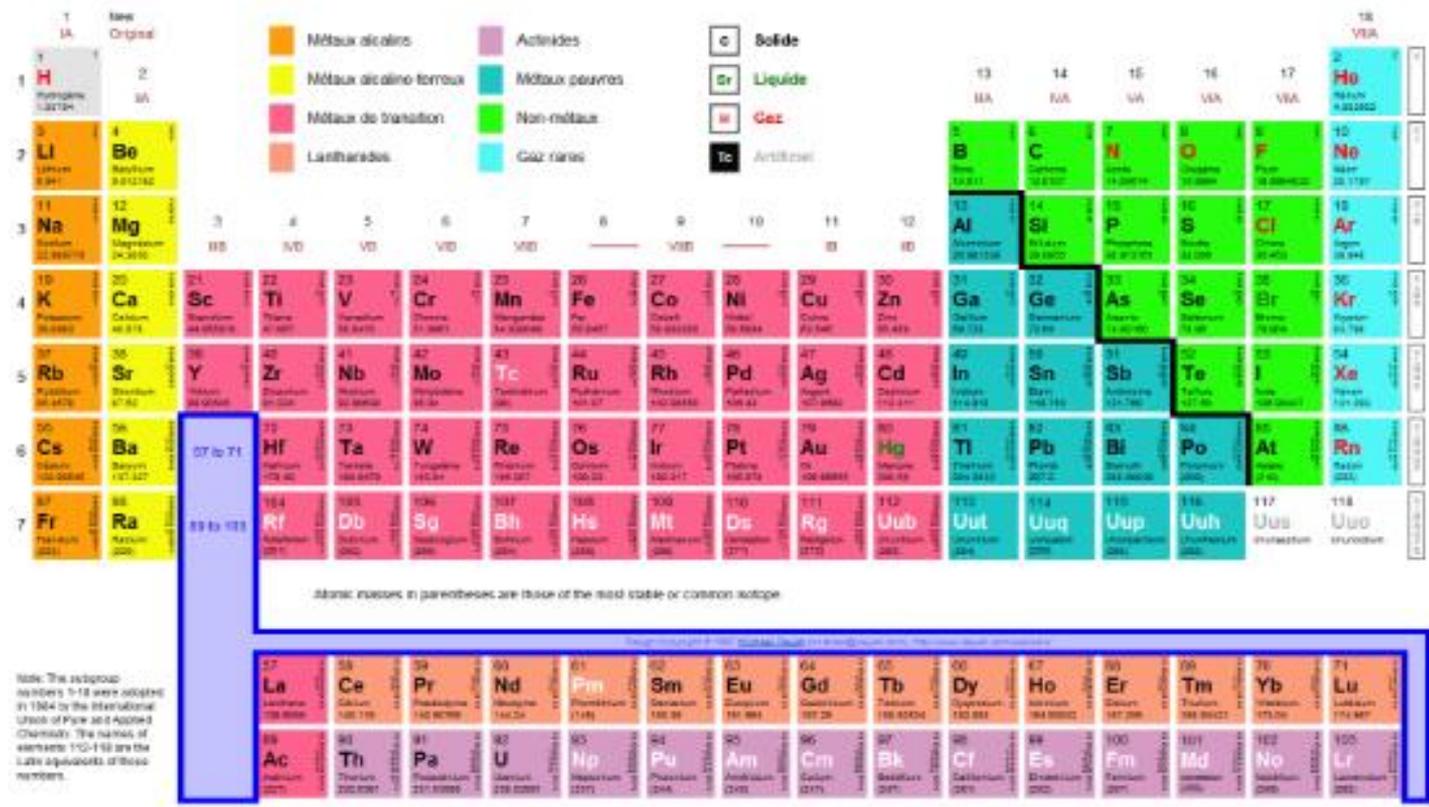
	27 heures	
Cours	15	
TD	12	8 séances

Modalités de contrôle de connaissances

Ecrit durée 2H

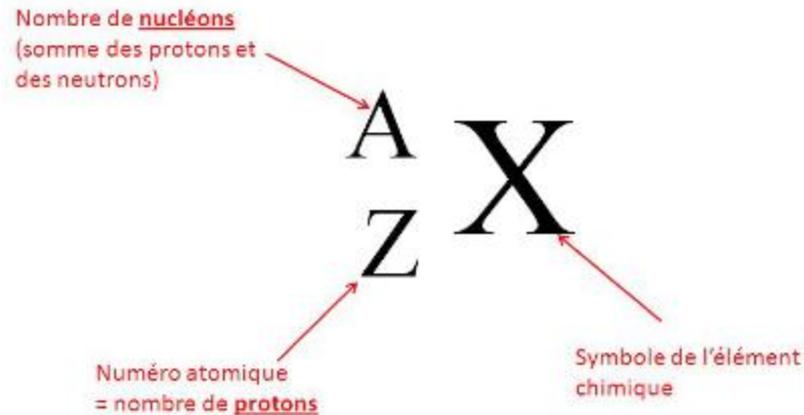
Rappels de cours: Le tableau périodique des éléments

Tableau périodique de Mendelief



Élément chimique

- Rappels de cours: Élément chimique



Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre)

La configuration électronique d'un atome

- La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.
- Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :
- Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n , ℓ , m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin (l'un de spin $+1/2$ et l'autre de spin $-1/2$).

Rappel: Les trois premiers nombres quantiques déterminent la taille (n), la forme (ℓ) et l'orientation (m) d'une orbitale atomique. Le dernier nombre quantique a été appelé nombre quantique de spin (m_s), il détermine l'état de spin d'un électron.

Orbitales atomiques et moléculaires

- Rappels de cours: Orbitale atomique

- Une orbitale atomique est définie par les trois nombres n , l et m . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques

		$l =$	0	1		2					3									
		$m =$	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3		
K	$n = 1$		□																	
L	$n = 2$		□	□	□	□														
M	$n = 3$		□	□	□	□	□	□	□	□										
N	$n = 4$		□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□		
			s	p			d					f								

Rappel: Les trois premiers nombres quantiques déterminent la taille (n), la forme (l) et l'orientation (m) d'une orbitale atomique. Le dernier nombre quantique a été appelé nombre quantique de spin (m_s), il détermine l'état de spin d'un électron.

Orbitales atomiques et moléculaires

- Rappels de cours: Orbitale atomique

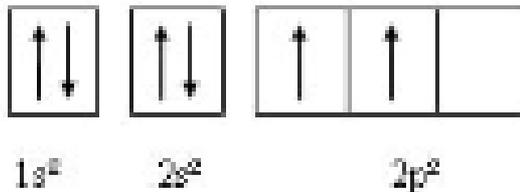
- Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.
- Pour une couche n , le nombre de cases est n^2 et le nombre d'électrons est $2n^2$.

Principe de stabilité

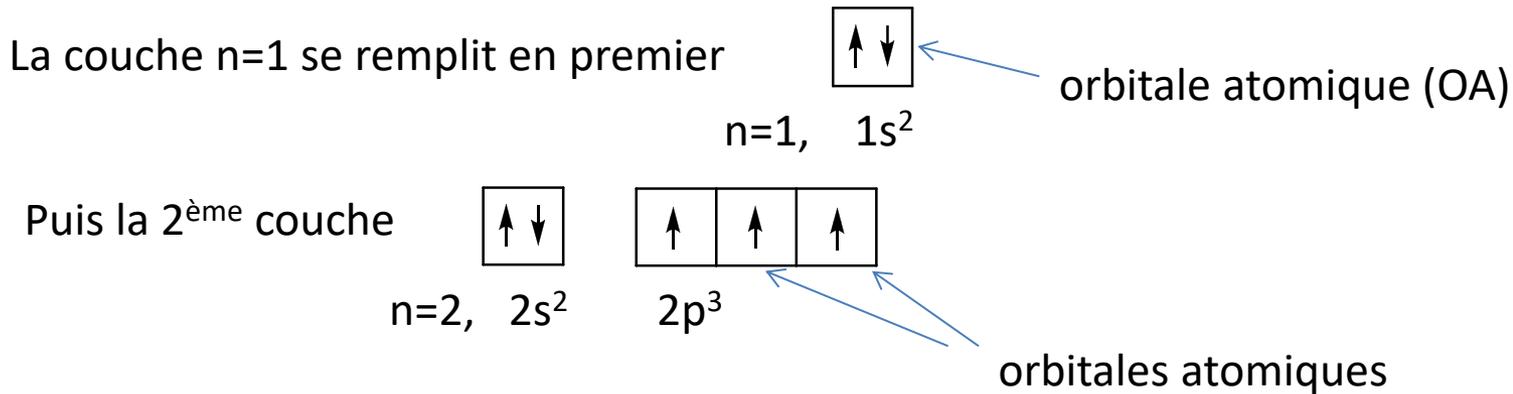
Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles.



Orbitales atomiques et moléculaires



La sous couche 2s est plus basse en énergie que la sous couche 2p.
Sous couche 2s est constituée d'une seule orbitale atomique (OA)
Sous couche 2p est constituée de 3 orbitales atomiques (3OA)

Remarque: chaque orbitale atomique peut contenir 2 électrons. Cependant ces 2 électrons sont de spin antiparallèle (spin opposé).

Il s'agit du **principe d'exclusion de Pauli** : on ne peut retrouver dans une même orbitale que 2 électrons et seulement s'ils sont de spin opposé.

Remarque : les couches et sous couches se remplissent dans un ordre défini.

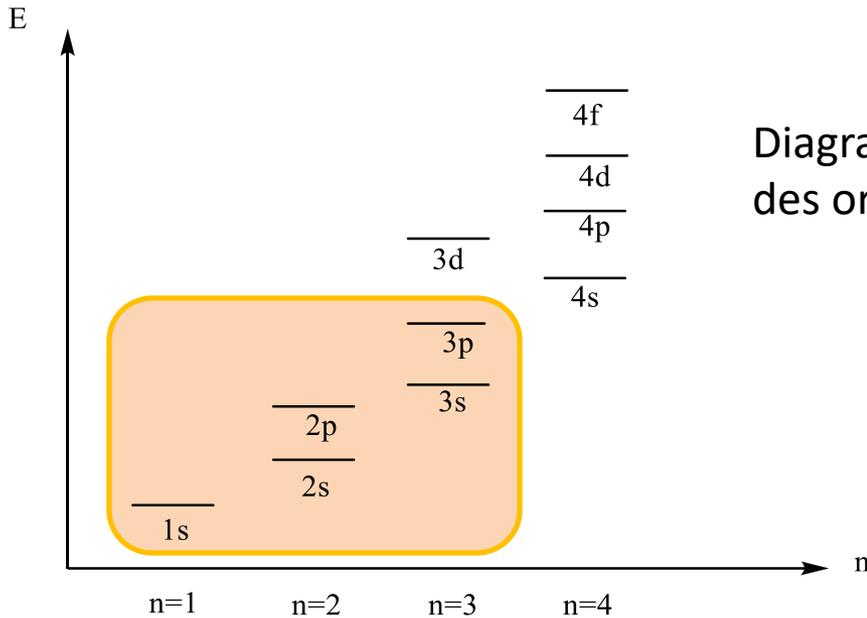
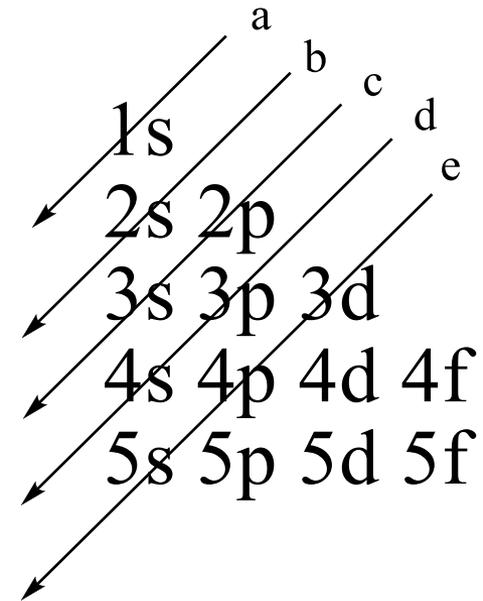


Diagramme des énergies relatives des orbitales atomiques

On peut observer que la couche 1s va se remplir en premier.

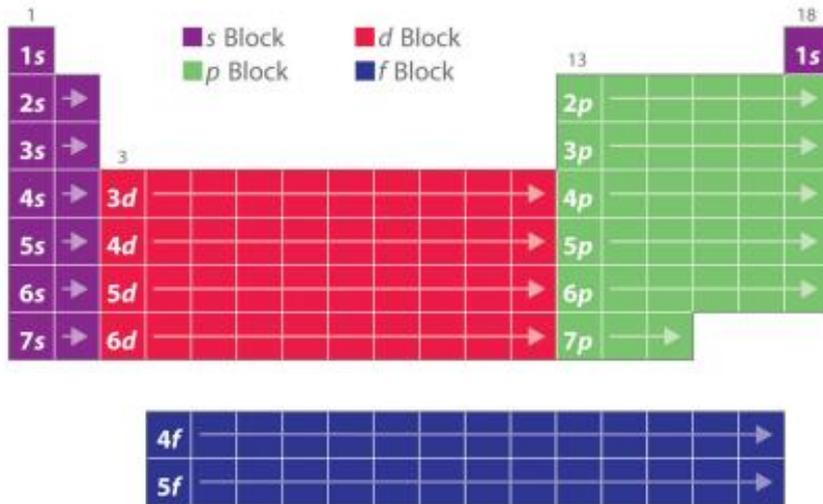
Puis la sous couche 2s va se remplir puis 2p puis 3s puis 3p puis nous constatons qu'avant de remplir la sous couche 3d c'est la sous couche 4s qui se remplit

Donc les sous couches vont se remplir par ordre d'énergie croissante, c'est ce que l'on appelle la **règle de Klechkowski**



- Ordre de remplissage des sous-couches:

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



- Sous-groupe A : contient les éléments dont la sous-couche externe est ns ou np .
- Sous-groupe B : contient les éléments dont la couche externe contient la sous-couche d .

Bloc s : Il est placé à gauche du tableau périodique et constitué par les colonnes 1 et 2 qui renferment les éléments dont la configuration électronique met en jeu les électrons ns_1 et ns_2 . Le nombre d'électrons de valence indique le numéro de la colonne.

Bloc p : Il est placé à droite du tableau périodique et constitué de six colonnes de 13 à 18 et correspond au remplissage progressif de la sous-couche np ,

Bloc d : Il est placé entre le bloc s et le bloc p est constitué de 10 colonnes de 3 à 12 mettant en jeu le remplissage progressif de la sous-couche $(n-1)d$

Bloc f : Ce bloc présenté en deux lignes, est placé en bas du tableau principal. Les éléments de ce bloc, correspondent au remplissage des sous-couches f .

- **Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique**

Famille des alcalins : Groupe IA

Les éléments dont la configuration électronique externe sont du type ns^1 .

Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

Famille des halogènes : Groupe VIIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

Famille des gaz rares

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme $ns^2 np^6$.

- **Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique**

Famille des alcalins : Groupe IA

Les éléments dont la configuration électronique externe sont du type ns^1 .

Famille des métaux alcalins (colonne 1, groupe IA):

Configuration électronique de la couche de valence de type ns^1 , elle comprend Li, Na, K, Rb (Rubidium), Cs (Césium) et Fr (Francium). Les alcalins sont des métaux qui ne possèdent qu'un seul électron de valence. Ils forment tous des cations en perdant un électron (Li^+ , Na^+ , K^+ etc...)

- **Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique**

Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

Eléments de la colonne 2, groupe IIA

(Be (Béryllium), Mg, Ca, Sr (Strontium), Ba (Baryum) et Ra (Radium))

Ils possèdent deux électrons de valence. Ils forment tous des cations en perdant deux électrons (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} etc)

Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique

Famille des halogènes : Groupe VIIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

Famille des halogènes (colonne 17, groupe VIIA). Ils ont 7 électrons de valence. Elle comprend le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate, ils sont des non-métaux et forment les ions F^- , Cl^- , Br^- , I^- et At^-

Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique

Famille des gaz rares

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme $ns^2 np^6$.

Famille des gaz rares (nobles ou inertes) (colonne 18, groupe VIIIA ou 0), cette famille comprend l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon, ils possèdent tous une couche externe complète $ns^2 np^6$, sauf $2He 1s^2$.

Leur couche externe ($ns^2 np^6$) est saturée, cela leur confère une grande stabilité, ils sont caractérisés par le degré 0, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (gaz inertes), ils sont chimiquement très stables

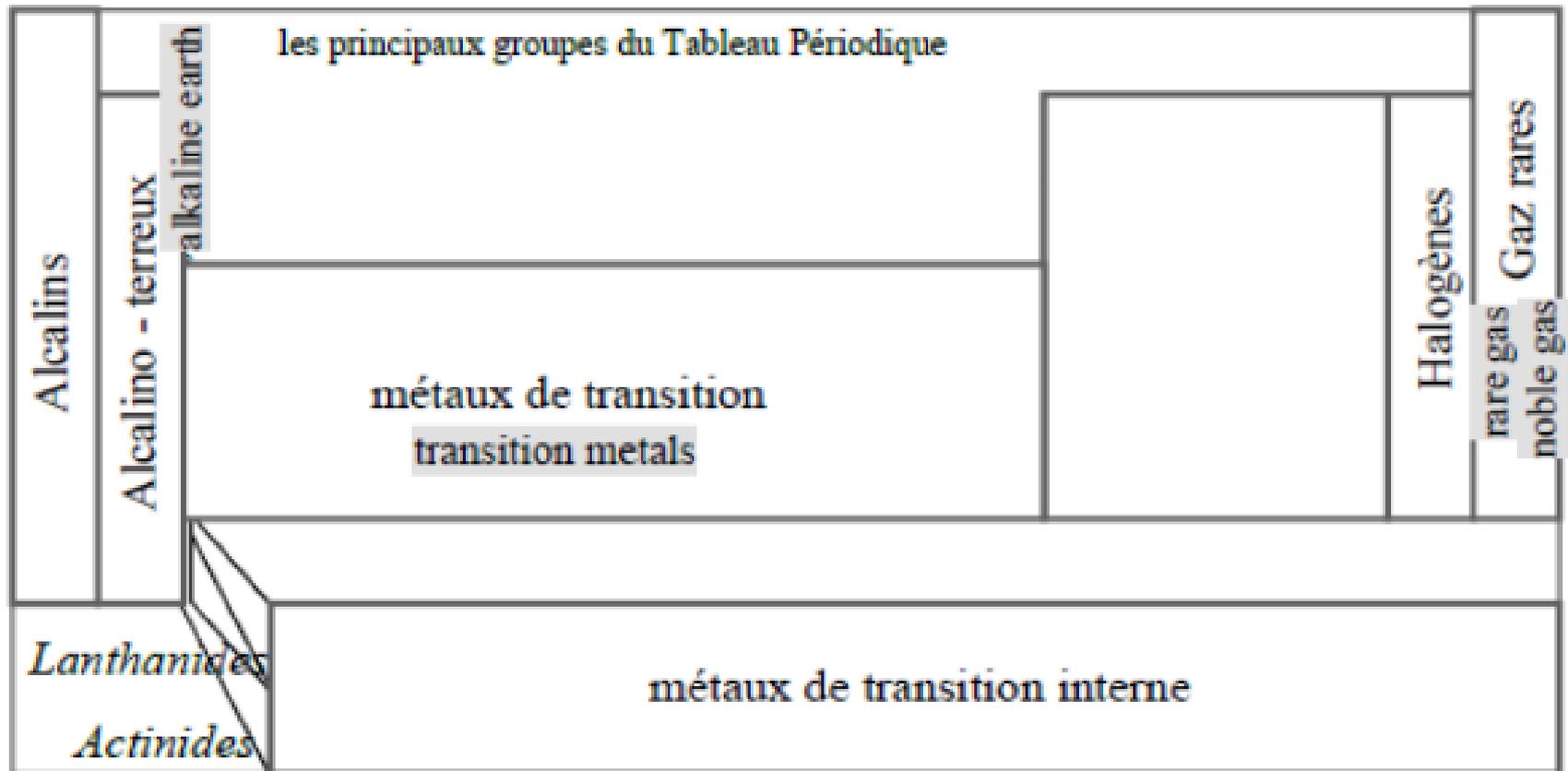
Rappels de cours: Les principales familles du tableau périodique

Éléments des terres rares

Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle les lanthanides. Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides.

Rq: les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f suivent le lanthane (La) d'où leur nom lanthanides, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f suivent l'actinium (Ac) d'où leur nom sont appelés les actinides.

Les principaux groupes du tableau périodique



Ionisation

Il peut y avoir ionisation d'un atome par perte d'un ou plusieurs électrons.

Un atome peut également s'ioniser en gagnant des électrons pour compléter sa dernière couche.



Rayon atomique

- Le rayon atomique (ou covalent) correspond à la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques d'une molécule diatomique homonucléaire.
- Le rayon d'un atome correspond à la distance moyenne entre le noyau et l'électron de la couche externe

Rayon atomique

- Lorsqu'on avance de gauche à droite sur une même ligne (période) du tableau périodique, on ajoute des électrons sur la même couche. Comme la charge nucléaire effective croît, les électrons subissent une attraction de plus en plus grande, les atomes deviennent ainsi de plus en plus compacts et de ce fait le rayon atomique diminue.

Sur une période :

si Z augmente \nearrow alors r_a diminue \searrow

$$\text{Si } Z \nearrow \Rightarrow F_{\text{att}} \nearrow \Rightarrow r_a \searrow$$

Rayon atomique

- En descendant dans une colonne du haut en bas, le nombre d'électrons périphériques augmente parce que le nombre de couches augmente et par conséquent le rayon atomique augmente.

- **Sur une colonne :**

si Z augmente ↗ alors r_a augmente ↗

Z ↗ le n ↗ ⇒ volume donc nuage électronique augment et r_a ↗

Couche de valence

- La couche de valence représente le niveau le plus externe.
- Il est à l'origine des propriétés chimiques des éléments. Les électrons de valence se situent sur les niveaux $(n-1)d^x ns^y$ (x et y variant selon le nombre d'électrons des atomes).



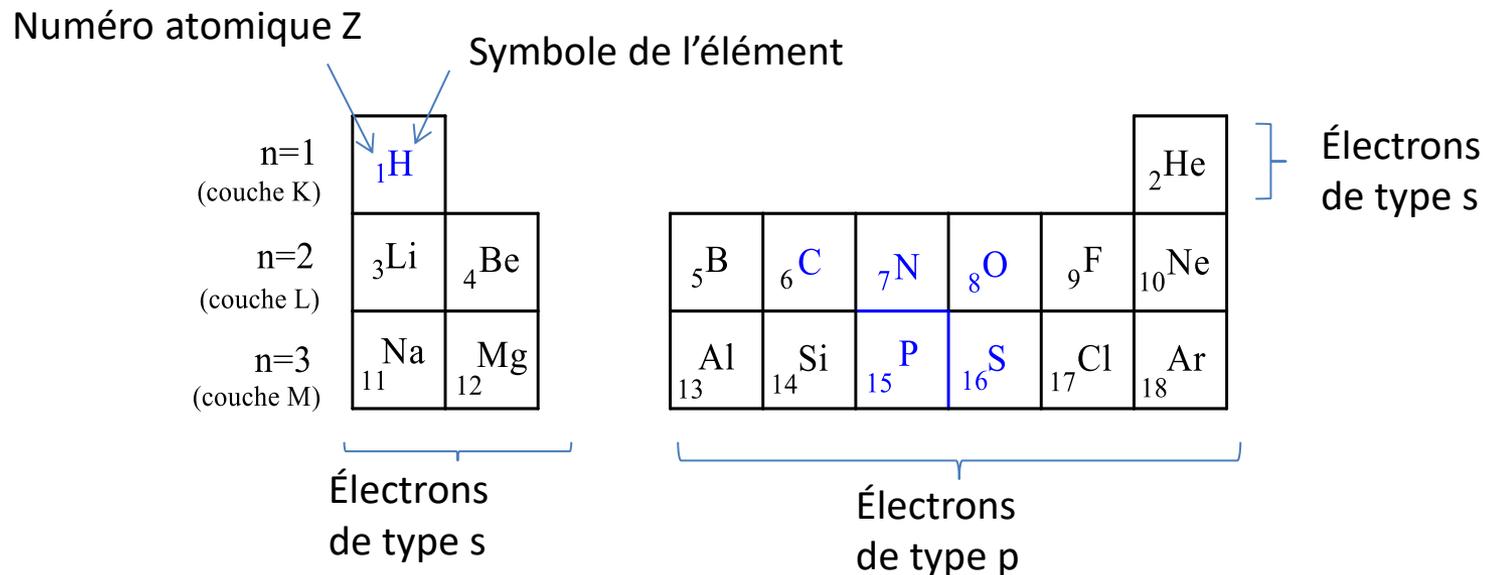
Electrons
de valence

Les électrons de valence sont ceux qui ont le nombre quantique n le plus grand.
Ce sont les e- les plus externes, et ils sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Orbitales atomiques et moléculaires

Quels sont les atomes fréquemment rencontrés en chimie organique?

A partir du tableau périodique, on peut indiquer les atomes fréquemment et occasionnellement rencontrés dans les molécules organiques:



Orbitales atomiques et moléculaires

Les électrons périphériques sont les seuls qui interviennent dans les combinaisons chimiques.

Ils sont soit de type **s** soit de type **p** pour ces éléments.

Qu'est-ce que les électrons périphériques ?

Ce sont les électrons de la dernière couche donc de la couche la plus externe par rapport au noyau. Ce sont les électrons qui participent aux liaisons.

Orbitales atomiques et moléculaires

- Les électrons sont répartis dans des couches constituées en sous couches, elles même subdivisées en orbitales.

1 ^{ère} couche	n=1 (couche K)	1H								2He	} sous-couche s
2 ^{ème} couche	n=2 (couche L)	3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne		
3 ^{ème} couche	n=3 (couche M)	11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar		
		} sous-couche s		} sous-couche p							

Orbitales atomiques et moléculaires

Par exemple l'atome d'azote (noté N) a un numéro atomique $Z = 7$

n=1 (couche K)	1H									2He
n=2 (couche L)	3Li	4Be		5B	6C	7N	8O	9F	10Ne	
n=3 (couche M)	11Na	12Mg		13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar	

sous-couche s sous-couche p

Il possède donc 7 protons (chargés +). Comme la charge électrique globale de l'atome est égale à 0 le nombre d'électron est donc égal à 7.

Ces électrons sont à répartir dans les différentes couches:

La première couche $n=1$ (située la plus près du noyau) ne peut contenir que 2 électrons. La 2^{ème} couche $n=2$, plus éloignée du noyau peut contenir au maximum 8 électrons.

On a donc dans le cas de l'atome d'azote 7 électrons à caser entre les 2 couches

La couche externe contient donc 5 électrons dans le cas de l'atome N

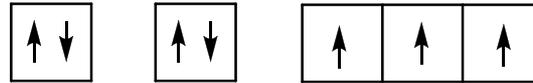
Orbitales atomiques et moléculaires

Définitions:

- *Les orbitales moléculaires* sont formées en combinant les orbitales de différents atomes.
- *Les orbitales hybrides* sont la combinaison d'orbitales du même atome.
- Les orbitales hybrides se forment lorsque les orbitales atomiques se mélangent, créant de nouvelles orbitales qui permettent aux atomes de se lier dans les molécules. Ce concept est essentiel pour comprendre la forme et les capacités de liaison des molécules en chimie.

Orbitales atomiques et moléculaires

Dans le cas de N, le numéro atomique $Z=7$



$1s^2$ puis $2s^2$ puis $2p^3$

- La sous couche 3p est constituée de 3 OA.
- Ces 3 OA sont de même forme et de même énergie, si bien qu'elles vont se remplir chacune avec 1 électron.
- C'est ce que l'on appelle **la règle de Hund**: avant d'apparier les électrons on place 1 électron dans chaque OA d'égale énergie de façon à ce que leurs spins soient parallèles.

Orbitales atomiques et moléculaires

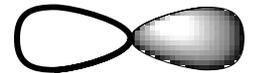
Quelles sont les formes de ces orbitales atomiques ?

- Les orbitales atomiques qui nous intéressent en chimie organique sont les orbitales s et p pour l'essentiel.

Les orbitales s ont une forme sphérique

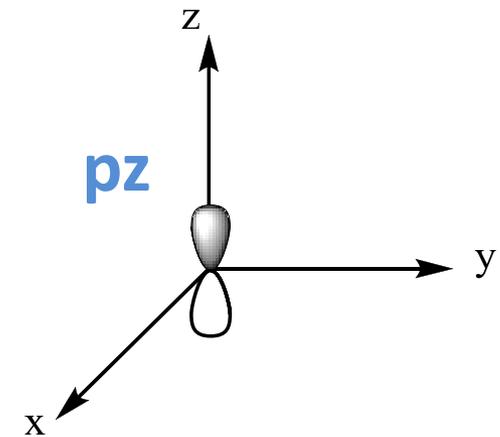
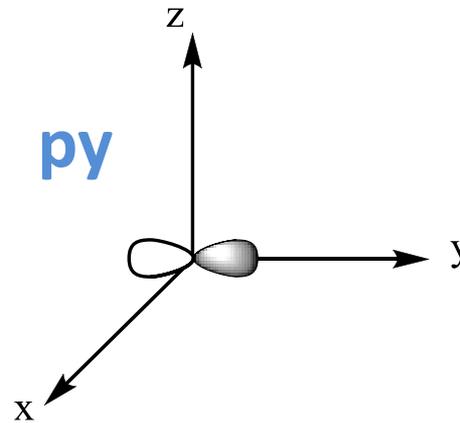
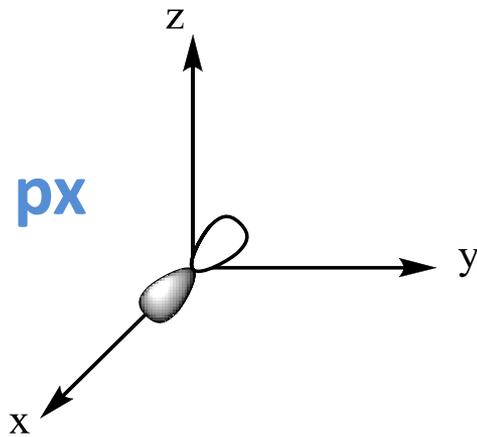


Les orbitales p ont une forme d'haltères



Orbitales atomiques et moléculaires

- Les **orbitales p** sont au nombre de 3, il s'agit des orbitales p_x , p_y et p_z



Orbitales atomiques et moléculaires

Pourquoi les orbitales ont cette forme ?

- L'électron se promène dans son orbitale de façon très rapide, dans toutes les directions de l'espace tout en restant toujours à l'intérieur de son territoire qui est l'OA.

Les orbitales sont des zones de probabilité de présence des électrons

Rq : Dans le cas de l'atome H, son diamètre est de l'ordre de 0,1 nm. Si l'on représentait le noyau avec la taille d'un pamplemousse (environ 10 cm) le diamètre de l'atome serait de l'ordre d'un km. La taille de l'électron serait celle d'une tête d'épingle. Et notre électron circulerait dans toutes les directions de l'espace dans cette sphère d'un km de diamètre.

Orbitales moléculaires et liaisons

- L'orbitale moléculaire résulte de la fusion de 2 OA.
- Elle caractérise la liaison chimique entre 2 atomes:
-
- On l'appelle la **liaison covalente**.

Il existe la **liaison sigma** (σ) et la **liaison pi** (π)

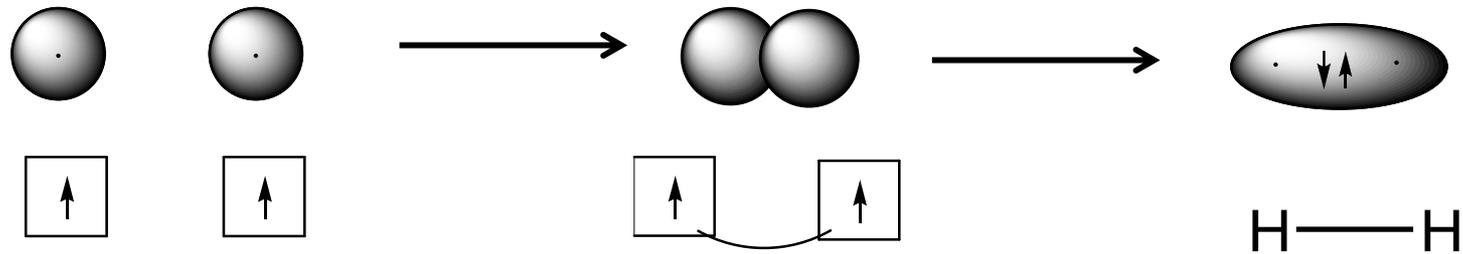
Orbitales moléculaires et liaisons

La liaison sigma σ

- C'est la liaison la plus courante en chimie organique.
- Elle est symbolisée par un trait –
- Elle résulte de la mise en commun entre 2 atomes de 2 électrons par recouvrement des orbitales atomiques pour donner une orbitale moléculaire

Dans le cas de la liaison sigma le recouvrement des orbitales atomiques se fait de manière coaxiale. La liaison qui en résulte est localisée et solide.

La liaison sigma peut se faire par recouvrement entre 2 orbitales de type s

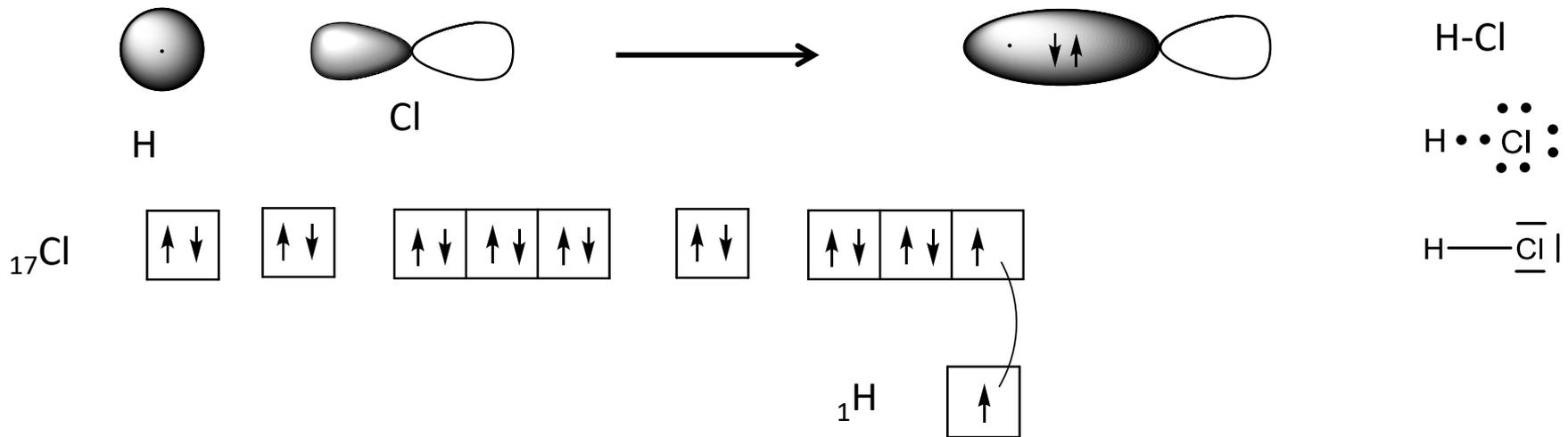


H-H mise en commun de 2 électrons permet d'atteindre la structure électronique du gaz rare le plus proche ici l'Hélium He ($1s^2$)

Les 2 électrons sont dans la même orbitale moléculaire (OM) mais sont de spin opposé

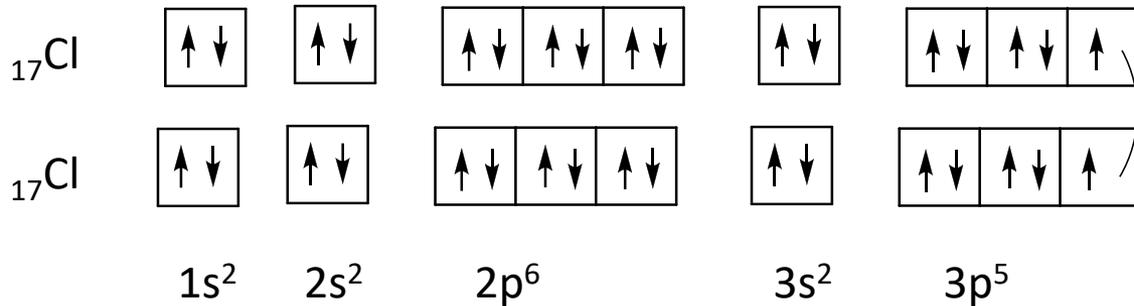
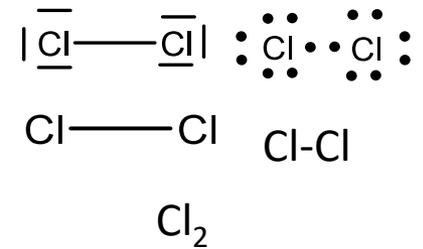
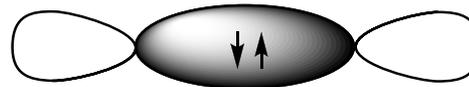
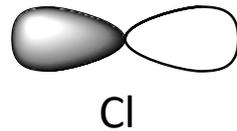
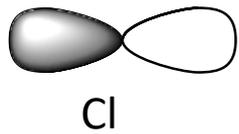
Exemple: Le chlorure d'hydrogène HCl

Par recouvrement entre une orbitale **s** de l'H
et une orbitale **p** du Cl



Exemple: Le dichlore Cl₂

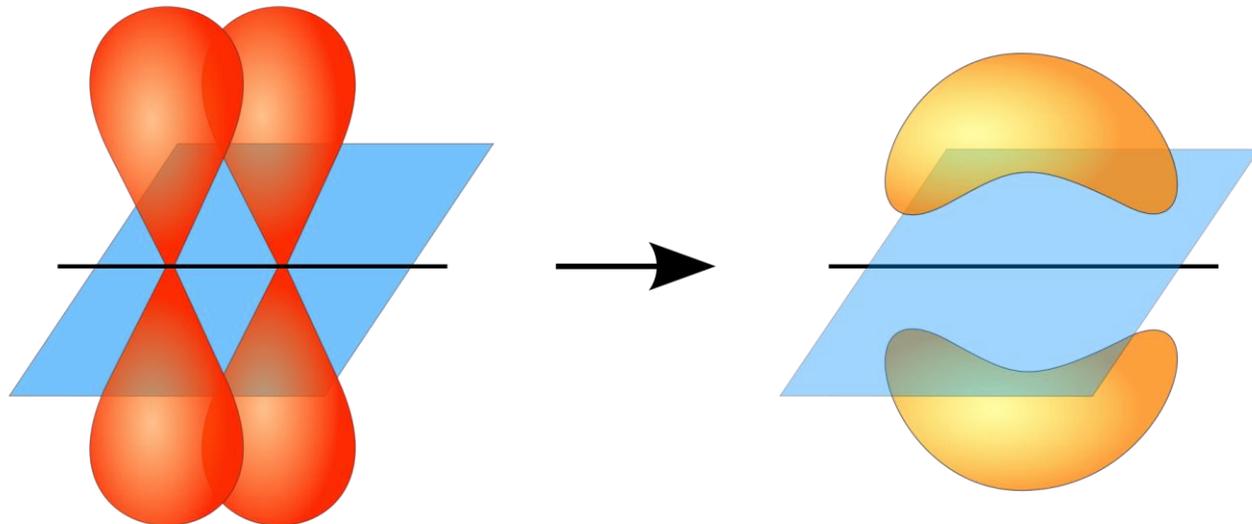
Par recouvrement de 2 orbitales **p** du Cl



Orbitales moléculaires et liaisons

La liaison pi π

- Une liaison π (prononcé pi) est une liaison chimique covalente dans laquelle deux lobes d'une orbitale atomique occupée par un électron unique se recouvrent avec deux lobes d'une orbitale occupée par un électron d'un autre atome.



Orbitales moléculaires et liaisons

La liaison pi π

- Dans le cas de la liaison pi le recouvrement n'est plus coaxial. Il y a recouvrement latéral des OAp lorsque leurs axes de symétrie sont parallèles.
- Cependant ce recouvrement latéral des OAp ne peut se faire que s'il y a déjà une liaison sigma entre les 2 atomes par recouvrement coaxial.

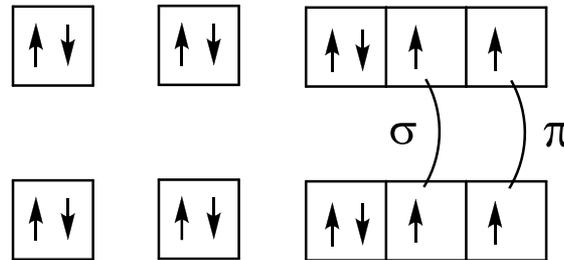
Les liaisons pi sont impliquées dans les doubles liaisons.
L'ensemble des 2 liaisons (sigma et pi) est symbolisé par
un double trait =

Orbitales moléculaires et liaisons

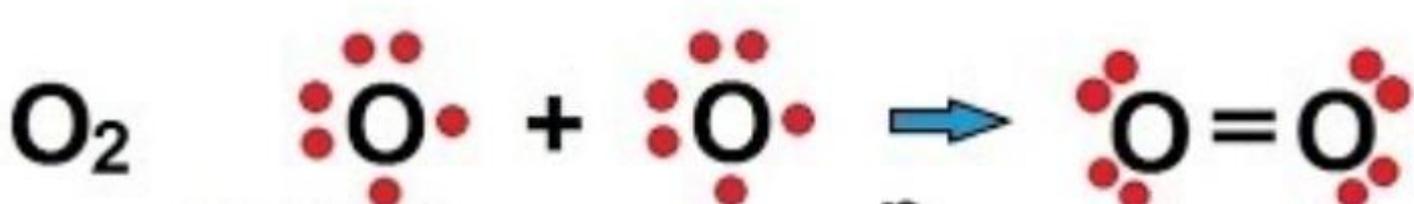
La liaison pi π

Ex: Molécule de dioxygène O_2

${}_8O\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

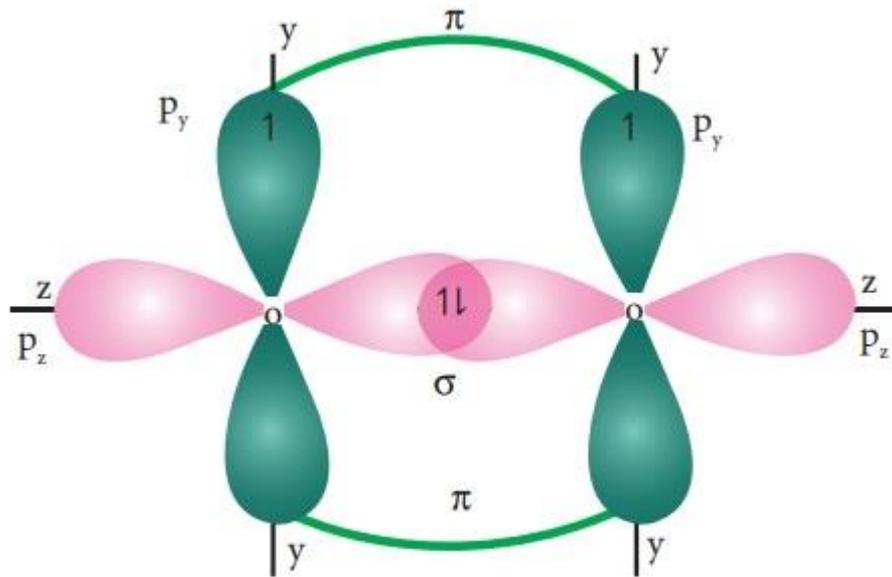


${}_8O\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$



Orbitales moléculaires et liaisons

On ne représente que les OA p_y et p_z .



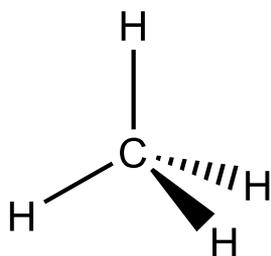
Remarque importante : le recouvrement latéral est moins important que le recouvrement coaxial. Or une liaison est d'autant plus forte (solide) que le recouvrement entre les OA est plus grand.

Fig 10. 21 Formation of π bond in O_2 Molecule

Donc une liaison pi est moins forte qu'une liaison sigma. Elle sera donc plus réactive qu'une liaison sigma

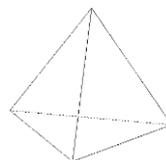
Hybridation des orbitales atomiques :

Ex : molécule de méthane

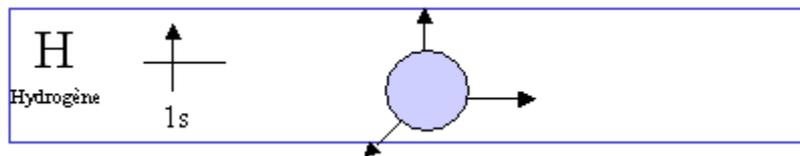


Ici les 4 liaisons sont identiques.

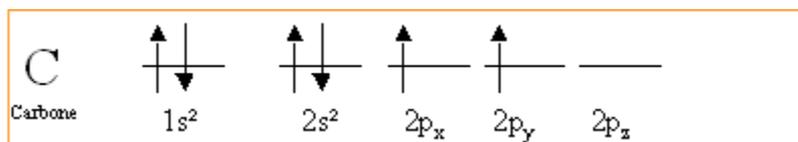
Tétraèdre



Les atomes d'hydrogène possèdent 1 électron placé sur l'orbitale s. (sphérique).

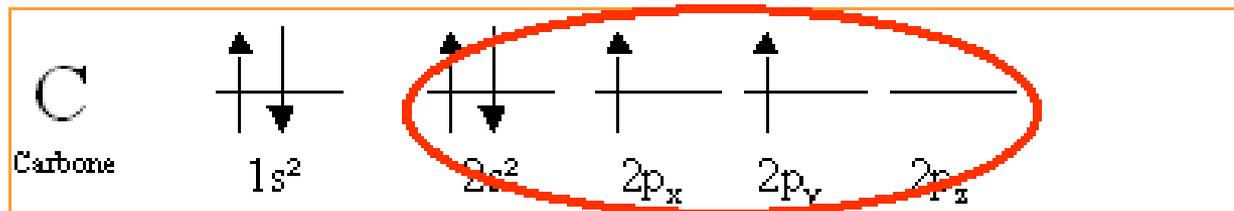


Regardons maintenant la configuration électronique du carbone :

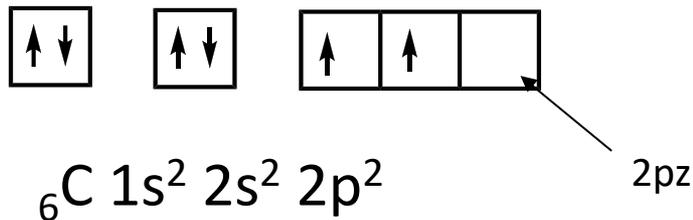


Hybridation des orbitales atomiques :

- Pour rappel, ce sont les électrons les plus externes (ceux de la couche de valence) qui sont concernés par la chimie.
- Par conséquent pour le carbone, il s'agit des 4 électrons situés dans la couche 2.



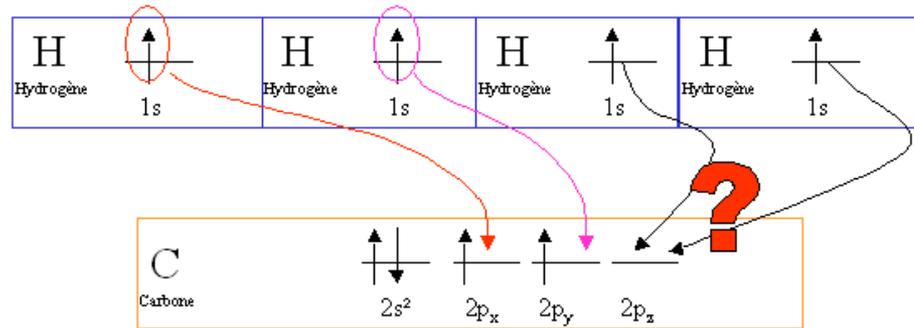
couche de valence



Hybridation des orbitales atomiques :

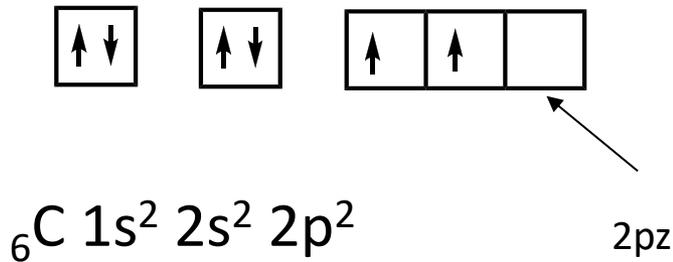
Cas de la molécule CH₄:

CH₄ - création des liaisons carbone-hydrogène



Les deux liaisons en P_x et P_y auront chacune la même énergie. Mais les liaisons en P_z seraient différentes et donc auraient une énergie différente.

Hybridation de l'atome de carbone



La structure électronique du carbone dans son état fondamental n'explique pas le fait que dans la plupart des molécules organiques, le carbone est tétravalent (c'est à dire qu'il forme 4 liaisons)

Exemple dans le méthane (CH_4), le C est lié à 4 atomes d'H. Il faut donc admettre que le C possède virtuellement 4 électrons non appariés sur sa couche de valence.

Pour expliquer l'existence des 4 liaisons il faut imaginer que dans ces composés le C est dans un état voisin d'un état excité où 1 électron 2s est passé dans la case 2pz



Ceci permet d'expliquer la tétravalence du C mais pas le fait que dans le CH_4 les 4 liaisons CH sont identiques.

Hybridation de l'atome de carbone

Pour expliquer l'équivalence des 4 liaisons du CH_4 il faut admettre qu'au moment où le carbone effectue ses liaisons les orbitales atomiques sont modifiées.

Cela signifie qu'à partir d'une OAs et 3 OAp on arrive à 4 OA identiques que l'on appelle OA hybrides.



4 OA hybrides

Plusieurs combinaisons sont possibles

- Carbone hybridé sp^3 \longrightarrow 4 OA hybrides

- Carbone hybridé sp^2 \longrightarrow 3 OA hybrides

- Carbone hybridé sp \longrightarrow 2 OA hybrides