

COURS
DE
CHIMIE

J. ARZALLIER C. MESNIL

CHIMIE ORGANIQUE

1. GÉNÉRALE

Mathématiques supérieures et spéciales

Premier cycle universitaire

VUIBERT

CLASSES
PRÉPARATOIRES

A LA MEME LIBRAIRIE

CHIMIE ORGANIQUE

1. GÉNÉRALE

VUIBERT

A LA MÊME LIBRAIRIE

Par P. et J.-C. Morlaës :

Cours de Chimie (à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire).

Structure de la matière. — Vol. 16 X 24 cm, de 224 pages.

Les solutions aqueuses. — Vol. 16 X 24 cm, de 312 pages.

Cinétique chimique. — Vol. 16 X 24 cm, de 176 pages.

Thermodynamique chimique. — Vol. 16 X 24 cm, de 160 pages.

*

**

Exercices de Chimie (à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire).

Cinétique chimique et structure de la matière. — Vol. 16 X 24 cm, de 264 pages.

Thermodynamique chimique. — Vol. 16 X 24 cm, de 152 pages.

Les solutions aqueuses. — Vol. 16 X 24 cm, de 264 pages.

*

**

Par J. Boutigny :

Cours de Physique (à l'usage des étudiants de la classe de Mathématiques supérieures et du premier cycle universitaire).

Programmes 1981.

Électricité 1. — Vol. 16 X 24 cm, de 104 pages.

Mécanique 1. — Vol. 16 X 24 cm, de 224 pages.

Thermodynamique. — Vol. 16 X 24 cm, de 256 pages.

*

**

Cours de Physique (à l'usage des étudiants des classes de Mathématiques spéciales M, M', P et P' et du premier cycle universitaire).

Programme 1982.

Mécanique 2. — Vol. 16 X 24 cm, de 256 pages.

Électricité 2. — Vol. 16 X 24 cm, de 480 pages.

Optique. — Vol. 16 X 24 cm, de 208 pages.

*

**

Exercices de Physique (à l'usage des étudiants des classes de Mathématiques supérieures et spéciales).

Programmes 1981.

Mécanique 1. — Vol. 16 X 24 cm, de 240 pages.

Thermodynamique. — Vol. 16 X 24 cm, de 128 pages.

Électricité 1. — Vol. 16 X 24 cm.

Programmes 1982.

Mécanique 2. — Vol. 16 X 24 cm, de 128 pages.

Électricité 2. — Vol. 16 X 24 cm, de 272 pages.

Optique. — Vol. 16 X 24 cm, de 96 pages.

062
A797
v.1

8560531

Jacques ARZALLIER
Professeur en classe de Mathématiques spéciales P
au Lycée Jean Bart-Dunkerque

Claude MESNIL
Professeur en classe de Mathématiques spéciales
au Lycée Hoche-Versailles

avec la collaboration de

Jean-Pierre FOULON
Professeur en classe de Mathématiques spéciales P'
au Lycée Chaptal

CHIMIE ORGANIQUE

1. GÉNÉRALE



Mathématiques supérieures et spéciales
Premier cycle universitaire

esperé, vers les



merche qui lei

le loi du 11 ma
ue les copies
destinées à une u
dans un but de
partielle faite se

utilises l'année 191 de l'article 401)

Cette reproduction ou reproduction est autorisée par le Code pénal.

une contrainte sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

E8660531

VUIBERT

DIFFUSEURS VUIBERT

- ALGÉRIE** : E.N.A.L.
3, boulevard Zirout Youcef EL DJAZAIR (ALGER)
O.P.U.
place centrale Ben Aknoun EL DJAZAIR (ALGER).
- BELGIQUE** : ÉDITIONS ET DIFFUSION
16, rue de Chambéry, 1040 BRUXELLES.
- CANADA** : LE DIFFUSEUR
CP 85, BOUCHERVILLE J4B 5E6 QUÉBEC.
- MAROC** : SMER-DIFFUSION
3, rue Ghazza, RABAT.
Succursale : 73, rue Pierre Parent. CASABLANCA.
- PORTUGAL** : LIDEL
Rua D. Estefânia, 183-R/C DTO, 1096 LISBOA CODEX.
- SUISSE** : DIFFUSION S.N.L.
79, route d'Oron, 1000 LAUSANNE 21.
- TUNISIE** : S.T.D.
5, avenue de Carthage TUNIS.
S.T.D.
48, rue Dag Hammarskjöld, SFAX.

ISBN : 2-7117 - 4197-4

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© Librairie Vuibert, décembre 1984.
63, bd St-Germain
75005 Paris



Préface

La chimie a-t-elle dans l'enseignement français la place qu'elle mérite ? J'en doute fortement, mais néanmoins je ne suis pas trop inquiet sur son sort tant elle compte de défenseurs de valeur.

C'est ainsi que trois professeurs des classes préparatoires, réunissant l'expérience de l'enseignement, d'abord, mais encore la pratique des jurys de concours aussi bien que la pratique du laboratoire de recherche, mettent le présent ouvrage à la disposition des étudiants. Ils apportent ainsi leur contribution à la « défense et à l'illustration » de la chimie, ce dont ils doivent être remerciés.

C. Mesnil et J. Arzallier avec la participation de J.-P. Foulon se sont, pour le moment, limités à la chimie organique. C'est dans nos classes préparatoires une science toute jeune puisqu'elle ne compte qu'une vingtaine d'années et son enseignement évolue rapidement.

Dans la mise au point qui nous est offerte, le premier tome regroupe les notions générales, c'est dire que nous attendons avec impatience le tome suivant qui permettra au lecteur d'aller et venir aussi souvent qu'il en est besoin entre le fait chimique et sa rationalisation. Les instructions officielles accompagnant les programmes qui rentrent en vigueur en 1984 ne rappellent-elles pas que la chimie, science du concret et science expérimentale, est certes rationalisable à partir des principes élaborés notamment depuis une cinquantaine d'années, mais rationalisable a posteriori, la prévision a priori des phénomènes restant étroitement tributaire de données empiriques.

Je ne voudrais pas quitter les étudiants qui abordent cet ouvrage sans insister sur le caractère expérimental de la chimie, évoqué ci-dessus. Puissent-ils trouver dans l'étude des pages qui suivent un encouragement à la pratique concrète : les laboratoires de leurs établissements leur offrent, au stade de l'initiation, des possibilités qu'ils sauront exploiter complètement et qui les conduiront nombreux, je l'espère, vers les laboratoires industriels ou de recherche qui les attendent.

R. Bresson

Doyen de l'Inspection générale
de Sciences Physiques.

Avant-Propos

Ce cours de chimie organique s'adresse aux étudiants des classes préparatoires aux grandes écoles. Il comprend deux ouvrages. Celui-ci présente la chimie organique générale et prépare l'étude des réactions organiques faite par classes de composés.

Pour des raisons de progression logique et cohérente et d'utilisation en Mathématiques Spéciales, ce livre traite les programmes de chimie organique générale des classes de Mathématiques Supérieures et de Mathématiques Spéciales sans en suivre le découpage entre ces deux années. Certaines questions sont ainsi approfondies à l'intention des étudiants de Mathématiques Spéciales (comme, par exemple, l'étude de la liaison covalente). Cet ouvrage couvre également les programmes des classes de biologie Mathématiques Supérieures et de celles préparatoires aux écoles vétérinaires. Quelques compléments spécifiques à ces classes sont donnés (projection de Fischer, séries D et L). Dans le but d'élargir l'intérêt du lecteur ou de satisfaire sa curiosité, afin de préciser certaines notions ou d'en montrer des prolongements, les auteurs ont jugé utile d'apporter quelques compléments. Ceux-ci se distinguent par une typographie plus fine. Cet ouvrage pourra donc aussi rendre des services aux étudiants préparant les concours du CAPES et de l'agrégation.

L'ouvrage se fixe pour principaux buts :

- de présenter le langage de la chimie, formulation et nomenclature ;
- d'introduire le modèle de la liaison covalente en insistant sur la notion de recouvrement d'orbitales, sur la méthode de l'hybridation des orbitales atomiques et sur la méthode de la mésomérie ;
- de préciser les notions de déplacements électriques ;
- d'étudier la stéréochimie des composés organiques ;
- d'indiquer les modes de raisonnement et les moyens permettant de comprendre la réactivité en chimie organique.

Pour une meilleure assimilation des notions introduites, de nombreux exercices figurent à la fin de chaque chapitre ; quelques-uns sont suivis d'une solution complètement rédigée ; pour tous les autres, les réponses sont données à la fin du livre.

Les renvois à l'intérieur d'un même chapitre sont indiqués par le numéro du paragraphe concerné (exemple : voir 3.2.a) ; si le renvoi s'adresse à un chapitre différent, celui-ci est alors mentionné.

Nous tenons à remercier nos collègues qui, au sein de séminaires sauvages de chimie, ont contribué par des discussions, des exposés et des échanges d'idées fructueux, à préciser des notions exposées dans ce livre. Nous remercions particulièrement Didier Cauchy, professeur au lycée d'Amiens, d'avoir bien voulu relire les épreuves et Guy Bouchoux, assistant à l'école polytechnique, pour le spectre de masse de la propanone qu'il a réalisé pour nous. Nous remercions également nos élèves qui, par leurs questions et remarques, ont permis une amélioration du cours qui est exposé ici.

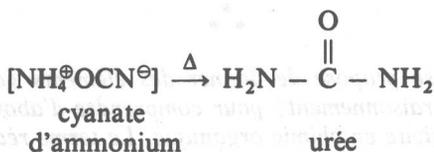
Selon le mot de Laplace, « ce que nous connaissons est peu de chose, ce que nous ignorons est immense » ; il est de plus difficile d'être à la fois rigoureux et concis ; aussi nous serions reconnaissants aux collègues et étudiants qui voudraient bien nous faire part de leurs remarques.

Les auteurs.

Introduction

La chimie organique apparaît d'abord dans l'histoire comme la chimie des composés du carbone (dans ce sens, les atomes autres que ceux de carbone et d'hydrogène sont toujours appelés *hétéroatomes*) et s'intéressait aux choses de la vie, alors que la chimie minérale (inorganique) étudiait les composés dérivés des minéraux.

Il fallut attendre 1828 pour que soit réalisée la première synthèse d'une molécule dite organique : le chimiste allemand F. Wöhler obtint alors de l'urée, identifiable à un échantillon authentique naturel, par décomposition thermique du cyanate d'ammonium selon la réaction



Des milliers de molécules furent synthétisées depuis cette date jusqu'à nos jours et sont répertoriées dans des « atlas » que l'on peut consulter dans les bibliothèques spécialisées : les « Chemical Abstracts ».

Depuis une cinquantaine d'années, les mécanismes d'un certain nombre de types de réactions furent élucidés, grâce notamment au développement des méthodes d'analyse spectrales essentiellement (rayons X, I.R., U.V., R.P.E., R.M.N.). La complexité des structures a obligé très rapidement les chimistes « organiciens » à étudier les liaisons entre les atomes constituant les molécules, et à les représenter par des écritures conventionnelles bien établies maintenant.

Signalons actuellement un développement fantastique dans le domaine des réactions biochimiques qui concernent à nouveau les choses de la vie, mais d'un point de vue plus intimiste qu'au siècle dernier.

Insistons sur le fait qu'il n'y a pas de frontière nette entre chimie organique et chimie minérale : les recherches sur les divers types de liaisons carbone-métal ces vingt dernières années se sont considérablement développées.

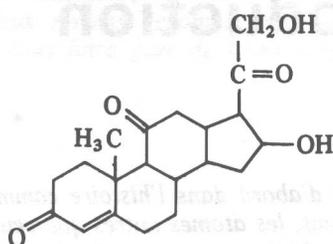
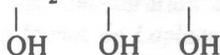
Trois aspects doivent rester à l'esprit en chimie organique : la synthèse d'un produit et la stratégie qui s'y rapporte, le mécanisme réactionnel correspondant, l'aspect industriel qui entraîne des choix de synthèses qui dépendent bien sûr des conditions économiques environnantes.

Les quelques molécules suivantes permettront de se rendre compte de l'immense champ d'investigation que représente la chimie organique :

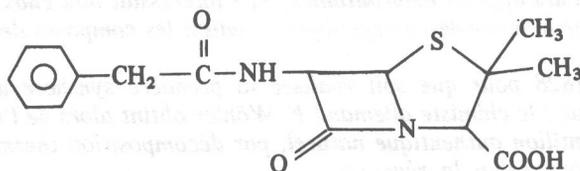
CH_2Cl_2 dichlorométhane (chlorure de méthylène)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ éthanol

$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ glycérol



cortisone



pénicilline

*
* *

Ce premier livre se propose de donner des éléments (connaissance de la structure, modes de raisonnement) pour comprendre d'abord, rationaliser et enfin prévoir la réactivité en chimie organique. Le terme réactivité concerne la possibilité de réagir pour des espèces chimiques mises en présence et la façon dont elles conduisent à des produits nouveaux.

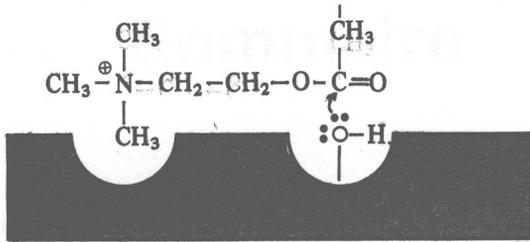
La réactivité dépend de deux facteurs principaux :

- des facteurs électroniques : les ruptures ou formations de liaisons sont liées à la répartition des densités électroniques dans les molécules ;
- des facteurs stériques : les atomes et groupes d'atomes occupent des volumes de l'espace et ils peuvent gêner ou favoriser l'approche de deux sites réactionnels antagonistes.

Presqu'à la limite du perfectionnement, dans les systèmes vivants et les réactions biochimiques (synthèse des protéines, catalyse enzymatique, par exemple) des réactions dans des conditions particulièrement douces (température du corps humain, souvent) sont réalisées avec une spécificité remarquable (une seule évolution « choisie » parmi de nombreuses possibles) grâce à l'adaptation parfaite de deux molécules susceptibles de réagir ensemble : positions des charges positives et négatives (sites réactionnels) et

reliefs (bosses et creux de deux molécules) parfaitement adaptés et à des distances parfaitement convenables dans les molécules réagissantes; cette adaptation est telle entre enzyme et coenzyme correspondant que l'image de l'adéquation entre clé et serrure en a été donnée.

Exemple : Fixation de l'acétylcholine sur la cholinestérase, enzyme qui sert de récepteur lors de la destruction de ce produit. Un composé organophosphoré bloqué ce mécanisme, entraînant une élévation considérable du taux d'acétylcholine, à l'origine de l'effet neurotoxique recherché chez les insectes que l'on cherche à détruire.



Sommaire

| | |
|--|-----|
| 1. Formulation des composés organiques | 13 |
| 1. Les étapes de l'analyse et de l'établissement d'une formule .. | 13 |
| 2. Détermination des formules brutes | 16 |
| 3. Isomérie | 24 |
| Exercices | 26 |
| 2. Nomenclature en chimie organique | 35 |
| 1. Généralités | 36 |
| 2. Hydrocarbures et dérivés halogénés | 41 |
| 3. Composés possédant un groupe caractéristique | 55 |
| 4. Tableau résumé de nomenclature | 73 |
| Exercices | 75 |
| 3. Description de la liaison chimique; la liaison covalente | 79 |
| 1. Le modèle de la liaison covalente à un électron: l'ion moléculaire H_2^+ | 79 |
| 2. Le modèle de la liaison covalente à deux électrons: la molécule H_2 | 90 |
| 3. Recouvrement des orbitales atomiques | 94 |
| 4. Liaisons localisées | 100 |
| 5. La liaison π délocalisée | 117 |
| Exercices | 127 |

| | |
|--|-----|
| 4. Déplacements électriques | 137 |
| 1. Caractéristiques électriques des liaisons | 137 |
| 2. Effets électroniques | 141 |
| Exercices | 146 |
| 5. Stéréochimie | 153 |
| A. CONFORMATION. CONFIGURATION. | |
| 1. Représentation des structures spatiales | 154 |
| 2. Conformation. Configuration | 160 |
| 3. Analyse conformationnelle | 165 |
| 4. Configuration | 177 |
| Exercices | 191 |
| 6. Stéréochimie | 201 |
| B. ÉNANTIOMÈRES. DIASTÉRÉOISOMÈRES | |
| 1. Relation d'énantiométrie. (Isométrie optique) | 201 |
| 2. Relation de diastéréoisométrie. (Isométrie géométrique) | 214 |
| 3. Exemples de recherches de stéréoisomères de configuration .. | 219 |
| 4. Résumé des différents types d'isométrie | 224 |
| Exercices | 225 |
| 7. Réactivité en chimie organique | 233 |
| 1. Bilan et mécanisme d'une réaction chimique | 233 |
| 2. Évolution énergétique d'une réaction | 236 |
| Solutions des exercices | 281 |
| Bibliographie | 295 |
| Classification périodique des éléments | 297 |
| Constantes fondamentales. | |
| Symboles mathématiques. Notations | 298 |
| Index | 299 |

1. Formulation des composés organiques

INTRODUCTION

La très grande variété des combinaisons possibles d'un petit nombre d'éléments chimiques donne toute son importance à la représentation des substances organiques par des formules. Celles-ci doivent être suffisamment précises pour que deux substances chimiques différentes se distinguent par leur formule.

Les substances organiques sont essentiellement formées de molécules, même à l'état solide, parfois d'ions, et plus rarement de radicaux (voir chapitre 7,4). Le terme structure désigne tout aspect d'organisation de la matière et est utilisé en chimie organique pour désigner, de façon générale, une molécule, un ion ou un radical.

BUT DU CHAPITRE

- ★ Indiquer les différentes formulations des composés organiques.
- ★ Définir des isomères de constitution et des stéréoisomères.
- ★ Montrer des exemples de détermination de masse molaire et l'intérêt de la spectrographie de masse.

1. LES ÉTAPES DE L'ANALYSE ET DE L'ÉTABLISSEMENT D'UNE FORMULE

1.1. ANALYSE IMMÉDIATE

- ★ Les substances peuvent être classées en deux catégories :
 - les **corps purs**, ou **espèces chimiques** qui contiennent des molécules toutes identiques lorsque ces substances sont constituées de molécules,
 - les **mélanges**, constitués de particules différentes.

★ Il en résulte un double problème :

■ L'isolement des diverses espèces chimiques; ceci constitue le but de ce qui est appelé l'analyse immédiate. Cette séparation met en œuvre des méthodes physiques. Quelques-unes sont utilisées en travaux pratiques : filtration, cristallisation fractionnée, distillation, sublimation, extraction par un solvant, chromatographie,...

■ La vérification de la pureté d'un corps; un corps *apparaît* pur lorsqu'aucune méthode physique ne permet de réaliser une séparation. Les exigences de pureté dépendent de l'usage qui est fait d'un produit.

Différents critères sont couramment utilisés :

- identité d'une constante physique mesurée, comparée à celle donnée dans des tables (le Handbook of chemistry en particulier), température de fusion ou d'ébullition (à pression constante), indice de réfraction, R_f mesuré en chromatographie,...
- identité d'un spectre (infrarouge, par exemple) avec celui trouvé dans des tables.

1.2. COMPOSITION « CENTÉSIMALE ». ANALYSE « ÉLÉMENTAIRE »

A partir d'un corps pur, il convient alors

★ de rechercher les éléments présents : c'est le but de l'analyse élémentaire qualitative;

★ de déterminer les proportions. (généralement en masses) de ces éléments.

1.3. FORMULE DE COMPOSITION. FORMULE BRUTE

A partir des proportions des différents éléments, il s'agit de déterminer les proportions en quantités de matière de ces éléments et à les traduire par une formule telle que, pour une substance ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, par exemple, soient connus les entiers x , y , z les plus petits tels que $(C_xH_yO_z)_n$ représente ces proportions en quantités de matière.

Cette formule, dite de composition, est dite la formule brute lorsque l'entier n est déterminé.

1.4. FORMULE DE CONSTITUTION OU FORMULE DÉVELOPPÉE PLANE

★ Elle précise les enchaînements des atomes dans la molécule. Un tiret (trait de liaison) figure les liaisons covalentes.