



Mardi 29 août 2017

Pré-rentrée chimie

Programme

Enseignant et enseignement : M. Gros (CM et ED), M. Desbois (ED)

Les cours se composent en cours magistraux (16,5 h) pendant les premières semaines ainsi que de 4 ED de 1h30 chacun.

Epreuve : première partie de l'épreuve d'UE1, 15 QCM en une demi-heure.

Programme :

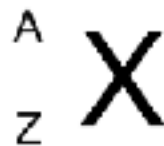
- Atome
 - Classification périodique des éléments
 - Représentation et configuration électronique
 - Structure du noyau atomique
 - Liaisons entre atomes et notions d'isomérisation
- Description des fonctions chimiques simples
- Principales réactions entre fonctions chimiques en biologie
 - Réactions acide-base
 - Réactions d'oxydoréduction
 - Principaux mécanismes réactionnels

I. Structure d'un atome

3 particules composent l'atome :

Nom	Symbole	Charge relative	Position
Proton	P^+	$+1$	dans le noyau
Neutron	n^0	0	dans le noyau
Electron	e^-	-1	Autour du noyau

Soit un nucléide :



A = nombre de masse ($Z + N$)
avec N = nombre de neutrons

Z = numéro atomique
= nombre de protons
= nombre d'électrons



Z est égal au nombre d'électrons uniquement s'il s'agit d'un atome électriquement neutre.



Deux noyaux **isotopes** sont deux noyaux qui ont le même nombre de protons (donc le même numéro atomique Z) mais un nombre de neutrons différent (donc un nombre de masse A différent).

Exemple : $^{12}_6\text{C}$ (6 protons, 6 électrons et 6 neutrons) et
 $^{13}_6\text{C}$ (6 protons, 6 électrons et 7 neutrons)

II. Le modèle quantique de l'atome

1. Les quatre nombres quantiques :

Les électrons ne possèdent pas tous la même énergie.

Il existe deux grands types d'électrons :

- Electrons de cœur : proches du noyau
- Electrons de valence : impliqués dans la formation de liaisons chimiques, ce sont les électrons de la couche externe.

Ces électrons s'organisent autour du noyau en différentes couches et sous-couches.

Il faut 4 nombres quantiques n , ℓ , m , et s pour caractériser l'état d'un électron d'un atome.



n = Nombre quantique principal

C'est un nombre entier positif non nul ($n = 1, 2, 3, \dots$)

La valeur de n définit la **couche électronique** à laquelle appartient l'électron :

n	1	2	3	4
Couche	K	L	M	N

Pour une valeur de n donnée, il existe au maximum **$2n^2$** électrons dans la couche correspondante.

- Si $n=1$, la première couche K comporte au maximum 2 électrons.
- Si $n=2$, la 2^{ème} couche L comporte au maximum 8 électrons.
- Si $n=3$, la 3^{ème} couche M comporte au maximum 18 électrons.



ℓ = Nombre quantique secondaire (= nombre quantique azimutal)
C'est un nombre entier, positif ou nul, strictement inférieur à n
($\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$)
La valeur de ℓ définit la **sous-couche électronique** à laquelle appartient l'électron :

ℓ	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f



m = Nombre quantique magnétique

C'est un nombre entier relatif qui peut prendre des valeurs comprises entre $-\ell$ et $+\ell$.

La valeur de m définit l'**orientation spatiale** des orbitales (= des niveaux d'énergie)

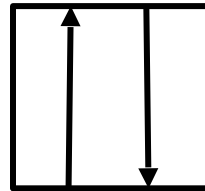
ℓ \ n	1	2	3	4	Valeurs possibles de m
0	1s □	2s □	3s □	4s □	0
1	x	2p □ □ □	3p □ □ □	4p □ □ □	-1, 0, 1
2	x	x	3d □ □ □ □ □	4d □ □ □ □ □	-2, -1, 0, 1, 2



s = Nombre de spin

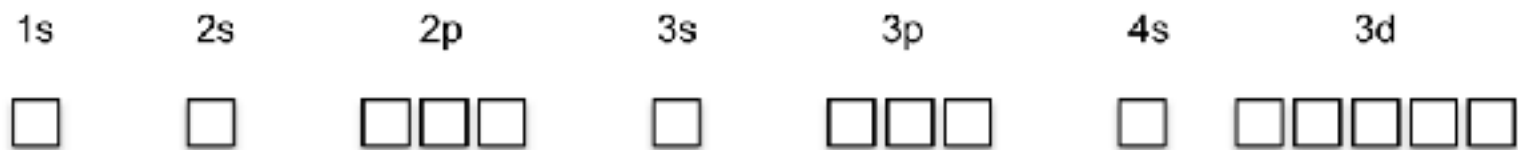
Il existe deux valeurs possibles : $-1/2$ et $+1/2$.

La valeur de s permet de différencier deux états correspondants aux mêmes valeurs de n , l et m . Une flèche représente un électron.

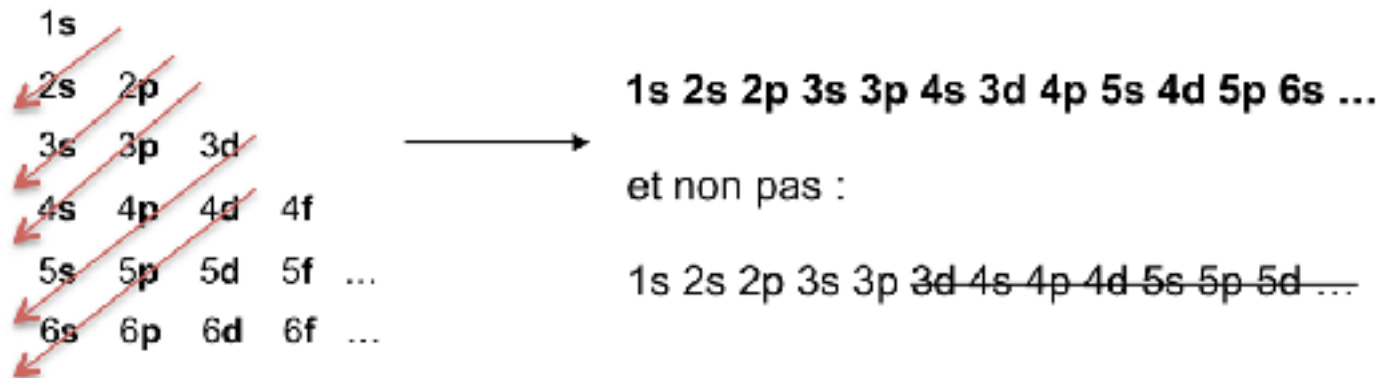


2. La règle de Klechkowski

La règle de Klechkowski permet de savoir dans quel ordre remplir les différentes couches et sous-couches que nous avons vues précédemment :



Le diagramme de Klechkowski est un moyen mnémotechnique permettant de retrouver l'ordre de remplissage des couches électroniques d'un élément chimique.





3. Autres règles

Règle de HUND : dans une sous-couche d'énergie donnée, le nombre d'électrons non appariés doit être maximum.

Exemple :

Azote N $Z = 7 \rightarrow 7$ électrons

$1s^2$



$2s^2$



$2p^3$



et non pas

$1s^2$



$2s^2$





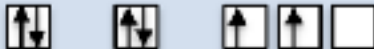

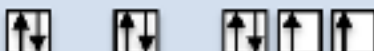

$2p^3$



Principe d'exclusion de PAULI : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Une orbitale ne peut décrire que deux électrons de spin opposé.

4. Configuration électronique de quelques éléments



Atome	Numéro atomique	Configuration électronique
Hydrogène H	Z=1	$1s^1$ 
Hélium He	Z=2	$1s^2$ 
Carbone C	Z=6	$1s^2 2s^2 2p^2$ 
Azote N	Z=7	$1s^2 2s^2 2p^3$ 
Oxygène O	Z=8	$1s^2 2s^2 2p^4$ 
Chlore Cl	Z=17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 



Conclusion : Ces notions permettent de connaître la valence d'un élément chimique, c'est-à-dire le nombre maximal de liaisons qu'il peut former avec d'autres éléments.

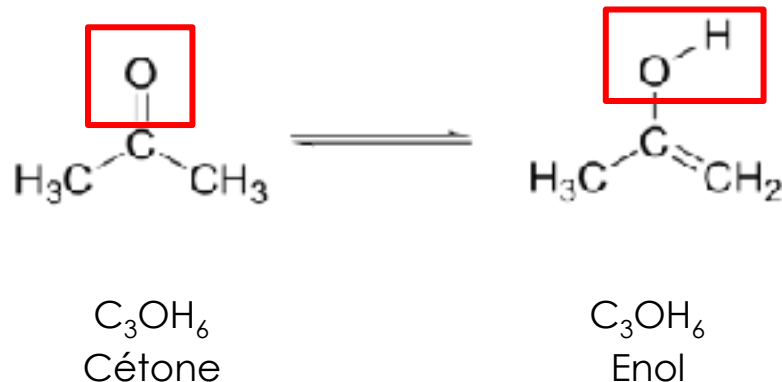
III. Stéréochimie et isomérisation

1. Isomérisation plane

Des isomères sont des composés qui possèdent la même formule moléculaire mais qui diffèrent par leur formule développée plane. On définit :

L'isomérisation de constitution : les isomères ne possèdent pas la même fonction chimique.

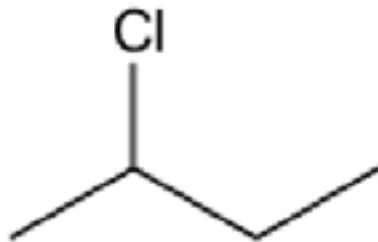
Exemple d'isomères de constitution :





L'isomérisation de position : les isomères possèdent la même fonction chimique mais ils diffèrent par la position de la fonction dans la chaîne carbonée.

Exemple d'isomères de position :



C_4H_9Cl
Chlore



C_4H_9Cl
Chlore



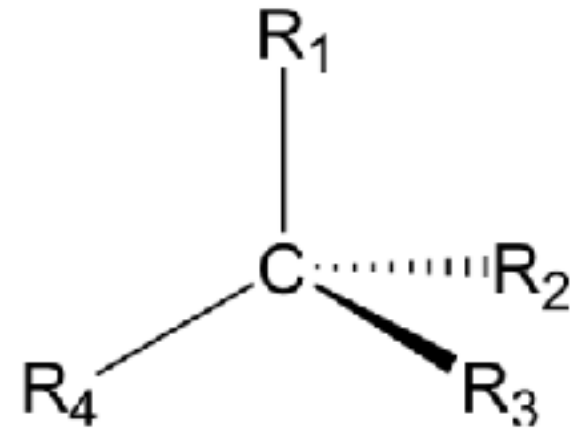
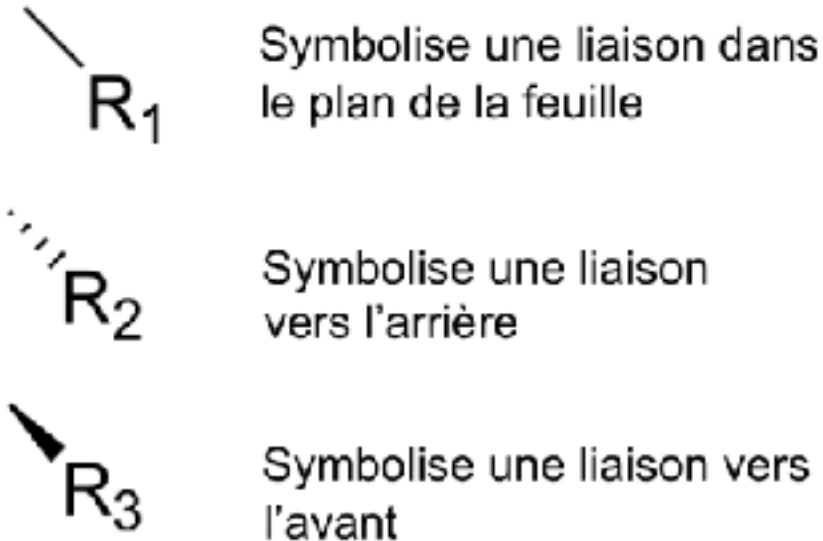
2. Stéréochimie

La stéréochimie décrit les isomères ayant une forme semi-développée identique mais qui diffèrent par leur **arrangement spatial**.



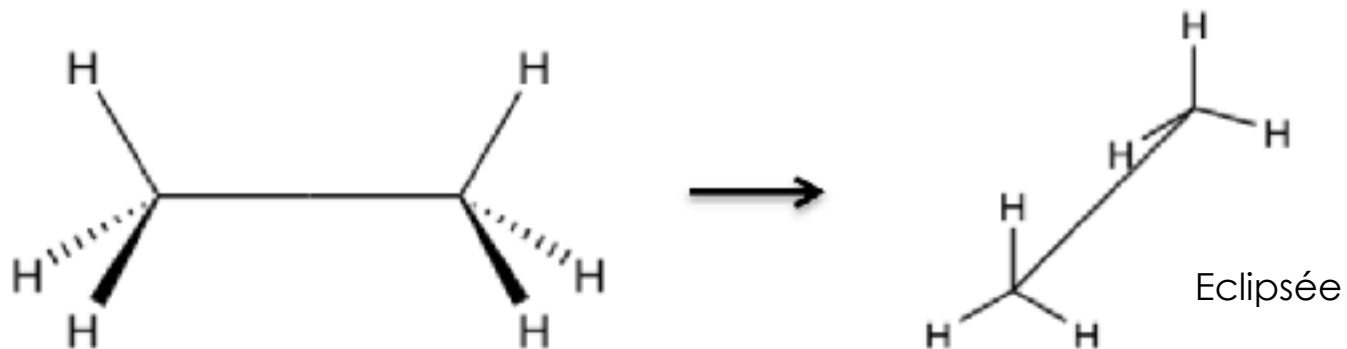
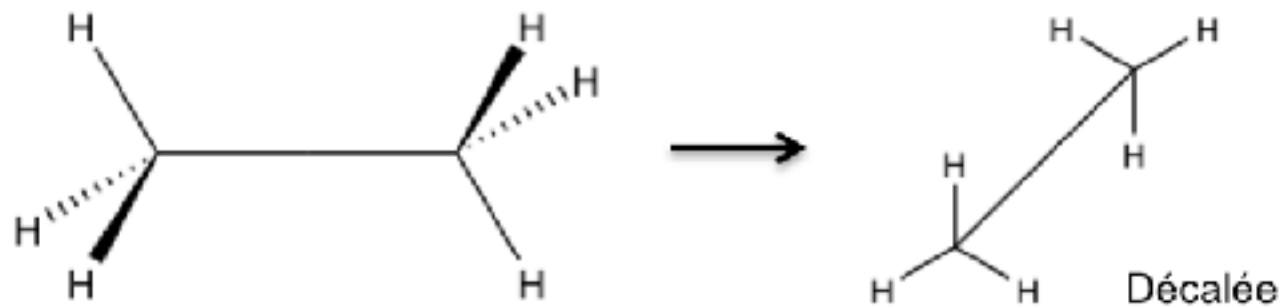
3. Différentes représentations de structure spatiales

- Représentation de CRAM : symbolisme des liaisons pour représenter des structures tridimensionnelles.



- Perspective cavalière

C'est une représentation couramment utilisée pour représenter les molécules.

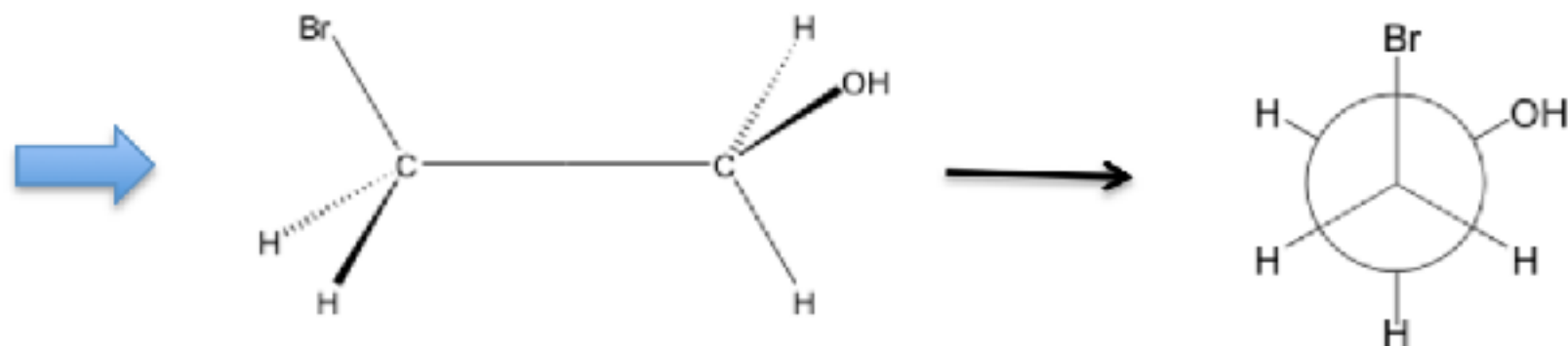


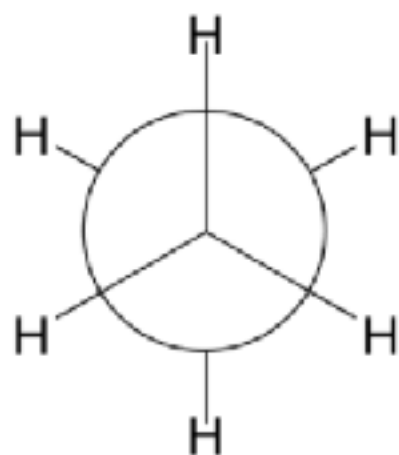
- Représentation en projection de Newman

Pour représenter une molécule dans une projection de Newman, il faut regarder la molécule dans l'axe d'une liaison simple carbone-carbone : on ne représente pas ces deux carbones dans une projection de Newman, mais les liaisons au reste de la molécule.

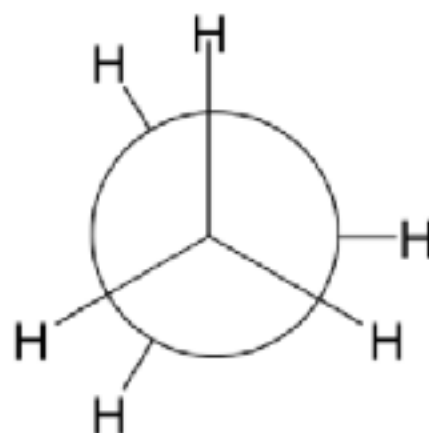
Les liaisons du carbone au premier plan sont représentées par trois segments partant du même point, les angles entre chacun de ces segments étant de 120° .

Le carbone en arrière-plan est représenté par un cercle sur lequel on place les trois liaisons restantes.





Conformation
décalée



Conformation
éclipsée

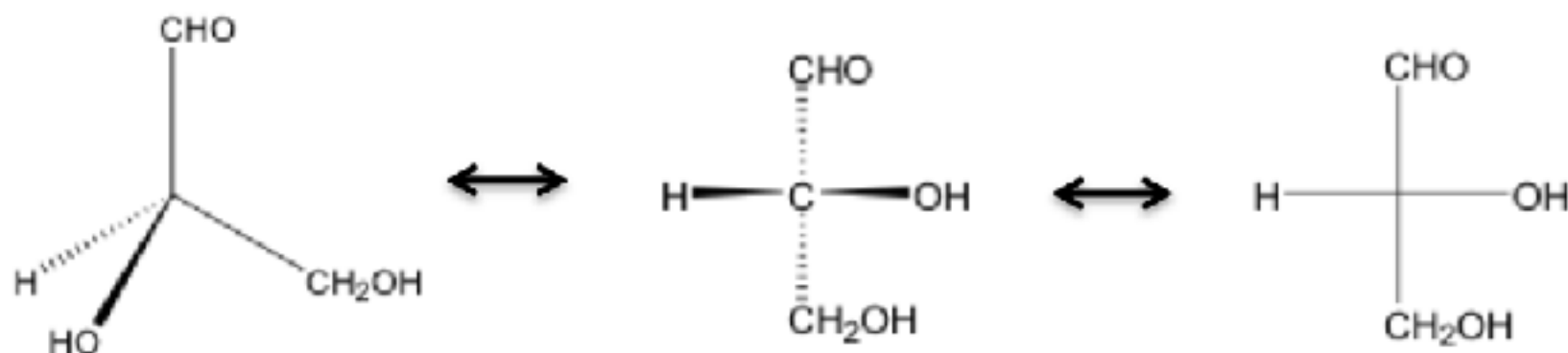
Une conformation est dite **éclipsée** lorsque les substituants du carbone situé à l'avant et du carbone situé à l'arrière se trouvent en vis-à-vis. Dans le cas contraire, on parle de conformation **décalée**.

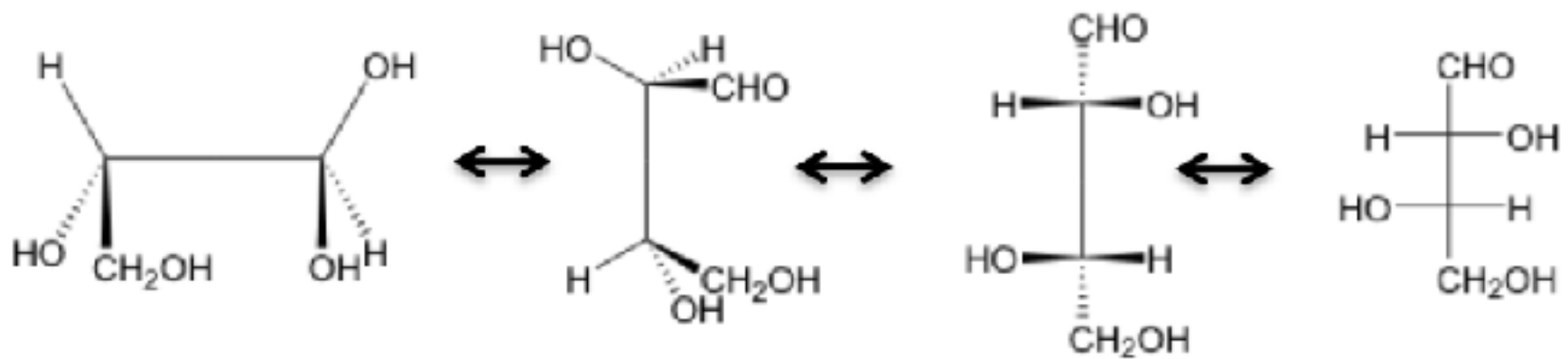
Les conformations décalées sont généralement plus stables que les conformations éclipsées.

- Représentation de Fischer

La représentation de Fischer est utilisée pour établir une représentation plane des molécules (passage d'une représentation spatiale à une représentation plane).

Les quatre liaisons formées par le carbone sont représentées par des traits pleins : les lignes horizontales représentent des liaisons dirigées vers l'avant et les lignes verticales représentent les liaisons dirigées vers l'arrière.



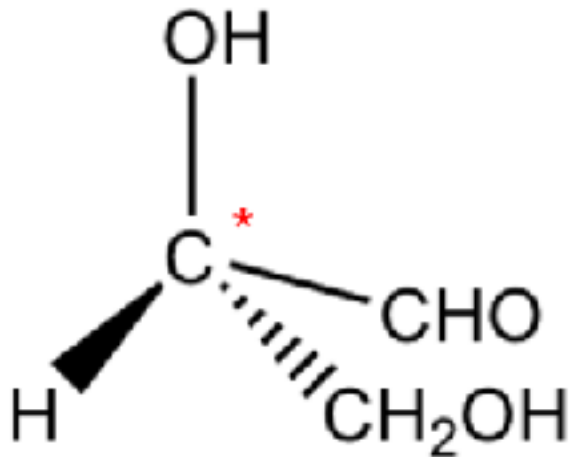


On place la fonction la plus oxydée en haut (-CHO ou -COOH)

4. Configuration absolue en représentation de Cram

En chimie organique, un atome qui porte quatre substituants différents est dit **asymétrique** et peut exister sous une **forme droite (Rectus)** ou **gauche (Sinister)**. Un tel atome est dit **chiral**.

Exemple :



L'atome de carbone est relié à 4 substituants différents
→ c'est un carbone asymétrique
→ la molécule est chirale



Comment déterminer la configuration *Rectus/Sinister* d'un carbone asymétrique (noté *C) ?

Méthode :

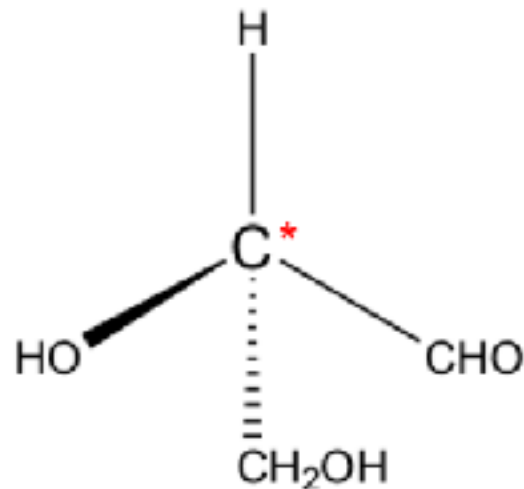
1. Déterminer quels sont les quatre substituants reliés au carbone dont on cherche la configuration R/S.
2. Classer les quatre substituants selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog : on attribue à chaque substituant porté par le carbone asymétrique le rang (1), (2), (3) ou (4) :
 - Le substituant prioritaire est celui qui possède le numéro atomique Z le plus élevé.
 - Quand deux substituants commencent par des atomes identiques, on compare les atomes situés juste après et on applique la première règle.
 - Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé est compté autant de fois qu'il est lié dans cette liaison.



Après avoir classé les quatre substituants, on regarde dans la direction du substituant qui porte le numéro 4 (afin de le placer à l'arrière), puis on détermine si le passage du (1) vers le (2) vers le (3) se fait en tournant vers la gauche ou vers la droite. Si on tourne vers la droite (dans le sens des aiguilles d'une montre) le composé est *Rectus*, dans l'autre cas, le composé est *Sinister*.



Exemple : on cherche à déterminer la configuration absolue (Rectus ou Sinister) de la molécule ci-dessous.



1. Les quatre substituants reliés au carbone asymétrique (C*) sont : -H, -CHO, -CH₂OH et -OH.



2. Classement des substituants selon la règle de Cahn-Ingold-Prélog :

On cherche les numéros atomiques Z des atomes directement reliés au carbone asymétrique *C

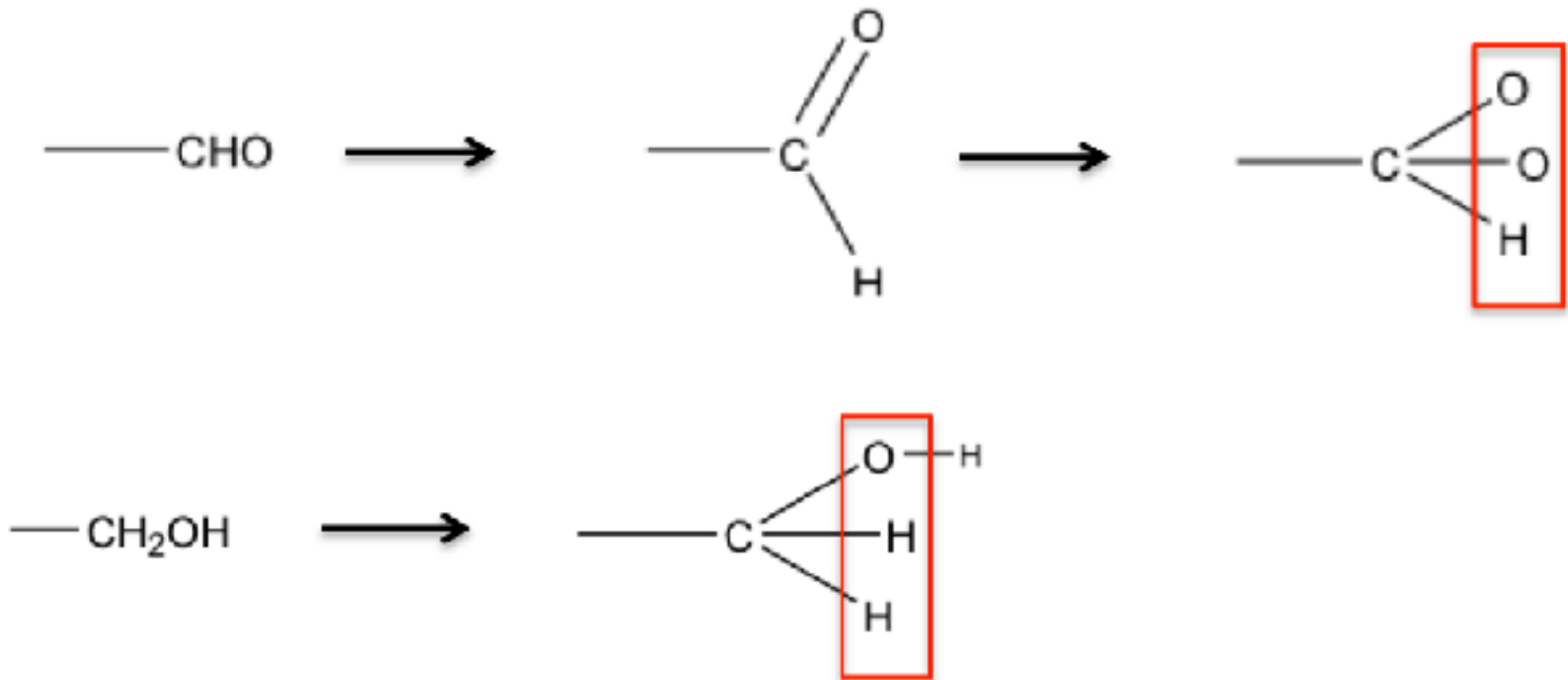
- Oxygène O $Z = 8$
- Carbone C $Z = 6$
- Hydrogène H $Z = 1$

Donc $O > C > H$

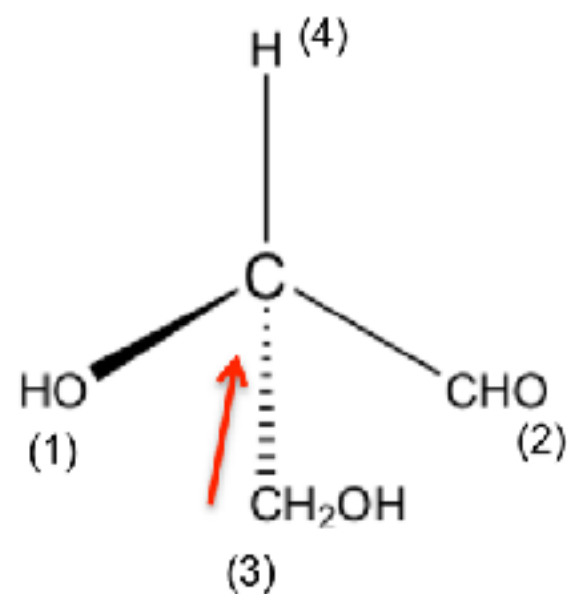
Donc $-OH \rightarrow (1)$ et $-H \rightarrow (4)$. Il y a une égalité entre $-CHO$ et $-CH_2OH$, il faut comparer les atomes situés après.



On compare donc $-\text{CHO}$ et $-\text{CH}_2\text{OH}$:



Donc $-\text{CHO} \rightarrow (2)$ et $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow (3)$



3. On regarde dans la direction du substituant (4) (afin de le mettre à l'arrière). On passe alors du (1) vers le (2) vers le (3) en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, la molécule est donc *Rectus*.



Astuce :

Si le substituant n°4 est placé à l'**arrière** :

3. Déterminer la configuration directement : si le passage du (1) vers le (2) vers le (3) se fait dans le sens des aiguilles d'une montre le composé est *Rectus*. Dans le cas contraire, il est *Sinister*.

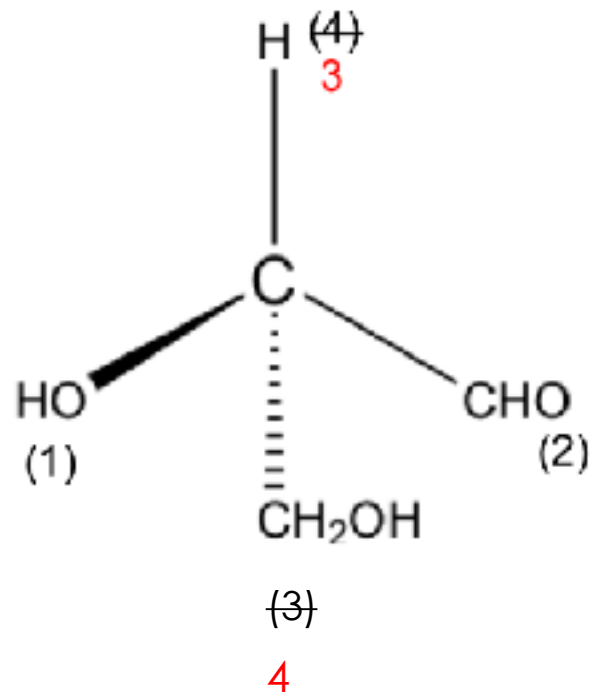
Si le substituant n°4 est placé à l'**avant** ou **dans le plan** :

3. Inverser le substituant n°4 avec le substituant placé à l'arrière.
4. Inverser les deux autres numéros.
5. Une fois ces deux inversions effectuées, déterminer la configuration.



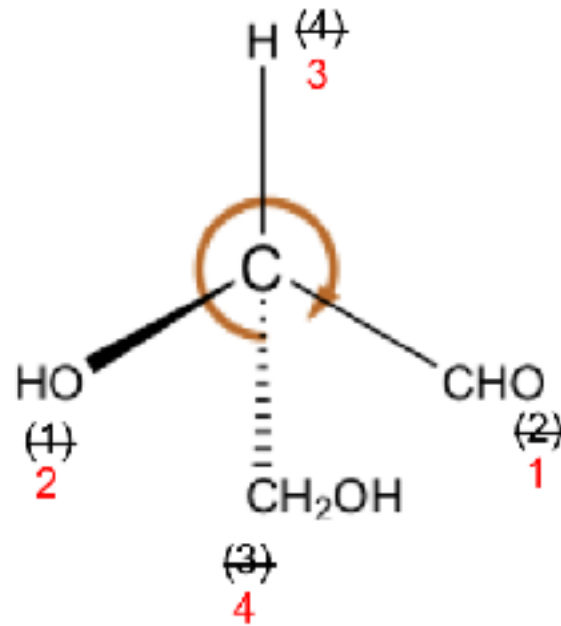
Dans notre *exemple*, le substituant (4) est placé **dans le plan** :

3. Inversion du substituant (4) avec le substituant placé à l'arrière : ici, on inverse H (4) avec CH₂OH (placé à l'arrière)





4. Inversion des deux autres numéros : ici, on inverse -CHO (2) avec OH (1).



5. Détermination de la configuration grâce aux « nouveaux » numéros : on passe de (1) vers (2) vers (3) dans le sens des aiguilles d'une montre, le composé est donc *Rectus*.