

Exercices	799
Problèmes	800

18 Les liaisons carbone-halogène

1. Présentation	803
1.1 Nomenclature et classe	803
1.2 Propriétés physiques	805
2. Réaction de substitution nucléophile S_N	807
2.1 Équation de réaction et exemples	807
2.2 Mécanisme bimoléculaire	810
2.3 Mécanisme monomoléculaire	812
2.4 Compétition entre les mécanismes mono- et bi-moléculaires	816
2.5 Autres évolutions possibles du carbocation	826
3. Déshydrohalogénéation des halogénoalcanes	827
3.1 Équation de réaction et exemples	827
3.2 Régiosélectivité : la règle de Zaitsev	829
3.3 Mécanisme bimoléculaire et cinétique de réaction	830
3.4 Stéréosélectivité	831
3.5 Influence de quelques facteurs	834
4. Compétition entre substitution nucléophile et β -élimination	836
4.1 Effets structuraux	836
4.2 Effets de milieu	838
Exercices	841
Problèmes	845

19 Réactivité de la liaison simple carbone-oxygène

1. Généralités	853
1.1 Nomenclature des alcools, phénols et des éthers-oxydes ; classe des alcools	853
1.2 Propriétés physiques	855
2. Propriétés acido-basiques des alcools et phénols	857
2.1 Couples acide/base	857
2.2 Formation d'ion alcoolate ou d'ion alkyloxonium en synthèse	858
3. Alcools et alcoolates comme réactifs nucléophiles	859
3.1 Synthèse de WILLIAMSON des éthers-oxydes	859
3.2 Utilisation d'un sulfate de dialkyle comme électrophile	861

4.	Alcool modifié comme substrat de substitution nucléophile...	862
4.1	Modification du groupe hydroxyle pour exalter son caractère nucléofuge	862
4.2	Synthèse d'halogénoalcanes par substitution nucléophile sur un alkyloxonium	863
4.3	Synthèse d'alcènes par β -élimination	865
4.4	Synthèse d'halogénoalcanes par des réactifs spécifiques	868
4.5	Utilisation du nucléofuge tosylate	871
4.6	Clivage des éthers-oxydes comme groupes protecteurs	872
	Exercices	875
	Problèmes	877

20 Réactivité de la liaison simple carbone-azote

1.	Généralités	883
1.1	Classe et nomenclature des amines	883
1.2	Propriétés physiques	884
2.	Propriétés acido-basiques des amines	886
2.1	Basicité des amines	886
2.2	Constante d'acidité	887
2.3	Acidité des amines primaires et secondaires	888
2.4	Acides α -aminés	888
3.	Alkylation des amines	889
3.1	Obtention d'une amine primaire	889
3.2	Formation d'amines secondaires et tertiaires et d'ions ammonium quaternaires	890
3.3	Facteurs influençant la nucléophilie des amines	893
4.	Utilisation des ions ammonium quaternaires pour le transfert de phase	894
	Exercices	898
	Problèmes	901

21 Le solide cristallin

1.	La cristallographie	911
1.1	Aperçu historique	911
1.2	L'étude expérimentale des cristaux	912
2.	Le cristal parfait	914
2.1	Définitions	914
2.2	Systèmes cristallins et réseaux de BRAVAIS	920

3.	Origine de la cohésion des solides	921
3.1	Cristaux métalliques	923
3.2	Cristaux ioniques	926
3.3	Cristaux covalents	929
3.4	Cristaux moléculaires	931
3.5	Limites de validité des modèles structuraux	935

22 Structures cristallines

1.	Les cristaux métalliques	940
1.1	Coordinance et compacité	940
1.2	Principe de construction des assemblages compacts	940
1.3	La structure hexagonale compacte (<i>h.c.</i>)	943
1.4	Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	950
1.5	Assemblage non compact	958
1.6	Structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	958
1.7	Les alliages	961
2.	Cristaux covalents	962
2.1	Le diamant	963
2.2	Le graphite	965
3.	Les cristaux ioniques	968
3.1	Généralités	968
3.2	Les composés du type MX_2	974
4.	Les cristaux moléculaires	976

Exercices		981
------------------	--	-----

Problèmes		984
------------------	--	-----

Corrigés des exercices		989
-------------------------------	--	-----

Index		1113
--------------	--	------

sous la direction de Bruno Fosset
Jean-Bernard Baudin
Frédéric Lahitète
Valéry Prévost

CHIMIE TOUT-EN-UN

PCSI

Cours et exercices corrigés

Cet ouvrage couvre en un seul volume la totalité des programmes de chimie de la filière PCSI. Il est conçu pour les élèves qui souhaitent avoir une vision globale du cours dans le strict respect des programmes.

Le cours construit les notions essentielles de façon progressive et rationnelle. Il est illustré par des exercices d'application résolus et des encadrés qui permettent à l'étudiant de faire le lien entre les connaissances qu'il acquiert et des phénomènes de la vie courante ou de la recherche actuelle.

De nombreux exercices et problèmes (compilation de concours récents) complètent le cours, ce qui permet aux futurs candidats de se rendre compte des attentes des examinateurs. Les corrigés détaillés des exercices sont rassemblés dans la seconde partie du livre. Les corrigés détaillés des problèmes sont tous disponibles en ligne sur Internet, dans la rubrique « Compléments en ligne » associée à cet ouvrage sur le site www.dunod.com

JEAN-BERNARD BAUDIN
est sous-directeur du département de Chimie de l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm à Paris.

BRUNO FOSSET
est professeur en MP au lycée Henri IV à Paris.

FRÉDÉRIC LAHITÈTE
est professeur en PC au lycée Louis Barthou à Pau.

VALÉRY PRÉVOST
est professeur en BCPST au lycée Corneille à Rouen.

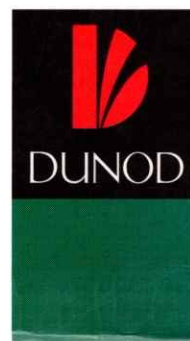
Série Chimie Tout-en-un

1 ^{re} année	2 ^e année
Chimie MPSI-PTSI	Chimie MP-PT
Chimie PCSI	Chimie PC-PC*



6493076
ISBN 978-2-10-051500-4

www.dunod.com



l'intègre

Sous la direction de

Bruno Fosset

Jean-Bernard Baudin

Frédéric Lahitète

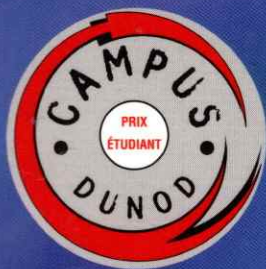
Valéry Prévost

Chimie

TOUT-EN-UN • PCSI

Cours et exercices corrigés

**NOUVEAU
PROGRAMME**



DUNOD

Table des matières



1 Classification périodique des éléments (Première période, option PCSI)

1.	Introduction à la chimie quantique	2
1.1	Structure de l'atome, notion d'élément chimique	2
1.2	L'avènement de la chimie quantique : contexte historique	3
1.3	Structure ondulatoire de la lumière	4
1.4	Quantification de l'énergie électronique	5
2.	Principaux résultats quantiques concernant l'atome H	10
2.1	États d'énergie envisageables	10
2.2	Nombres quantiques n, ℓ, m	14
2.3	Notion d'orbitale atomique, dégénérescence d'un niveau d'énergie	16
3.	Atome polyélectronique, configurations électroniques	17
3.1	Le spin de l'électron	17
3.2	Configuration électronique des atomes et des ions	19
4.	Classification périodique des éléments	30
4.1	Genèse du tableau périodique	30
4.2	Périodicité des propriétés chimiques, allure de la classification périodique	31
4.3	Métaux et non-métaux, métalloïdes	34
4.4	Configuration électronique et classification périodique	36
5.	Évolution de quelques propriétés atomiques	41
5.1	Énergie d'ionisation et affinité électronique	41
5.2	Notion d'électronégativité χ	44
6.	Étude de quelques familles de la classification périodique	47
6.1	Les éléments du bloc s	47
6.2	Les éléments du bloc p	49
6.3	Les éléments du bloc d	50

7. Mise en œuvre expérimentale (TP-cours)	51
7.1 Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène	51
7.2 Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux	53
7.3 Propriétés oxydantes des dihalogènes, comportement des halogénures	54

2 Le modèle quantique de l'atome (Deuxième période, options PC et SI)

1. Notion de fonction d'onde, description quantique de l'électron (options PC et PSI)	57
1.1 Dualité onde-corpuscule en chimie	57
1.2 Fonction d'onde Ψ	58
1.3 Principe d'incertitude de HEISENBERG	64
2. L'atome d'hydrogène : étude quantique (options PC et PSI)	65
2.1 Expression de la fonction d'onde électronique	65
2.2 Nombres quantiques (rappels et compléments)	66
2.3 Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$	69
3. Étude des fonctions d'onde dans le cas des hydrogénoïdes	71
3.1 Obtention de fonctions réelles	71
3.2 Normalisation des fonctions	71
3.3 Représentations de $R(r)$	72
3.4 Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire	73
3.5 Densité angulaire de probabilité de présence	75
3.6 Étude des orbitales s, p, d . Représentations	76
3.7 Représentation conventionnelle des orbitales atomiques	79
4. Atomes polyélectroniques : orbitales atomiques (option PC)	80
4.1 Nécessité d'approximation	80
4.2 Orbitales de SLATER	83
4.3 Le spin de l'électron (Rappels et compléments)	85
4.4 Énergie électronique totale, énergie électronique de valence	87
5. Calculs utilisant le modèle de SLATER (option PC)	88
5.1 Règles empiriques de SLATER : calcul de Z^* , évolutions	88
5.2 Calculs d'énergies	91
5.3 Calcul de rayons (atomiques ou ioniques), évolutions	92
5.4 Énergie d'ionisation et affinité électronique	94
Exercices	100

3 Modèle de LEWIS des molécules et des ions ; prévision de leur géométrie

1	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	108
1.1	Électrons de valence des atomes des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	108
1.2	Octet des composés monoatomiques stables	108
1.3	Partage des électrons de valence ; symbole de LEWIS de la liaison	109
1.4	Règle de l'octet	109
1.5	Les symboles de LEWIS	110
1.6	Nombre total d'électrons et de paires de valence de la molécule	111
1.7	Représentation de LEWIS des molécules simples	111
1.8	Liaisons multiples	113
1.9	Composés déficients en électrons	114
1.10	Charges formelles	114
1.11	Composés présentant des électrons célibataires	118
1.12	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	120
1.13	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	123
1.14	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	124
2	Mésomérie	124
2.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	124
2.2	Délocalisation des électrons	125
2.3	Formes mésomères représentant le mieux la structure électronique	125
2.4	Symbole de mouvement électronique	126
2.5	Systèmes conjugués usuels en chimie organique	130
2.6	Symbole de mouvement monoélectronique	131
2.7	Système conjugué et longueur de liaison	132
3	Prévision de la géométrie des molécules	133
3.1	Moment dipolaire électrostatique	133
3.2	Principe de la méthode VSEPR	135
3.3	Polyèdre de coordination	135
3.4	Nomenclature de GILLESPIE et géométrie	136
3.5	Intensité relative de la répulsion	139
3.6	Conséquences sur les propriétés physiques	141
3.7	Les limites de la méthode	143
	Exercices	147
	Problèmes	149

4 Structure électronique des molécules diatomiques (Deuxième période, option PC)

1.	But recherché, approximations fondamentales	155
1.1	Approximation de BORN-OPPENHEIMER	155

1.2	Approximation monoélectronique (cas de la molécule)	156
1.3	Combinaison linéaires d'orbitales atomiques	156
2.	L'ion moléculaire H_2^+ , molécule H_2 , construction des orbitales	158
2.1	Obtention de la forme analytique des orbitales moléculaires	158
2.2	Représentation conventionnelle des fonctions φ_+ et φ_- , propriétés de symétrie	160
2.3	État liant, état antiliant	161
2.4	Énergie des orbitales moléculaires, construction du diagramme d'interaction	164
3.	Molécules diatomiques homonucléaires des éléments...	170
3.1	Interactions à envisager, recouvrements	170
3.2	Construction des orbitales moléculaires, diagramme d'interaction (cas simple)	173
3.3	Diagramme corrélé (approfondissement)	177
4.	Application : molécules diatomiques hétéronucléaires	180
4.1	Problème envisagé, interactions entre orbitales atomiques	180
4.2	Tracé du diagramme d'interaction, interprétation	181
5.	Analyse expérimentale des orbitales moléculaires	181
5.1	Spectroscopie de photoélectrons (principe)	181
5.2	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X	183
	Exercices	184

5 Cinétique chimique macroscopique

1.	Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	190
1.1	Système considéré	190
1.2	Vitesse de formation d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif	190
1.3	Vitesse de réaction	191
1.4	Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	193
1.5	Types de réactions chimiques	195
2.	Méthodes expérimentales	197
2.1	Méthodes physiques et chimiques en cinétique	197
2.2	Exemples de méthodes physiques	199
3.	Analyse des résultats expérimentaux	202
3.1	Méthode différentielle	203
3.2	Méthode des vitesses initiales	205
3.3	Méthode d'intégration	205
3.4	Temps de demi-réaction	213
3.5	Corrélation des propriétés physiques avec les concentrations	214

4.	Influence de la température sur la vitesse des réactions	216
4.1	Résultats expérimentaux	216
4.2	Équation d'ARRHENIUS	217
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques . .	221
	Exercices	222
	Problèmes	225

6 Cinétique chimique microscopique

1.	Acte élémentaire, molécularité	233
1.1	Acte élémentaire chimique	233
1.2	Molécularité	234
2.	Théories de la réaction chimique	235
2.1	Théorie des collisions	236
2.2	De la théorie des collisions à la théorie du complexe activé	238
2.3	Position du problème	239
2.4	Surfaces d'énergie potentielle	239
2.5	Cas des systèmes complexes	248
3.	De l'acte chimique élémentaire à la réaction chimique	249
3.1	Aspect dynamique de l'acte élémentaire	249
3.2	Signification de l'équation d'ARRHENIUS	251
3.3	Observation d'espèces transitoires	252
4.	Réactions photochimiques	253

7 Réactions complexes

1.	Types de réactions complexes	259
1.1	Réactions en séquence ouverte	260
1.2	Réactions en séquence fermée	262
2.	Les intermédiaires réactionnels	263
2.1	Types d'intermédiaires réactionnels	264
2.2	Mécanisme réactionnel et diagrammes d'énergie potentielle	267
3.	Lois cinétiques des systèmes complexes	269
3.1	Méthode d'établissement des lois cinétiques	270
3.2	Analyse cinétique du système $A \rightarrow B \rightarrow C$	272
4.	Approximation des états quasi-stationnaires	276
4.1	Système $A \rightarrow B \rightarrow C$	277
4.2	Validité de l'approximation	279

5.	Étape cinétiquement déterminante	282
6.	Réactions en chaîne	286
6.1	Réactions en chaîne linéaire	286
6.2	Analyse cinétique d'une réaction en chaîne	287
6.3	Réaction en chaîne ramifiée	290
7.	La catalyse	291
7.1	Mise en évidence du phénomène de la catalyse	292
7.2	Caractéristiques de la catalyse	293
	Exercices	301
	Problèmes	304

8 Thermodynamique des systèmes chimiques

1.	Description d'un système siège d'une réaction chimique	320
1.1	Système et Univers	320
1.2	Contraintes exercées par l'opérateur	320
1.3	Réaction chimique	321
2.	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	321
2.1	Existence d'une (ou plusieurs) réactions chimiques	321
2.2	Nombres stoechiométriques	322
2.3	Avancement de réaction	323
3.	Transfert thermique pour un système évoluant à pression constante	325
3.1	Expression différentielle du premier principe	325
3.2	Enthalpie et composition du système	325
3.3	Cas des systèmes où existent des phases condensées pures et des mélanges parfaits de gaz parfaits	326
3.4	Expression du transfert thermique à pression constante	327
4.	Grandeurs de réaction et grandeurs standard de réaction	327
4.1	Grandeur extensive quelconque associée au système	327
4.2	État standard	328
4.3	Grandeurs standard de réaction	329
4.4	Relations entre grandeurs standard de réactions	330
5.	Calcul des enthalpies standard	331
5.1	Réaction de formation d'une espèce chimique	331
5.2	Grandeurs standard de formation	332
5.3	Utilisation des enthalpies standard de formation pour le calcul des enthalpies standard de réaction	332

5.4	Énergie de liaison	335
5.5	Énergie réticulaire	336
5.6	Application : calcul de la température de flamme	336
6.	TP-Cours : réaction de l'ion oxonium avec l'ion hydroxyde : étude calorimétrique	340
6.1	Principe de l'étude	340
6.2	Réaction de l'ion oxonium sur l'ion hydroxyde	340
6.3	Détermination de $Q_{p2}(V)$: méthode électrique	342
6.4	Détermination de $Q_{p2}(V_S)$: méthode thermique	342
6.5	Réalisation expérimentale	344
	Exercices	349
	Problèmes	351

9 Introduction à la chimie des solutions

1.	Le solvant eau : structure, propriétés, dissolution d'un composé	360
1.1	La molécule d'eau	360
1.2	L'eau liquide	361
1.3	Dissolution d'un composé en solution aqueuse	363
1.4	Conductivité d'une solution	366
2.	L'échange de particules en solution aqueuse : traitement unitaire	371
2.1	Échange de proton H^+ , acido-basicité	372
2.2	Échange de cations et d'anions : complexes et précipités	373
3.	Constante d'équilibre K_T°	376
3.1	Loi de GULDBERG-WAAGE : écriture de K_T°	376
3.2	Quotient de réaction et constante d'équilibre : évolution vers l'équilibre chimique	379
	Exercices	381

10 Équilibres acido-basiques (Deuxième période, options PC et SI)

1.	Équilibres acido-basiques, généralités (PC/PSI)	384
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	384
1.2	Force d'un acide ou d'une base	387
1.3	Diagrammes de prédominance	390
1.4	Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	391
2.	Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse, méthode de la réaction prépondérante (PC)	394
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	394

2.2	Mise en œuvre de la méthode de la réaction prépondérante . . .	395
2.3	Un premier exemple simple	397
2.4	Autoprotolyse de l'eau	399
3.	Calculs de pH : acides forts, faibles, bases fortes, faibles (PC) . .	400
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	400
3.2	Acides faibles, bases faibles	403
3.3	Polyacides, polybases	406
4.	Calculs de pH : mélanges, ampholytes (PC)	408
4.1	Mélanges d'acides ou de bases	412
4.2	Ampholyte (espèce amphotère)	415
4.3	Mélange acide faible/base conjuguée	417
4.4	Mélange acide faible/base non conjuguée	418
4.5	Mélange quelconque : exemple	419
5.	Titrages acido-basiques (PC/PSI)	419
5.1	Dispositif expérimental, suivi pH-métrique	420
5.2	Titration acide fort/base forte	428
5.3	Titration d'un acide faible AH par une base forte	434
5.4	Solutions tampons, pouvoir tampon	436
5.5	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	439
6.	Détermination d'une constante d'acidité (PC/PSI)	439
6.1	Résultat conductimétrique, titrages	440
6.2	Méthode spectrophotométrique	441
7.	Titration acido-basique (suivi pH-métrique et conductimétrique, PC)	441
7.1	Expérience réalisée, données	442
7.2	Résultats expérimentaux	443
7.3	Interprétation	447
	Exercices	449
	Problèmes	471
	11 Réactions de complexation (options PC et SI, deuxième période)	471
1.	Complexes, équilibres de complexation : généralités (PC/PSI) . .	461
1.1	Complexes : structure et nomenclature	464
1.2	Constantes d'équilibre	466
1.3	Diagrammes de prédominance	469
1.4	Échelle de pK_d et diagramme de prédominance : prévision du sens d'échange de ligand	469
1.5	Échelle de pK_d et diagrammes de prédominance : prévision du sens d'échange de centre métallique	472

2.	Détermination de l'état d'équilibre, calcul des concentrations (PC)	474
2.1	Solution contenant un seul complexe ML	475
2.2	Complexe amphotère	477
2.3	Étude de mélanges	480
3.	Rôle acido-basique (PC)	487
3.1	Propriétés acides du cation	487
3.2	Ligands basiques, destruction du complexe en milieu acide	487
3.3	Influence de la complexation sur la force d'un acide	490
4.	Titrages complexométriques (PC/PSI)	491
4.1	Principe, courbe théorique $pL = f(x)$	491
4.2	Existence d'une zone de pH optimale pour le titrage	495
4.3	Utilisation d'un indicateur coloré	499
4.4	Suivi spectrophotométrique	500
5.	Mise en œuvre expérimentale : TP-cours (PC)	501
5.1	Titrages de l'EDTA, protocole et résultats	502
5.2	Titrage complexométrique d'ions calcium et magnésium dans une eau naturelle	504
	Exercices	508
	Problèmes	511

12 Précipitation – Solubilité (options PC et PSI deuxième période)

1.	Équilibre solide/espèces en solution, constante d'équilibre (PC/PSI)	518
1.1	Conditions d'existence. Constante d'équilibre et quotient de réaction	518
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	521
1.3	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	522
2.	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité (PC/PSI)	523
2.1	Exemple, mise en évidence	523
2.2	Généralisation, loi de modération	523
3.	Intervention des réactions de complexation (PC)	524
3.1	Mise en évidence expérimentale	524
3.2	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	526
3.3	Application : solubilité en milieu complexant	526
3.4	Application : exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	528
4.	Influence du pH sur la solubilité (PC)	529
4.1	Loi de modération, écriture d'une réaction prépondérante généralisée	529

4.2	Exemples	530
4.3	Cas des hydroxydes - hydroxydes amphotères	534
5.	Titrages par précipitation (PC/PSI)	538
5.1	Principe du titrage	538
5.2	Expression $pAg = f(V)$	540
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	541
5.4	Méthode de VOHLARD	544
5.5	Titration de mélanges	545
5.6	Titration du mélange H_3O^+ / Mg^{2+}	547
6.	Mise en œuvre expérimentale (TP-cours, PC)	548
6.1	Protocole et résultats expérimentaux	548
6.2	Interprétation	549
	Exercices	552
	Problèmes	559

13 Oxydoréduction (options PC et PSI, deuxième période)

1.	Couples oxydant-réducteur, réactions de transfert d'électrons	565
1.1	Transfert électronique, vocabulaire	565
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction : méthode des demi-équations	568
1.3	Nombres d'oxydation, application à l'équilibrage de réactions d'oxydoréduction	570
1.4	Vocabulaire	574
2.	Étude de piles, potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	575
2.1	Définitions, structure d'une pile	575
2.2	Étude de la pile DANIELL	577
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	579
2.4	Application à la pile DANIELL	582
3.	Différents types d'électrodes	584
3.1	Électrodes de première espèce	584
3.2	Électrodes de deuxième espèce	586
3.3	Électrodes de troisième espèce	589
4.	Prévision du sens de réaction, calcul d'un potentiel standard inconnu	589
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence	589
4.2	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°	592
4.3	Stabilité d'un nombre d'oxydation	597
4.4	Détermination d'un potentiel standard inconnu	598

5.	Titrages par réaction d'oxydoréduction	603
5.1	Titration d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+} (en milieu acide fort)	603
5.2	Titration des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-	608
6.	Mise en œuvre expérimentale (TP-cours)	610
6.1	Buts, expériences réalisées	610
6.2	Exploitations des expériences réalisées	614
	Exercices	620
	Problèmes	621

14 Stéréochimie de conformation

1.	Représentation plane des molécules organiques	634
1.1	Formule brute	634
1.2	Formule développée	634
1.3	Formule semi-développée	635
1.4	Représentation topologique	636
2.	Représentations plane des molécules tridimensionnelles	637
2.1	Représentation de CRAM	637
2.2	Projection de NEWMAN	639
2.3	Projection plane	641
3.	Étude de la molécule d'éthane	641
3.1	Définition de la stéréochimie de conformation	641
3.2	Paramètre d'étude : l'angle de torsion (angle dièdre)	641
3.3	Courbe d'énergie potentielle	642
3.4	Conformère, état de transition, barrière de rotation	644
4.	Étude de la molécule de butane	646
4.1	Courbe d'énergie potentielle	646
4.2	Population des conformères	649
5.	Étude du cyclohexane	650
5.1	Importance des cycles à six atomes dans la nature	650
5.2	Représentations usuelles	650
5.3	Conformations particulières	653
5.4	Diagramme énergétique	654
5.5	Cyclohexane en conformation chaise	656
5.6	Inversion de la chaise	657
5.7	Cyclohexanes monosubstitués	657
5.8	Cyclohexanes polysubstitués	661
	Exercices	670
	Problèmes	673

15 Stéréochimie de configuration

1.	Énantiomérie	676
1.1	Configuration d'une molécule	676
1.2	Chiralité	677
1.3	Énantiomérie	677
1.4	Atome de carbone asymétrique	678
2.	Descripteurs stéréochimiques de CAHN, INGOLD et PRELOG . .	680
2.1	Position du problème	680
2.2	Descripteurs stéréochimiques <i>R</i> et <i>S</i>	680
2.3	Règles séquentielles	682
3.	Comparaison des propriétés physiques et chimiques de deux énantiomères	688
3.1	Propriétés physiques usuelles	688
3.2	Activité optique	688
3.3	Propriétés chimiques comparées de deux énantiomères	692
4.	Diastéréométrie	694
4.1	Définition	694
4.2	Molécules possédant deux atomes de carbone asymétriques . . .	695
4.3	Deux atomes de carbone asymétriques : cas dégénéré	697
4.4	Cas de <i>n</i> atomes de carbone asymétriques	698
4.5	Diastéréométrie <i>cis-trans</i> engendrée par une double liaison C = C	699
4.6	Diastéréoisométrie <i>cis-trans</i> engendrée par les molécules cycliques	700
4.7	Comparaison des propriétés physiques et chimiques de deux diastéréomères	701
5.	Pour aller plus loin	703
5.1	Activation optique	703
5.2	Première détermination d'une configuration absolue	705
5.3	Énantiomérie et diastéréométrie en l'absence de carbone asymétrique ou de doubles liaisons	706
5.4	Configuration ou conformation ?	708
	Exercices	712
	Problèmes	714

16 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

1.	Présentation	719
1.1	Composés éthyléniques naturels et d'intérêt industriel	719
1.2	Nomenclature	720
1.3	Paramètres géométriques et énergétiques de la double liaison . .	721

2.	Réactions d'addition électrophile	722
2.1	Présentation	722
2.2	Addition électrophile d'halogénure d'hydrogène : hydrohalogénéation	724
2.3	Addition électrophile d'eau : hydratation	737
2.4	Addition électrophile de dihalogène : halogénéation	742
3.	Hydrobromation radicalaire en chaîne	748
3.1	Observations expérimentales	748
3.2	Mécanisme radicalaire en chaîne	749
3.3	Stéréosélectivité de la réaction	751
4.	Coupure oxydante de la double liaison par ozonolyse	752
4.1	Équation de réaction de l'ozonolyse réductrice	752
4.2	Exemple en synthèse d'ozonolyse réductrice	753
4.3	Ozonolyse en milieu oxydant	754
4.4	Première approche du mécanisme	754
	Exercices	757
	Problèmes	760

17 Organomagnésiens mixtes

1.	Synthèse des organomagnésiens mixtes de GRIGNARD	762
1.1	Présentation et nomenclature	762
1.2	Équation de réaction	763
1.3	Mise en œuvre expérimentale	765
1.4	Structure des réactifs de GRIGNARD	767
1.5	Nucléophilie et basicité des organomagnésiens	769
1.6	Atmosphère inerte	773
2.	Addition nucléophile (A_N) sur le groupe $C = O$	774
2.1	Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone	774
2.2	Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone	781
2.3	Addition nucléophile sur un nitrile	783
3.	Addition nucléophile-élimination ($A_N + E$) sur le groupe $C = O$	785
3.1	Cas général d'un groupe $C = O$ porteur d'un nucléofuge	785
3.2	Addition nucléophile-élimination sur un chlorure d'acyle	787
3.3	Addition nucléophile-élimination sur un anhydride d'acide	789
3.4	Addition nucléophile-élimination sur un ester	790
4.	Substitution nucléophile (S_N) sur un époxyde	793
4.1	Présentation des époxydes	793
4.2	Équation de réaction et conditions opératoires	794
4.3	Mécanisme simplifié	795
4.4	Régiosélectivité	796