

## AVANT-PROPOS

La chimie en classe PCSI constitue l'une des disciplines scientifiques de poids et peut devenir ultérieurement la spécialité de nombreux ingénieurs tant dans les écoles de chimie que dans les écoles plus généralistes où des enseignements de chimie se sont développés ces dernières années.

Pour tous ceux-là comme pour ceux dont la chimie ne sera pas la spécialité, le programme de chimie de PCSI pose les bases nécessaires à la compréhension des principaux phénomènes chimiques. Dans ce premier trimestre, seront abordées différentes parties dont une seule sera pratiquement achevée, la cinétique chimique, et sur laquelle vous ne reviendrez pas si ce n'est en révision. C'est pourquoi les deux chapitres de cinétique font le tour de la plupart des sujets raisonnablement abordables en classe préparatoire. Les deux autres parties, architecture de la matière et chimie organique ne sont qu'une première approche et auront un prolongement au cours des trimestres suivants en première et deuxième année. Ces trois parties sont très fortement imbriquées l'une dans l'autre, aussi n'avons nous pas négligé de réinvestir le mieux possible les notions de cinétique et de structure de la matière dans le cours de chimie organique.

Chaque chapitre est constitué d'un cours et d'exercices résolus dont la solution est très détaillée. Il nous apparaît en effet inutile de multiplier les exercices répétitifs dans un "bachotage" quelque peu stérile mais il est au contraire très enrichissant d'étudier en détail un exercice et de pouvoir le reprendre à plusieurs époques de l'année pour affiner sa perception des notions étudiées. Ce n'est qu'après avoir pris possession du cours et des exercices-types que nous invitons le lecteur à passer à la recherche d'autres exercices.

Ce livre fit l'objet de multiples relectures mais nul n'est à l'abri d'une erreur de frappe. Malgré tous nos efforts, il est possible que certaines phrases se prêtent à des interprétations erronées : les auteurs souhaitent recevoir de leurs lecteurs les remarques qui leur permettront d'améliorer les futures éditions.

## AVANT-PROPOS

La chimie en classe PCSI constitue l'une des disciplines scientifiques de poids et peut devenir ultérieurement la spécialité de nombreux ingénieurs tant dans les écoles de chimie que dans les écoles plus généralistes où des enseignements de chimie se sont développés ces dernières années.

Pour tous ceux-là comme pour ceux dont la chimie ne sera pas la spécialité, le programme de chimie de PCSI pose les bases nécessaires à la compréhension des principaux phénomènes chimiques. Dans ce premier trimestre, seront abordées différentes parties dont une seule sera pratiquement achevée, la cinétique chimique, et sur laquelle vous ne reviendrez pas si ce n'est en révision. C'est pourquoi les deux chapitres de cinétique font le tour de la plupart des sujets raisonnablement abordables en classe préparatoire. Les deux autres parties, architecture de la matière et chimie organique ne sont qu'une première approche et auront un prolongement au cours des trimestres suivants en première et deuxième année. Ces trois parties sont très fortement imbriquées l'une dans l'autre, aussi n'avons nous pas négligé de réinvestir le mieux possible les notions de cinétique et de structure de la matière dans le cours de chimie organique.

Chaque chapitre est constitué d'un cours et d'exercices résolus dont la solution est très détaillée. Il nous apparaît en effet inutile de multiplier les exercices répétitifs dans un "bachotage" quelque peu stérile mais il est au contraire très enrichissant d'étudier en détail un exercice et de pouvoir le reprendre à plusieurs époques de l'année pour affiner sa perception des notions étudiées. Ce n'est qu'après avoir pris possession du cours et des exercices-types que nous invitons le lecteur à passer à la recherche d'autres exercices.

Ce livre fit l'objet de multiples relectures mais nul n'est à l'abri d'une erreur de frappe. Malgré tous nos efforts, il est possible que certaines phrases se prêtent à des interprétations erronées : les auteurs souhaitent recevoir de leurs lecteurs les remarques qui leur permettront d'améliorer les futures éditions.

## Table des matières

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Chapitre I : LA REACTION CHIMIQUE .....                                               |    |
| 1. Variables d'état .....                                                             | 5  |
| 1.1. Paramètres physiques .....                                                       | 5  |
| 1.2. Notion de phase .....                                                            | 5  |
| 1.3. Les paramètres de composition du système .....                                   | 5  |
| 1.4. La densité .....                                                                 | 6  |
| 1.5. Grandeurs intensives et grandeurs extensives .....                               | 9  |
| 2. Transformation chimique et réaction chimique .....                                 | 10 |
| 3. Réactions totales, réactions limitées, équilibres chimiques<br>et symbolisme ..... | 10 |
| 4. Avancement de réaction .....                                                       | 11 |
| 4.1. Nombres stoechiométriques algébriques .....                                      | 12 |
| 4.2. Définition de l'avancement de réaction .....                                     | 12 |
| 4.3. Avancement volumique (en concentration) .....                                    | 13 |
| 4.4. Espèce limitante ou en défaut .....                                              | 13 |
| 4.5. Taux de conversion d'un réactif .....                                            | 14 |
| 4.6. Rendements .....                                                                 | 14 |
| 4.7. Application aux dosages .....                                                    | 15 |
| Exercices corrigés .....                                                              | 17 |
| Chapitre II : CINETIQUE CHIMIQUE : ETUDE EXPERIMENTALE .....                          | 21 |
| 1. Définition de la vitesse d'une réaction chimique .....                             | 22 |
| 1.1. La vitesse globale d'une réaction chimique .....                                 | 22 |
| 1.2. Vitesse de disparition d'un réactif $A_j$ .....                                  | 24 |
| 1.3. Vitesse d'apparition d'un produit $A_k$ .....                                    | 24 |
| 2. Influence des concentrations .....                                                 | 25 |
| 2.1. Expérience .....                                                                 | 25 |
| 2.2. Les ordres d'une réaction chimique .....                                         | 27 |
| 2.3. La loi de van't Hoff .....                                                       | 28 |
| 2.4. Dégénérescence de l'ordre .....                                                  | 28 |
| 3. Influence de la température .....                                                  | 28 |
| 3.1. Expérience .....                                                                 | 29 |
| 3.2. Loi d'Arrhénius .....                                                            | 30 |
| 3.3. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation d'une réaction .....       | 30 |
| 4. Lois cinétiques des réactions admettant un ordre simple .....                      | 31 |
| 4.1. Réaction d'ordre 0 .....                                                         | 31 |
| 4.1.1. Loi cinétique .....                                                            | 32 |
| 4.1.2. Temps de demi-réaction .....                                                   | 32 |
| 4.2. Réaction d'ordre 1 .....                                                         | 32 |

## Table des matières

### Chapitre I: LA RÉACTION CHIMIQUE

- 1. Variables d'état.....
- 1.1. Paramètres physiques.....
- 1.2. Notion de phase.....
- 1.3. Les paramètres de composition du système...
- 1.4. La densité.....
- 1.5. Grandeurs intensives et grandeurs extensives
- 2. Transformation chimique et réaction chimique
- 3. Réactions totales, réactions limitées, équilibres chimiques et symbolisme.....
- 4. Avancement de réaction.....
- 4.1. Nombres stoechiométriques algébriques.....
- 4.2. Définition de l'avancement de réaction
- 4.3. Avancement volumique (en concentration)
- 4.4. Espèce limitante ou en défaut.....
- 4.5. Taux de conversion d'un réactif.
- 4.6. Rendements.....
- 4.7. Application aux dosages
- Exercices corrigés.

### Chapitre II: CINÉTIQUE CHIMIQUE: ETUDE EXPÉRIMENTALE

- 1.1. La vitesse globale d'une réaction chimique
- 1. Définition de la vitesse d'une réaction chimique
- 1.2. Vitesse de disparition d'un réactif  $A_j$
- 1.3. Vitesse d'apparition d'un produit  $A_k$
- 2. Influence des concentrations..
- 2.1. Expérience.....
- 2.2. Les ordres d'une réaction chimique.....
- 2.3. La loi de van't Hoff..
- 2.4. Dégénérescence de l'ordre.
- 3. Influence de la température.....
- 3.1. Expérience.....
- 3.2. Loi d'Arrhénius.
- 3.3. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation d'une réaction ....
- 4. Lois cinétiques des réactions admettant un ordre simple.....
- 4.1. Réaction d'ordre 0.....
- 4.1.1. Loi cinétique.....
- 4.1.2. Temps de demi-réaction....
- 4.2. Réaction d'ordre 1.....

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.1. Loi cinétique.....                                                                       | 32 |
| 4.2.2. Temps de demi-réaction.....                                                              | 33 |
| 4.2.3. Remarque : le suivi des cinétiques en phase gazeuse .....                                | 33 |
| 4.2.4. Les désintégrations radioactives.....                                                    | 34 |
| 4.3. Réaction d'ordre 2.....                                                                    | 34 |
| 4.3.1. Loi cinétique.....                                                                       | 34 |
| 4.3.2. Temps de demi-réaction.....                                                              | 35 |
| 4.3.3. Réaction du type $A + B \rightarrow$ Produits.....                                       | 35 |
| 5. Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique .....                         | 37 |
| 5.1. Méthode différentielle.....                                                                | 37 |
| 5.2. Méthode intégrale.....                                                                     | 38 |
| 5.3. Méthode du temps de demi-réaction .....                                                    | 39 |
| 5.3.1. Cas où l'ordre est simple : $\alpha = 0, 1$ ou $2$ .....                                 | 39 |
| 5.3.2. Cas général .....                                                                        | 39 |
| 5.4. Méthode d'isolement d'Oswald .....                                                         | 40 |
| 5.5. Méthode de la vitesse initiale.....                                                        | 41 |
| 5.5.1. Principe.....                                                                            | 41 |
| 5.5.2. Méthode graphique .....                                                                  | 42 |
| 6. Etude des réactions composées.....                                                           | 43 |
| 6.1. Les réactions opposées .....                                                               | 43 |
| 6.2. Les réactions successives.....                                                             | 45 |
| 6.2.1. Lois de vitesse .....                                                                    | 45 |
| 6.2.2. Cas particulier où la seconde réaction est beaucoup plus facile<br>que la première ..... | 48 |
| 6.2.3. Exemples de réactions successives.....                                                   | 49 |
| 6.3. Les réactions compétitives .....                                                           | 50 |
| 6.3.1. Les différents types de réactions compétitives .....                                     | 50 |
| 6.3.2. Etude cinétique de réactions jumelles .....                                              | 51 |
| 7. Autoaccélération, autoinhibition .....                                                       | 56 |
| 7.1. Définitions.....                                                                           | 56 |
| 7.2. Modélisation dans le cas d'une réaction autoaccélérée .....                                | 58 |
| Exercices .....                                                                                 | 59 |
| Chapitre III : LES MECANISMES REACTIONNELS .....                                                | 79 |
| 1. Mécanisme, intermédiaires réactionnels et étapes intermédiaires.....                         | 79 |
| 1.1. Quelques exemples de mécanismes réactionnels.....                                          | 80 |
| 1.2. Molécularité.....                                                                          | 81 |
| 1.3. Les intermédiaires réactionnels.....                                                       | 81 |
| 2. Etude cinétique des réactions élémentaires .....                                             | 82 |
| 2.1. Vitesse d'une réaction élémentaire .....                                                   | 82 |
| 2.2. Notion de complexe activé.....                                                             | 83 |
| 2.3. Influence de la température.....                                                           | 86 |
| 2.4. Complexe activé et intermédiaire de réaction.....                                          | 87 |
| 2.5. Réaction inverse .....                                                                     | 88 |
| 3. Approximation de l'état quasi-stationnaire ou principe de Bodenstein .....                   | 88 |

- 4.2. 1. Loi cinétique.....
- 4.2.2. Temps de demi-réaction.
- 4.2.3. Remarque: le suivi des cinétiques en phase gazeuse
- 4.2.4. Les désintégrations radioactives..
- 4.3. Réaction d'ordre 2.....
- 4.3. 1. Loi cinétique.....
- 4.3.2. Temps de demi-réaction..
- 4.3.3. Réaction du type  $A + B \rightarrow \text{Produits}$ .....
- 5. Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique
- 5. 1. Méthode différentielle.....
- 5.2. Méthode intégrale.....
- 5.3. Méthode du temps de demi-réaction
- 5.3.1. Cas où l'ordre est simple:  $a = 0, 1$  ou  $2$
- 5.3.2. Cas général.....
- 5.4. Méthode d'isolement d'Oswald
- 5.5. Méthode de la vitesse initiale..
- 5.5.1. Principe.....
- 5.5.2. Méthode graphique.....
- 6. Étude des réactions composées.
- 6.1. Les réactions opposées
- 6.2. Les réactions successives..
- 6.2.1. Lois de vitesse.....
- 6.2.2. Cas particulier où la seconde réaction est beaucoup plus facile que la première.....
- 6.2.3. Exemples de réactions successives..
- 6.3. Les réactions compétitives.....
- 6.3.1. Les différents types de réactions compétitives
- 6.3.2. Étude cinétique de réactions jumelles....
- 7. Autoaccélération, autoinhibition.
- 7.1. Définitions.....
- 7.2. Modélisation dans le cas d'une réaction autoaccélérée ...Exercices.....

### Chapitre III: LES MECANISMES REACTIONNELS

- 1. Mécanisme, intermédiaires réactionnels et étapes intermédiaires..
- 1.1. Quelques exemples de mécanismes réactionnels..
- 1.2. Molécularité.....
- 1.3. Les intermédiaires réactionnels
- 2. Etude cinétique des réactions élémentaires
- 2.1. Vitesse d'une réaction élémentaire
- 2.2. Notion de complexe activé...
- 2.3. Influence de la température...
- 2.4. Complexe activé et intermédiaire de réaction...
- 2.5. Réaction inverse
- 3. Approximation de l'état quasi-stationnaire ou principe de Bodenstein

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Application du principe de Bodenstein au cas d'un seul intermédiaire réactionnel .....                                                  | 89  |
| 3.2 Condition de validité de l'approximation des états quasi-stationnaires .....                                                            | 91  |
| 3.3 Notion d'étape cinétiquement déterminante .....                                                                                         | 91  |
| 4. Mécanisme à séquences ouvertes fermées : réactions par stades ou réactions en chaînes .....                                              | 93  |
| 4.1. Réaction à séquence fermée ou "en chaîne" .....                                                                                        | 93  |
| 4.2. Réaction à séquence ouverte ou "par stade" .....                                                                                       | 94  |
| 4.3. Energie d'activation de la réaction globale .....                                                                                      | 97  |
| 5. Mécanisme des réactions en chaîne ou à séquence fermée .....                                                                             | 98  |
| 5.1. Analyse du mécanisme de pyrolyse de l'éthane .....                                                                                     | 98  |
| 5.2. Détermination de la loi de vitesse .....                                                                                               | 100 |
| 5.3. Hypothèse des chaînes longues, longueur de chaîne .....                                                                                | 102 |
| 5.4. Les stoechiométries .....                                                                                                              | 104 |
| 6. Etude de quelques processus radicalaires particuliers .....                                                                              | 106 |
| 6.1. Modes déformation des radicaux .....                                                                                                   | 106 |
| 6.2. Les réactions de ramification ou branchement .....                                                                                     | 109 |
| 6.3. Les recombinaisons de radicaux .....                                                                                                   | 109 |
| Exercices .....                                                                                                                             | 111 |
| <br>Chapitre IV : L'ATOME A UN ELECTRON .....                                                                                               | 127 |
| 1. Généralités sur la structure de l'atome .....                                                                                            | 127 |
| 2. Le spectre de l'atome d'hydrogène .....                                                                                                  | 127 |
| 2.1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène .....                                                                                     | 129 |
| 2.2. La formule de Rydberg .....                                                                                                            | 130 |
| 2.3. Première interprétation : les hypothèses de Bohr .....                                                                                 | 134 |
| 3. Les bases de la mécanique quantique .....                                                                                                | 134 |
| 3.1. Dualité Onde-Corpuscule .....                                                                                                          | 136 |
| 3.2. Fonction d'onde et probabilité de présence d'un électron .....                                                                         | 138 |
| 3.4. Propriétés des fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger .....                                                          | 139 |
| 4. L'atome d'hydrogène en Mécanique quantique .....                                                                                         | 139 |
| 4.1. Solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, nombres quantiques $n$ , $l$ et $m_l$ ..... | 143 |
| 4.2. Considérations de symétrie .....                                                                                                       | 144 |
| 4.3. Normation des fonctions d'onde .....                                                                                                   | 145 |
| 5. Les densités radiales et angulaires .....                                                                                                | 146 |
| 5.1. Etude de la partie radiale des fonctions d'onde .....                                                                                  | 149 |
| 5.2. Densité radiale $D_R$ de probabilité de présence .....                                                                                 | 150 |
| 5.3. Densité angulaire $D_A$ de probabilité de présence .....                                                                               | 150 |
| 6. Les modes de représentation des orbitales .....                                                                                          | 153 |
| 6.1. Etude de la partie angulaire des fonctions d'onde .....                                                                                | 157 |
| 6.2. Les courbes d'isodensité .....                                                                                                         |     |
| Exercices .....                                                                                                                             |     |

- 3.1 Application du principe de Bodenstein au cas d'un seul intermédiaire réactionnel.....
- 3.2 Condition de validité de l'approximation des états quasi-stationnaires..
- 3.3. Notion d'étape cinétiquement déterminante...
- 4. Mécanisme à séquences ouvertes fermées : réactions par stades ou réactions en chaînes
- 4.1. Réaction à séquence fermée ou "en chaîne".
- 4.2. Réaction à séquence ouverte ou "par stade".
- 4.3. Energie d'activation de la réaction globale..
- 5. Mécanisme des réactions en chaîne ou à séquence fermée..
- 5.1. Analyse du mécanisme de pyrolyse de l'éthane..
- 5.2. Détermination de la loi de vitesse
- 5.3. Hypothèse des chaînes longues, longueur de chaîne
- 5.4. Les stoechiométries.....
- 6. Étude de quelques processus radicalaires particuliers
- 6.1. Modes déformation des radicaux
- 6.2. Les réactions de ramification ou branchement
- 6.3. Les recombinaisons de radicaux
- Exercices.....

#### Chapitre IV: L'ATOME A UN ÉLECTRON

- 1. Généralités sur la structure de l'atome.
- 2. Le spectre de l'atome d'hydrogène.....
- 2.1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
- 2.2. La formule de Rydberg.....
- 2.3. Première interprétation : les hypothèses de Bohr
- 3. Les bases de la mécanique quantique.
- 3. 1. Dualité Onde-Corpuscule.....
- 3.2. Fonction d'onde et probabilité de présence d'un électron
- 3.4. Propriétés des fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger ..
- 4. L'atome d'hydrogène en mécanique quantique....
- 4.1. Solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, nombres quantiques n, l et m.
- 4.2. Considérations de symétrie .....
- 4.3. Normation des fonctions d'onde..
- 5. Les densités radiales et angulaires.
- 5.1 Etude de la partie radiale des fonctions d'onde...
- 5.2. Densité radiale DR de probabilité de présence..
- 5.3. Densité angulaire DA de probabilité de présence...
- 6. Les modes de représentation des orbitales..
- 6. 1. Étude de la partie angulaire des fonctions d'onde..
- 6.2. Les courbes d'isodensité...
- Exercices.....

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chapitre V : LES ATOMES POLYELECTRONIQUES .....                             | 165 |
| 1. Les approximations de travail .....                                      | 165 |
| 1.1. Hypothèse de Born-Oppenheimer .....                                    | 165 |
| 1.2. L'approximation monoélectronique .....                                 | 165 |
| 1.3. Approximation de Slater .....                                          | 161 |
| 2. Le spin et la règle d'exclusion de Pauli .....                           | 168 |
| 3. Les niveaux d'énergie et la règle de Klechkovski .....                   | 169 |
| 4. La règle de Hund .....                                                   | 171 |
| 5. Les configurations électroniques des atomes et des ions .....            | 172 |
| 5.1. Les configurations électroniques des atomes à l'état fondamental ..... | 172 |
| 5.2. Les configurations électroniques des ions à l'état fondamental .....   | 173 |
| 5.3. Les configurations excitées .....                                      | 174 |
| Exercices .....                                                             | 175 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chapitre VI : LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS .....              | 181 |
| 1. Le tableau à 18 colonnes .....                                          | 181 |
| 1.1. Historique de la classification .....                                 | 181 |
| 1.2. La classification à 18 colonnes .....                                 | 181 |
| 1.3. Les familles .....                                                    | 183 |
| 2. Les propriétés atomiques et leur évolution dans la classification ..... | 183 |
| 2.1. La charge nucléaire efficace .....                                    | 186 |
| 2.2. Les énergies d'ionisation .....                                       | 186 |
| 2.3. L'énergie d'attachement électronique et l'affinité électronique ..... | 190 |
| 2.4. Le rayon atomique : le rayon de l'orbitale de valence .....           | 191 |
| 3. Les propriétés des éléments en interaction .....                        | 192 |
| 3.1. Les rayons atomiques dans les combinaisons chimiques .....            | 192 |
| 3.2. Les échelles d'électronégativité .....                                | 193 |
| 3.3. La polarisabilité .....                                               | 196 |
| 3.4. Le pouvoir polarisant des ions .....                                  | 198 |
| 3.5. Caractère acidobasique des oxydes .....                               | 199 |
| 3.6. Les métaux et les non-métaux .....                                    | 200 |
| 4. Etude de quelques familles .....                                        | 200 |
| 4.1. Les métaux alcalins .....                                             | 201 |
| 4.2. Les halogènes .....                                                   | 202 |
| 5. Conclusion .....                                                        | 202 |
| Exercices .....                                                            | 205 |

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| Chapitre VII : LA LIAISON COVALENTE (1) .....                 | 215 |
| 1. Les bases de la méthode de Lewis .....                     | 215 |
| 2. Les structures moléculaires à liaisons simples .....       | 216 |
| 2.1. Les composés hydrogénés des neuf premiers éléments ..... | 216 |
| 2.2. La règle de l'octet .....                                | 217 |
| 2.3. Les éléments à partir de la troisième période .....      | 217 |
| 2.4. La règle des dix-huit électrons (règle de Sydwick) ..... | 218 |
| 3. Structures possédant des atomes chargés .....              | 219 |

## Chapitre V: LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

1. Les approximations de travail
  - 1.1. Hypothèse de Born-Oppenheimer
  - 1.2. L'approximation monoélectronique.
  - 1.3. Approximation de Slater.....
2. Le spin et la règle d'exclusion de Pauli
3. Les niveaux d'énergie et la règle de Klechkovski
4. La règle de Hund.....
5. Les configurations électroniques des atomes et des ions.....
  - 5.1. Les configurations électroniques des atomes à l'état fondamental
  - 5.2. Les configurations électroniques des ions à l'état fondamental
  - 5.3. Les configurations excitées.....Exercices.....

## Chapitre VI: LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS.....

1. Le tableau à 18 colonnes.....
  - 1.1. Historique de la classification
  - 1.2. La classification à 18 colonnes
  - 1.3. Les familles....
2. Les propriétés atomiques et leur évolution dans la classification
  - 2.1. La charge nucléaire efficace.....
  - 2.2. Les énergies d'ionisation.....
  - 2.3. L'énergie d'attachement électronique et l'affinité électronique
  - 2.4. Le rayon atomique : le rayon de l'orbitale de valence.....
3. Les propriétés des éléments en interaction.....
  - 3.1. Les rayons atomiques dans les combinaisons chimiques.
  - 3.2. Les échelles d'électronégativité...
  - 3.3. La polarisabilité.....
  - 3.4. Le pouvoir polarisant des ions
  - 3.5. Caractère acidobasique des oxydes
  - 3.6. Les métaux et les non-métaux..
4. Etude de quelques familles.....
  - 4.1. Les métaux alcalins.....
  - 4.2. Les halogènes 202
5. Conclusion... Exercices.....

## Chapitre VII: LA LIAISON COVALENTE (1)....

1. Les bases de la méthode de Lewis
2. Les structures moléculaires à liaisons simples
  - 2.1. La règle de l'octet.....
  - 2.2. Les éléments à partir de la troisième période
    - 2.1. Les composés hydrogénés des neuf premiers éléments.
  - 2.3. La règle des dix-huit électrons (règle de Sidwick)....
3. Structures possédant des atomes chargés

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. L'ion ammonium .....                                                                               | 219 |
| 3.2. Autres exemples .....                                                                              | 220 |
| 4.1. Acides et bases de Lewis .....                                                                     | 220 |
| 4. Les molécules à liaisons multiples .....                                                             | 220 |
| x. La géométrie des molécules et des ions : La théorie<br>(VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPUSSION) ..... | 221 |
| x.1. Les bases de la méthode VSEPR .....                                                                | 222 |
| x.2. Les différentes géométries .....                                                                   | 222 |
| x.3. Les déformations .....                                                                             | 222 |
| 6. Le moment dipolaire .....                                                                            | 226 |
| 6.1. Le moment dipolaire permanent des molécules diatomiques .....                                      | 226 |
| 6.2. Les charges partielles et pourcentage ionique de liaison .....                                     | 227 |
| 6.3. Les charges formelles .....                                                                        | 227 |
| 6.2. Le moment dipolaire des molécules polyatomiques .....                                              | 228 |
| 7. Mésonérie et résonance .....                                                                         | 229 |
| 7.1. La structure de l'ion carbonate .....                                                              | 229 |
| 7.2. La structure de l'ozone .....                                                                      | 230 |
| 7.3. Les règles générales d'écriture des formules mésomères .....                                       | 231 |
| 7.4. Quelques structures complémentaires .....                                                          | 233 |
| Exercices .....                                                                                         | 237 |
| <br>Chapitre VIII : CHIMIE ORGANIQUE : GENERALITES .....                                                | 247 |
| 1. Les représentations des molécules .....                                                              | 248 |
| 1.1. Représentations planes .....                                                                       | 248 |
| 1.2. Représentations en perspective .....                                                               | 249 |
| 2. Les différentes isoméries de constitution .....                                                      | 251 |
| 2.1. Isomérie de chaîne .....                                                                           | 252 |
| 2.2. Isomérie de position .....                                                                         | 253 |
| 2.3. Isomérie de fonction .....                                                                         | 253 |
| 3. Nomenclature des alcanes .....                                                                       | 253 |
| 3.1. Alcanes (ou hydrocarbures aliphatiques saturés acycliques) .....                                   | 256 |
| 3.2. Nomenclature des cyclanes (ou alcanes cycliques) .....                                             | 257 |
| 3.3. Nomenclature des principaux groupes fonctionnels .....                                             | 258 |
| 3.4. Remarque .....                                                                                     | 260 |
| 4. Annexe : Techniques de l'analyse organique .....                                                     | 260 |
| 4.1. Analyse élémentaire quantitative .....                                                             | 262 |
| 4.2. Détermination de la masse molaire .....                                                            | 265 |
| Exercices .....                                                                                         | 269 |
| <br>Chapitre IX : STEREOCHIMIE DES COMPOSES ORGANIQUES .....                                            | 269 |
| 1. Introduction : Modèles moléculaires .....                                                            | 269 |
| 1.1. Longueurs et angles de liaisons, rayon de covalence ,<br>rayon de van der Waals .....              | 271 |
| 1.2. Modèles moléculaires .....                                                                         | 271 |
| 2. Conformations et configurations .....                                                                |     |

- 3.1. L'ion ammonium
- 3.2. Autres exemples
- 3.3. Acides et bases de Lewis
- 4. Les molécules à liaisons multiples..
- 5. La géométrie des molécules et des ions: La théorie (VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION)..
- 5.1. Les bases de la méthode VSEPR....
- 5.2. Les différentes géométries
- 5.3. Les déformations
- 6. Le moment dipolaire.....
- 6.1. Le moment dipolaire permanent des molécules diatomiques.
- 6.2. Les charges partielles et pourcentage ionique de liaison
- 6.3. Les charges formelles.....
- 6.2. Le moment dipolaire des molécules polyatomiques
- 7. Mésonérie et résonance.....
- 7.1. La structure de l'ion carbonate
- 7.2. La structure de l'ozone.....
- 7.3. Les règles générales d'écriture des formules mésonières.....
- 7.4. Quelques structures complémentaires....Exercices

## Chapitre VIII: CHIMIE ORGANIQUE: GÉNÉRALITÉS

- 1. Les représentations des molécules.....
- 1.1. Représentations planes.....
- 1.2. Représentations en perspective.....
- 2. Les différentes isomères de constitution.....
- 2.1. Isomérie de chaîne.....
- 2.2. Isomérie de position..
- 2.3. Isomérie de fonction
- 3. Nomenclature des alcanes..
- 3.2. Nomenclature des cyclanes (ou alcanes cycliques).
- 3.3. Nomenclature des principaux groupes fonctionnels
- 3.1. Alcanes (ou hydrocarbures aliphatiques saturés acycliques)
- 3.4. Remarque.....
- 4. Annexe : Techniques de l'analyse organique.....
- 4.1. Analyse élémentaire quantitative.
- 4.2. Détermination de la masse molaire.....Exercices....

## Chapitre IX: STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES..

- 1. Introduction: Modèles moléculaires.....
- 1.1. Longueurs et angles de liaisons, rayon de covalence, rayon de van der Waals.....
- 1.2. Modèles moléculaires.....
- 2. Conformations et configurations....

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. Stéréoisomérisie de conformation .....                         | 272 |
| 3.1 Rotation autour de la liaison C-C des alcanes .....           | 273 |
| 3.2 Conformations des cycles .....                                | 277 |
| 4. Stéréoisomérisie de configuration .....                        | 284 |
| 4.1 La chiralité .....                                            | 284 |
| 4.2 Description des configurations d'un carbone asymétrique ..... | 287 |
| 4.3 Composés comportant plusieurs C* asymétriques .....           | 294 |
| 4.4 Exemples de molécules chirales sans C* .....                  | 296 |
| 4.5 Manifestation de la chiralité : l'activité optique .....      | 300 |
| 4.6 Séparation (ou résolution) d'un couple d'énantiomères .....   | 304 |
| 4.7 Importance de la chiralité .....                              | 307 |
| 5. Stéréoisomérisie géométrique .....                             | 307 |
| 5.1 Isomérisie Z-E des dérivés éthyléniques .....                 | 308 |
| 5.2 Isomérisie cis-trans des cyclohexanes disubstitués .....      | 308 |
| Exercices .....                                                   | 311 |

## Chapitre X : REACTIVITE DE LA LIAISON CARBONE-HALOGENE ..... 325

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Nomenclature .....                                                | 325 |
| 2. Présentation .....                                                | 327 |
| 2.1. Structure .....                                                 | 327 |
| 2.2. Propriétés physiques .....                                      | 328 |
| 2.3. Propriétés chimiques .....                                      | 329 |
| 3. Substitutions nucléophiles bimoléculaires $S_N2$ .....            | 330 |
| 3.2. Mécanisme réactionnel .....                                     | 332 |
| 3.3. Facteurs favorables à une $S_N2$ .....                          | 334 |
| 4. Substitution nucléophile unimoléculaire ( $S_N1$ ) .....          | 338 |
| 4.3. Facteurs favorables à une $S_N1$ .....                          | 342 |
| 5. Elimination bimoléculaire (dite E2) .....                         | 346 |
| 5.1. Les faits expérimentaux .....                                   | 346 |
| 5.2. Mécanisme .....                                                 | 348 |
| 5.3. Stéréospécificité et régiosélectivité de l'élimination E2 ..... | 349 |
| 5.4. Facteurs favorables à une élimination E2 .....                  | 350 |
| 6. Elimination unimoléculaire E1 .....                               | 352 |
| 6.1. Les faits expérimentaux .....                                   | 352 |
| 6.2. Mécanisme de la réaction .....                                  | 353 |
| 6.3. Facteurs favorables à une élimination E1 .....                  | 354 |
| 7. Compétition $S_N-E$ .....                                         | 354 |
| 8. Conclusion .....                                                  | 355 |
| Exercices .....                                                      | 357 |

## Chapitre XI : REACTIVITE DE LA LIAISON SIMPLE CARBONE-OXYGENE ..... 371

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| 1. Présentation des alcools et des éthers-oxydes ..... | 371 |
| 1.1. Nomenclature .....                                | 372 |
| 1.2. Propriétés physiques .....                        | 374 |

- 3. Stéréoisomérisie de conformation
  - 3.1 Rotation autour de la liaison C-C des alcanes
  - 3.2. Conformations des cycles.....
- 4. Stéréoisomérisie de configuration
  - 4.1. La chiralité.....
  - 4.4. Exemples de molécules chirales sans C
  - 4.3. Composés comportant plusieurs C\* asymétriques..
  - 4.2. Description des configurations d'un carbone asymétrique
  - 4.5. Manifestation de la chiralité : l'activité optique....
  - 4.7. Importance de la chiralité.....
  - 4.6. Séparation (ou résolution) d'un couple d'énantiomères.
- 5. Stéréoisomérisie géométrique.
  - 5.1. Isomérisie Z-E des dérivés éthyléniques
  - 5.2. Isomérisie cis-trans des cyclohexanes disubstitués.... Exercices.....

## Chapitre X: RÉACTIVITÉ DE LA LIAISON CARBONE-HALOGÈNE.....325

- 1. Nomenclature
- 2. Présentation....
  - 2.1. Structure.....
  - 2.2. Propriétés physiques
  - 2.3. Propriétés chimiques.....
- 3. Substitutions nucléophiles bimoléculaires SN2.....
  - 3.2. Mécanisme réactionnel....
  - 3.3. Facteurs favorables à une Sp2.....
- 4. Substitution nucléophile unimoléculaire (SN1).
  - 4.3. Facteurs favorables à une Syl.....
- 5. Élimination bimoléculaire (dite E2).
  - 5.1. Les faits expérimentaux
  - 5.2. Mécanisme
  - 5.3. Stéréospécificité et régiosélectivité de l'élimination E2.
  - 5.4. Facteurs favorables à une élimination E2.....
- 6. Élimination unimoléculaire EI
  - 6.1. Les faits expérimentaux
  - 6.2. Mécanisme de la réaction.....
- 8. Conclusion.....
- 7. Compétition SN-E.....
  - 6.3. Facteurs favorables à une élimination EI... Exercices.....

## Chapitre XI: RÉACTIVITÉ DE LA LIAISON SIMPLE CARBONE-OXYGÈNE.....

- 1. Présentation des alcools et des éthers-oxydes
  - 1.1. Nomenclature
  - 1.2. Propriétés physiques.

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 2. Réactivité.....                                        | 376 |
| 2.1. Propriétés acido-basiques des alcools.....           | 376 |
| 2.2. Réactivité chimique.....                             | 377 |
| 3. Synthèse d'éthers-oxydes (réaction de Williamson)..... | 378 |
| 3.1. Conditions opératoires.....                          | 379 |
| 3.2. Cas des phénols.....                                 | 379 |
| 4. Passage d'un alcool à un dérivé halogéné.....          | 380 |
| 4.1. Halogénéation par les acides halogénés (HX).....     | 381 |
| 4.2. Test de Lucas.....                                   | 382 |
| 4.3. Autres méthodes.....                                 | 383 |
| 5. La déshydratation des alcools.....                     | 384 |
| 5.1. Déshydratation intermoléculaire en alcène.....       | 384 |
| 5.2. Déshydratation intermoléculaire en éther-oxyde.....  | 386 |
| 5.3. Réarrangements et transpositions.....                | 387 |
| 6. Importance des alcools.....                            | 389 |
| Exercices.....                                            | 391 |

- 2. Réactivité.....
- 2.1. Propriétés acido-basiques des alcools..
- 2.2. Réactivité chimique.....
- 3. Synthèse d'éthers-oxydes (réaction de Williamson)..
- 3.1. Conditions opératoires.....
- 3.2. Cas des phénols.....
- 4. Passage d'un alcool à un dérivé halogéné
- 4.1. Halogénéation par les acides halogénés (HX) 4.2. Test de Lucas.....
- 4.3. Autres méthodes
- 5. La déshydratation des alcools
- 5.1. Déshydratation intermoléculaire en alcène
- 5.2. Déshydratation intermoléculaire en éther-oxyde
- 5.3. Réarrangements et transposition.....
- 6. Importance des alcools.....
- Exercices...

*La collection taupe-niveau est conçue par des professeurs en classes préparatoires scientifiques aux Grandes Écoles. Elle couvre la totalité des programmes de physique et chimie de ces classes, par filière, conformément au nouvel esprit de l'enseignement en classes prépas et présente de façon progressive l'ensemble des notions théoriques et expérimentales à connaître. De nombreux exercices corrigés d'application et d'approfondissement permettent à l'élève de se tester et de mieux préparer les concours.*

---

Cet ouvrage, conforme au programme de chimie de la classe préparatoire PCSI, première période, couvre l'ensemble des chapitres qui doivent être abordés durant le premier trimestre.

- Le chapitre d'introduction porte sur le traitement de la réaction chimique. Les outils introduits ici seront utiles dans tous les autres secteurs de la chimie — thermodynamique, solutions aqueuses, oxydoréduction ou chimie organique. Ainsi, le lecteur trouvera-t-il une unité de présentation des réactions chimiques qui facilitera la maîtrise des connaissances.
- La cinétique chimique est abordée par son aspect expérimental et nécessite l'introduction de techniques parfois entrevues au cours des études secondaires. Le deuxième chapitre de cinétique permet une étude en profondeur des réactions chimiques. Le raisonnement qualitatif sur ces mécanismes est largement privilégié par rapport aux calculs qu'ils nécessitent.
- La structure de la matière est une partie qui demande au lecteur un effort de conceptualisation important ; c'est pourquoi le cours est particulièrement détaillé et n'hésite pas à expliciter jusqu'au dépassement de programme, les points les plus délicats.
- La chimie organique est abordée avec le souci constant de la synthèse des produits chimiques qui en est la véritable finalité ; c'est dans cette optique que sont abordés la stéréochimie et les propriétés des composés au programme de cette période.



La collection taupe-niveau est conçue par des professeurs en classes préparatoires scientifiques aux Grandes Écoles. Elle couvre la totalité des programmes de physique et chimie de ces classes, par filière, conformément au nouvel esprit de l'enseignement en classes prépas et présente de façon progressive l'ensemble des notions théoriques et expérimentales à connaître. De nombreux exercices corrigés d'application et d'approfondissement permettent à l'élève de se tester et de mieux préparer les concours.

Cet ouvrage, conforme au programme de chimie de la classe préparatoire PCSI, première période, couvre l'ensemble des chapitres qui doivent être abordés durant le premier trimestre. Le chapitre d'introduction porte sur le traitement de la réaction chimique. Les outils introduits ici seront utiles dans tous les autres secteurs de la chimie thermodynamique, solutions aqueuses, oxydoréduction ou chimie organique. Ainsi, le lecteur trouvera-t-il une unité de présentation des réactions chimiques qui facilitera la maîtrise des connaissances.

La cinétique chimique est abordée par son aspect expérimental et nécessite l'introduction de techniques parfois entrevues au cours des études secondaires. Le deuxième chapitre de cinétique permet une étude en profondeur des réactions chimiques. Le raisonnement qualitatif sur ces mécanismes est largement privilégié par rapport aux calculs qu'ils nécessitent.

- La structure de la matière est une partie qui demande au lecteur un effort de conceptualisation important; c'est pourquoi le cours est particulièrement détaillé et n'hésite pas à expliciter jusqu'au dépassement de programme, les points les plus délicats.
- La chimie organique est abordée avec le souci constant de la synthèse des produits chimiques qui en est la véritable finalité ; c'est dans cette optique que sont abordés, la stéréochimie et les propriétés des composés au programme de cette période.