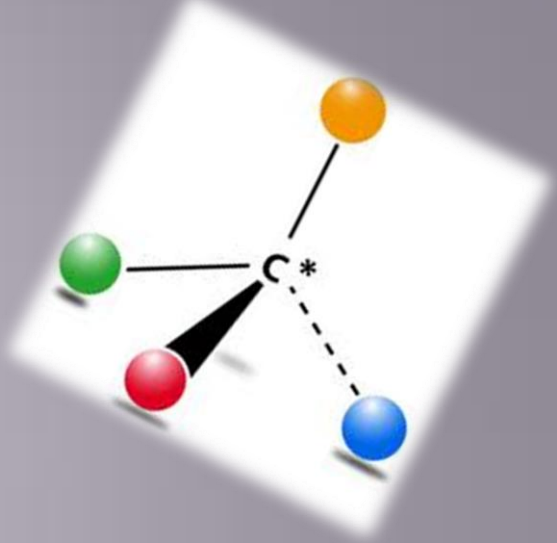
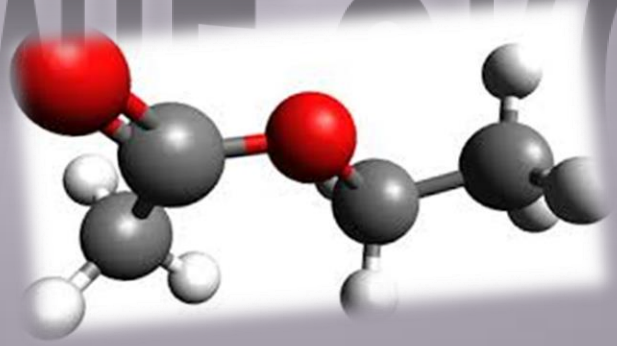


CHIMIE ORGANIQUE



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Pr. Olivier THOMAS

- 8 x 2h de cours
- Matière Coefficient 10 !
- 8 QCM au concours
- Apprentissage et surtout Compréhension

A NE PAS NEGLIGER

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Cours 1 : Intro - Généralités

I. Atomes, Molécules et Structures

II. Nomenclature

III. Effets électroniques

IV. QCM d'entraînement !

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

I. Atomes, Molécules et Structures

- Atomes à connaître et Tableau Périodique
- Méthode VSEPR, Géométrie des Molécules
- Orbitales atomiques et moléculaires
- Hybridation
- Les différentes représentations

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Atomes à connaître

Hydrogène [H]

1 électron, 1 proton, 0 neutron

Carbone [C]

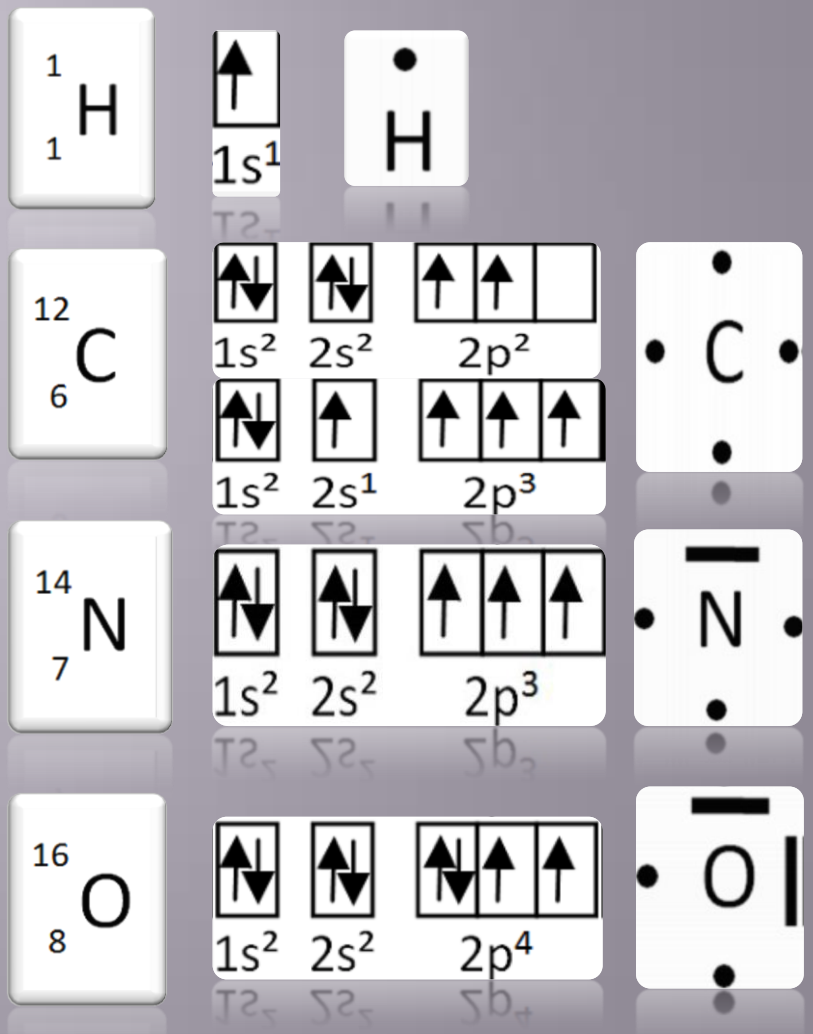
6 électrons, 6 protons, 6 neutrons

Azote [N]

7 électrons, 7 protons, 7 neutrons

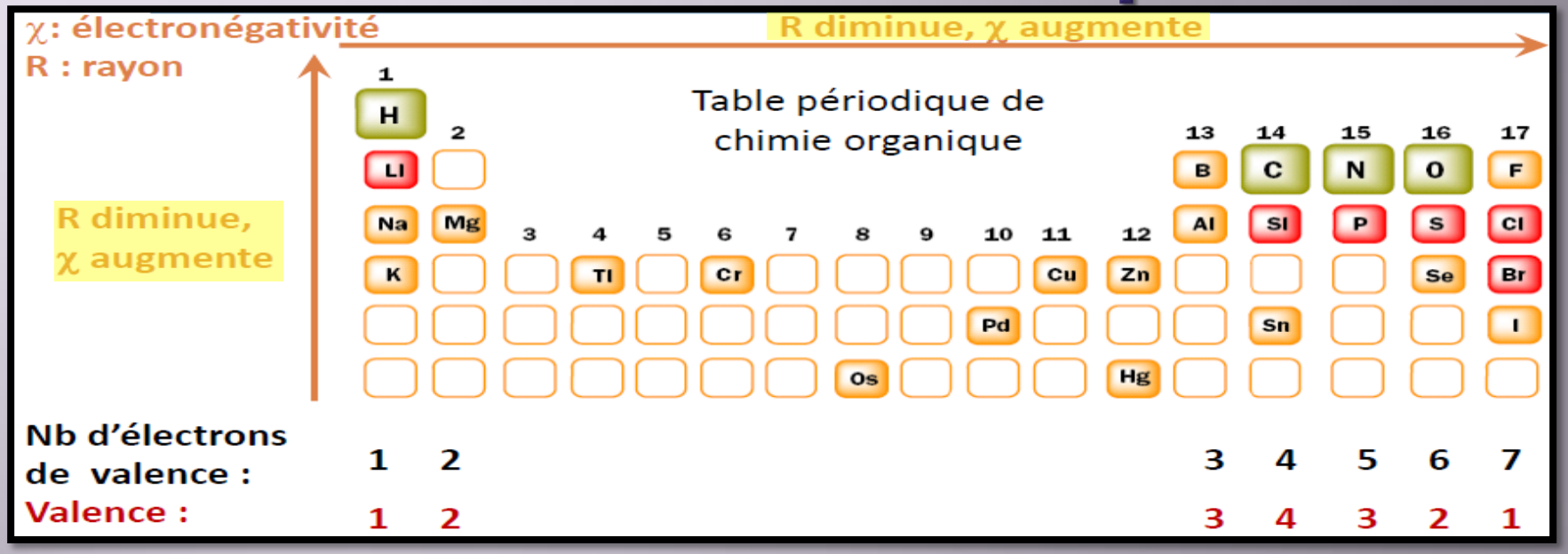
Oxygène [O]

8 électrons, 8 protons, 8 neutrons



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Tableau Périodique



Le <u>nombre quantique principal « n »</u> (le même sur une même ligne)

Le <u>nombre d'électrons de valence</u> (le même sur une même colonne)

La <u>valence de l'atome</u> (nombres de liaisons possibles que fera l'atome)

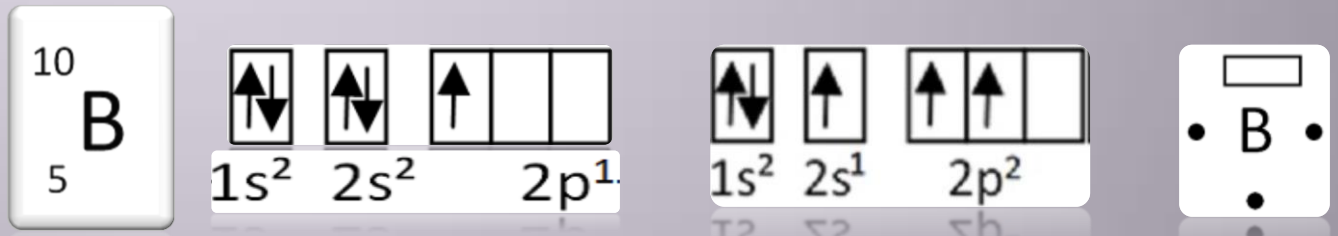
<u>Règle du duet et de l'octet</u> :

Un élément respecte la règle de l'octet (et du duet si Z=2) s'il possède 8 électrons sur sa couche de valence et des couches internes saturées.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Quelques exceptions à la règle de l'octet :

Le Bore (de même Al, Mg, Na …) entouré de moins de 8 e^- mais relativement stable.



Le Soufre et le Phosphore qui, en entrant en hypervalence, seront entourés de plus de 8 e^-.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Méthode VSEPR, Géométrie des Molécules

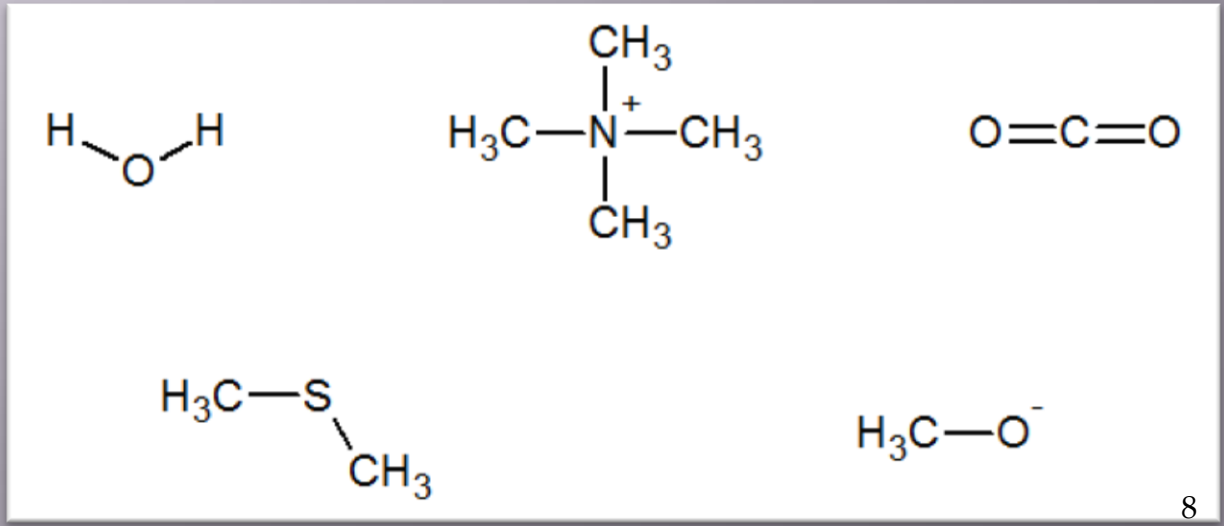
Méthode permettant de déterminer la disposition des atomes dans l'espace → **AXnEm**

A : atome central

Xn : nombre d'atomes liés à A (⚠ On comptera le nombre de directions et non le nombre de liaisons).

Em : nombre de DNL sur A

Donnez la géométrie VSEPR des molécules ci-contre :



Méthode VSEPR, Géométrie des Molécules

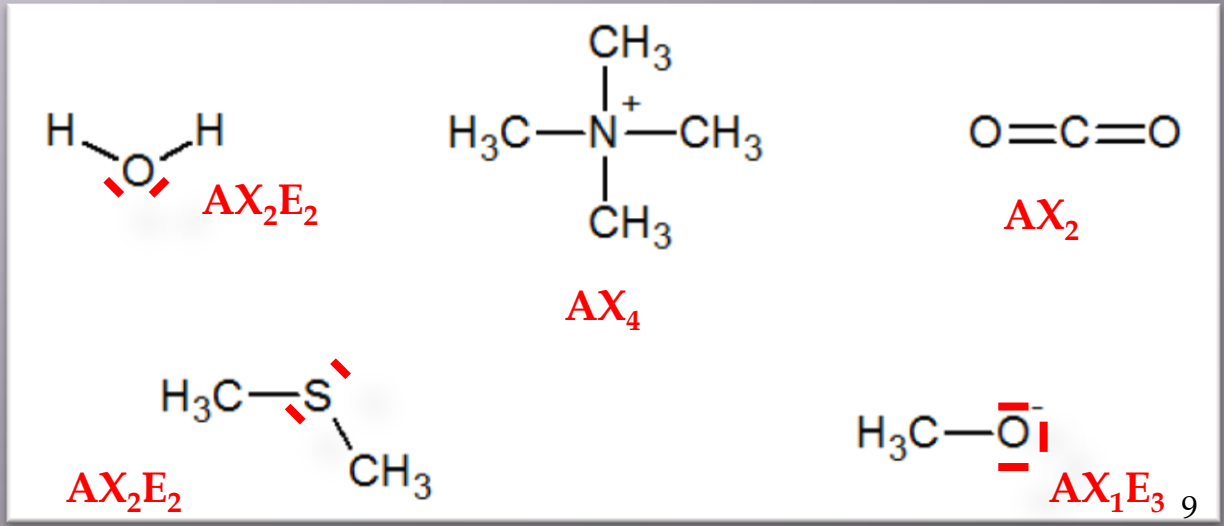
Méthode permettant de déterminer la disposition des atomes dans l'espace → **AXnEm**

A : atome central

Xn : nombre d'atomes liés à A (⚠ On comptera le nombre de directions et non le nombre de liaisons).

Em : nombre de DNL sur A

Donnez la géométrie VSEPR des molécules ci-contre :

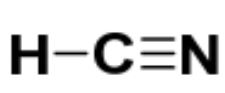


Méthode VSEPR, Géométrie des Molécules

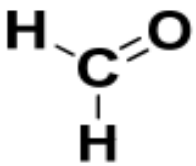
La figure de répulsion autour de l'atome central A dépend de la valeur n + m (donc des DNL) :

- **n + m = 2 : linéaire**
- **n + m = 3 : trigonal plan** *« voir Chimie G pour plus de détails »*
- **n + m = 4 : tétraédrique**

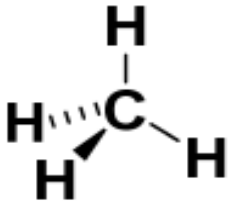
La géométrie n'indique que la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.



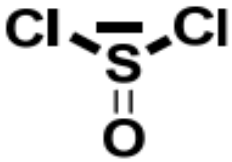
C : AX_2
m + n = 2 linéaire
Géométrie linéaire 180°



C : AX_3
m + n = 3 trigonal plan
Géométrie trigonale 120°



C : AX_4
m + n = 4 tétraédrique
Géométrie tétraédrique 109°



S : AX_3E
m + n = 4 tétraédrique
Géométrie pyramidale 109°

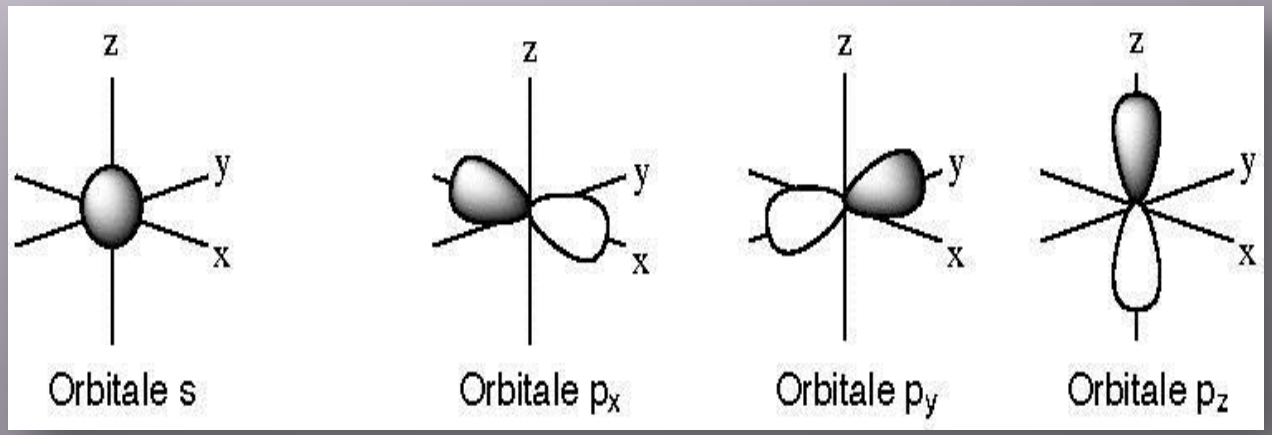
Orbitales atomiques et moléculaires

Les **orbitales atomiques (OA)** sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions indiquant la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est importante.

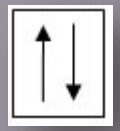
Elles peuvent être de différents types :

OA de type **s** (géométrie sphérique)

OA de type **p** (géométrie axiale)



Ces OA seront peuplées par 0, 1 ou 2 électrons.



« voir Chimie G pour plus de détails »

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Orbitales atomiques et moléculaires

Les **orbitales moléculaires (OM)** sont des <u>combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) entre deux atomes différents.</u>

Un **<u>recouvrement axial</u>** (suivant l'axe de la liaison) entre **deux OA s**, entre **deux OA p** ou entre **une OA s et une OA p** conduira à la formation de deux **OM** de type **σ**.

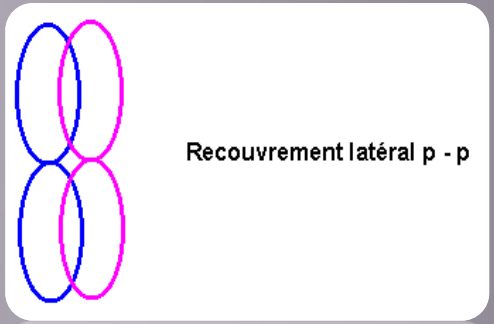
L'OM **la plus basse en énergie** sera dite **liante** → stabilise l'édifice.

La plus haute en énergie sera dite **anti-liante** → déstabilise l'édifice quand elle est peuplée.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

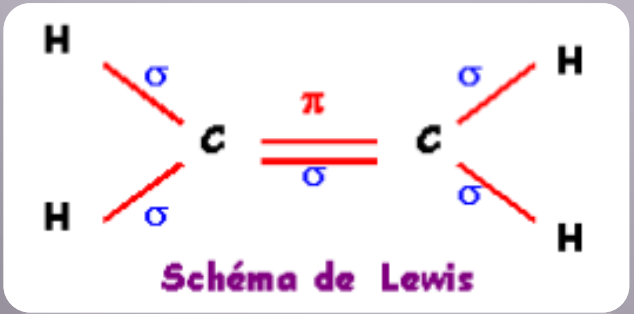
Orbitales atomiques et moléculaires

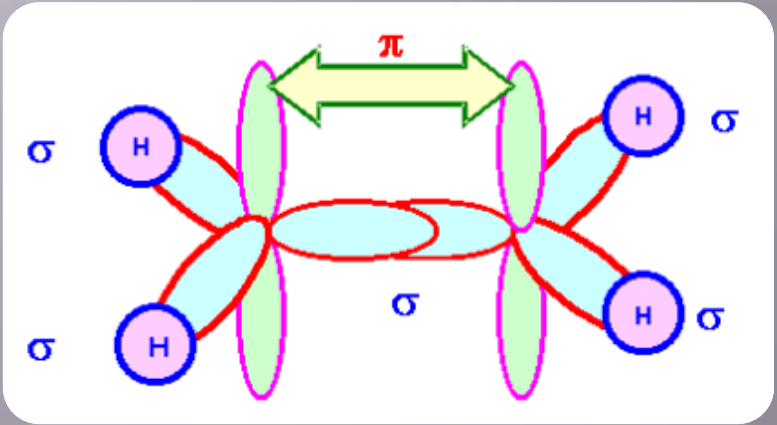
Un **recouvrement latéral** entre **deux OA p** (c.-à-d. perpendiculaire à l'axe de la liaison) conduira à deux **OM** de type **π**.



- La présence d'une liaison π empêche toute libre rotation autour de cette liaison, car elle entraîne une rigidité moléculaire.

Exemple : Ethylène C_2H_4





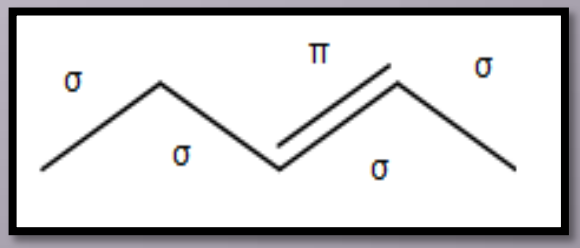
Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Orbitales atomiques et moléculaires

Les liaisons σ et π sont donc deux types de liaisons différentes, mais les liaisons de type σ sont plus fortes en énergie que les liaisons de type π, car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

E(σ) > E(π) mais E(liaison double) > E(liaison simple)

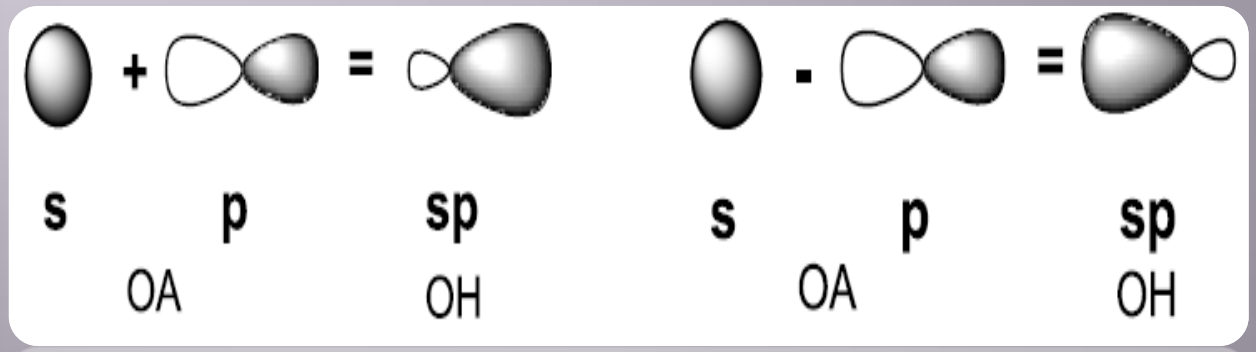
En effet, liaison double = association σ et π



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Hybridation

L'**hybridation** correspond à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) d'une couche électronique d'un même atome.
On parle alors d'**orbitales hybrides (OH)**.
On observera essentiellement une hybridation entre l'orbitale **2s** et une, deux ou les trois orbitales **2p** des atomes C, N et O;
ce qui conduira aux 3 types d'hybridation suivantes : **sp, sp^2 et sp^3.**



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Hybridation

L'hybridation permet d'expliquer la géométrie des molécules organiques et la nature des liaisons au sein de ces molécules.

Ainsi, la méthode VSEPR permet de déterminer l'état d'hybridation :

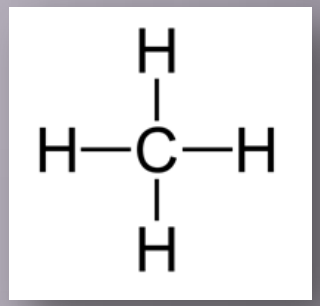
- Si **n + m = 2** → Hybridation **sp**
- Si **n + m = 3** → Hybridation **sp^2**
- Si **n + m = 4** → Hybridation **sp^3**

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Hybridation

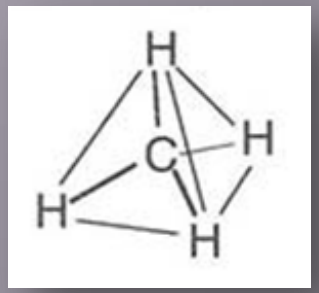
Exemple d'hybridation du carbone :

- **Hybridation sp^3 : Méthane CH_4**



AX_4

L'orbitale **s** et les trois orbitales **p** de la couche externe du carbone vont se recombiner pour former 4 orbitales hybrides **sp^3**.
Le carbone de la molécule de méthane forme 4 liaisons simples **σ** avec 4 atomes d'hydrogène par recouvrement axial des 4 orbitales sp3 du carbone avec les orbitales 1s de chaque hydrogène.

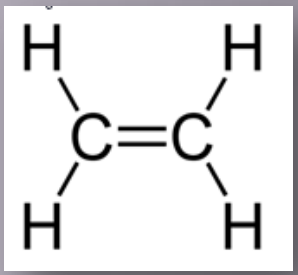


n + m = 4 + 0 = 4 → géométrie tétraédrique 109°

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Hybridation

- **Hybridation sp^2 : Ethylène C_2H_4**



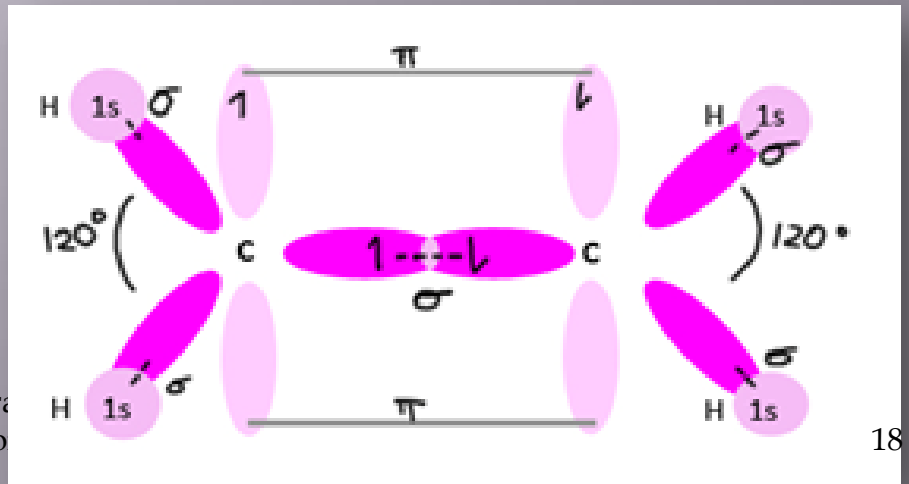
AX_3

Cet état permet la formation des doubles liaisons par recouvrement latéral des **orbitales p non hybridées,** appelées **orbitales p pures**.

Le recouvrement axial de deux orbitales **sp^2** d'un carbone avec les orbitales 1s des hydrogènes forme une simple liaison **σ** (de même entre les deux carbones) et le recouvrement latéral forme une double liaison **π**.

n + m = 3 + 0 = 3 →

géométrie trigonal plan 120°



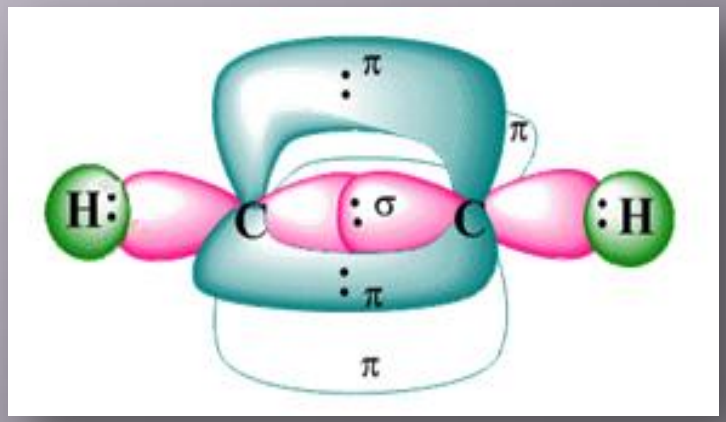
Hybridation

- **Hybridation sp : Ethyne (ou Acétylène) C_2H_2**

AX_2

C'est l'état d'hybridation qui permet la formation d'une triple liaison.
Une orbitale s et une orbitale p se combinent pour former 2 orbitales **sp** et permettre la création des liaisons **σ** (entre C—H et C—C ici).
Les 2 **orbitales p non hybridées** (**p pures**) complètent la triple liaison par recouvrement latéral, en formant 2 liaisons **π** .

n + m = 2 + 0 = 2 →
géométrie linéaire 180°

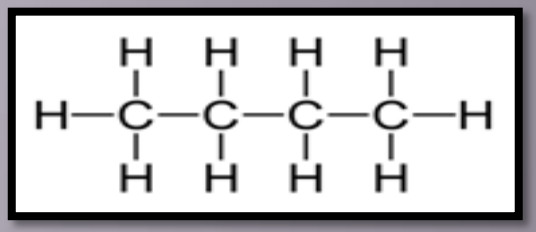


Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Représentations

Formule Brute : Expression des éléments constitutifs de la molécule. *Ex* : méthane CH_4, benzène C_6H_6 …

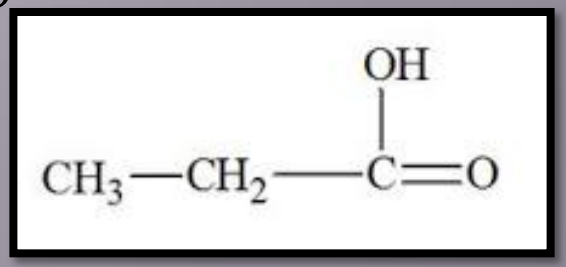
Formule Développée : on représente tous les électrons de valence, toutes les liaisons. *Ex* : butane



Formule semi-développée :

On ne représente plus les liaisons X-H; et les DNL ainsi que les cases vacantes ne sont pas obligatoires.

Ex :

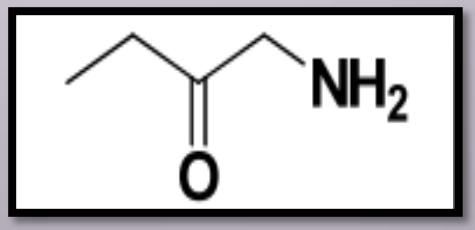


Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Représentations

Formule Topologique : La plus utilisée ! Seules les différentes fonctions sont représentées ainsi que les hydrogènes liés à ces fonctions. Les liaisons C—H sont absentes et les liaisons C—C sont matérialisées par des traits en zigzag.

Ex :



On peut maintenant expliquer la nomenclature IUPAC, indispensable en chimie !

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

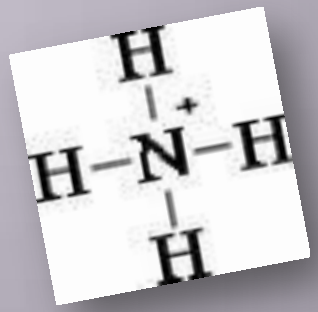
Représentations

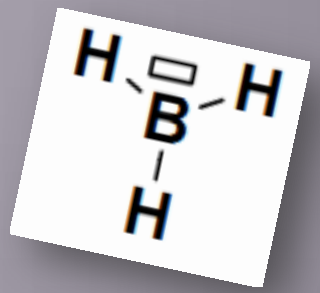
Modèle de LEWIS

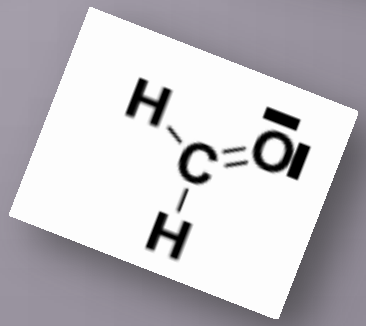
Ce modèle est utilisé pour construire la structure d'une molécule.

On spécifiera tout :

- ✓ Atomes
- ✓ Liaisons
- ✓ Charges formelles
- ✓ Doublets non liants
- ✓ Cases vacantes







Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Autres représentations

CRAM

Permet la représentation dans l'espace, et fait apparaître les liaisons en perspective.

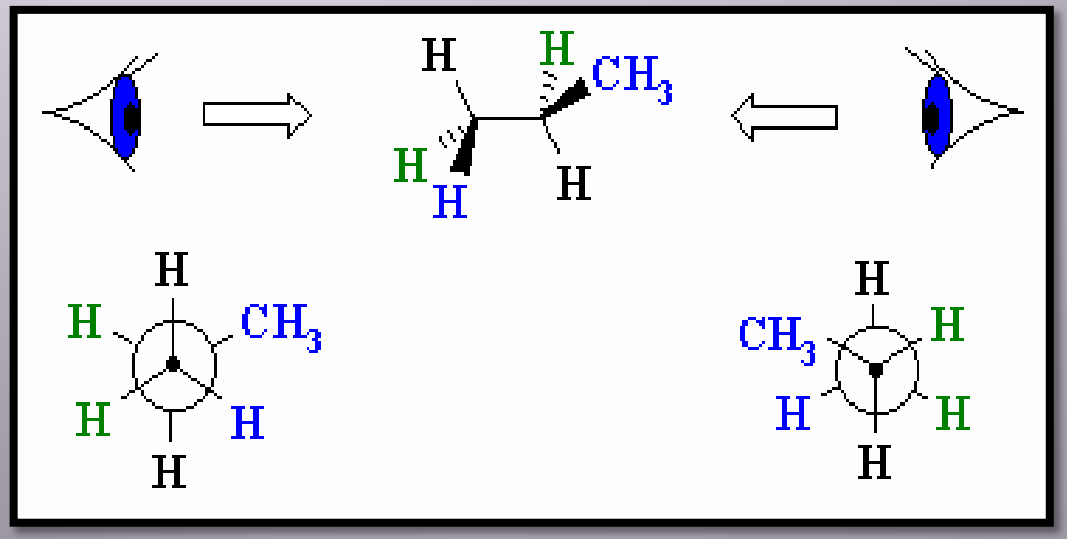
Les doubles liaisons, les cases vacantes et les DNL ne sont pas représentés.

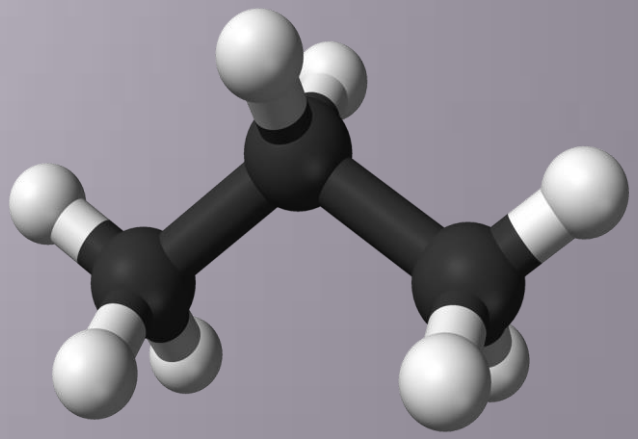
Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Autres représentations

Projection de NEWMAN

Projection dans un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison C—C





Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Autres représentations

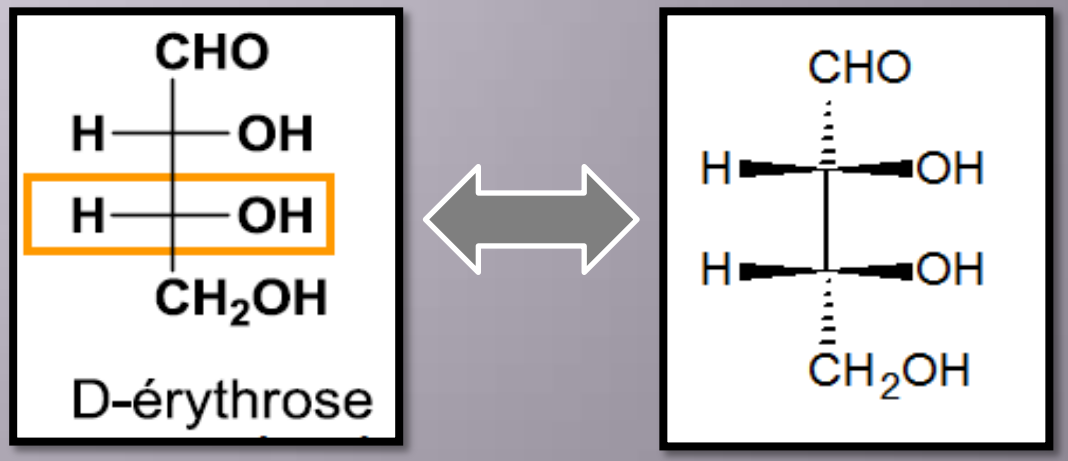
Projection de FISHER

Surtout utilisée pour les acides aminés et les sucres.

- Tout ce qui est horizontal est en avant.
- Tout ce qui est vertical est en arrière.

➢ Lorsque sur le dernier C*, le –OH ou –NH_2 est à droite : **D**

➢ Lorsque sur le dernier C*, le –OH ou –NH_2 est à gauche : **L**



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

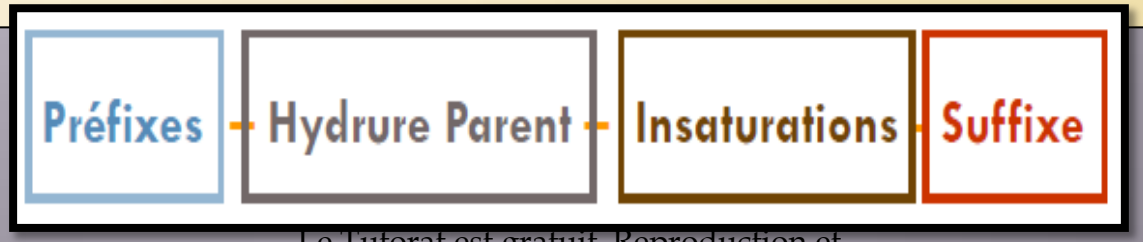
II. Nomenclature

- **Règles à appliquer pour nommer une molécule et les différentes fonctions à connaître !**

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Règles à appliquer

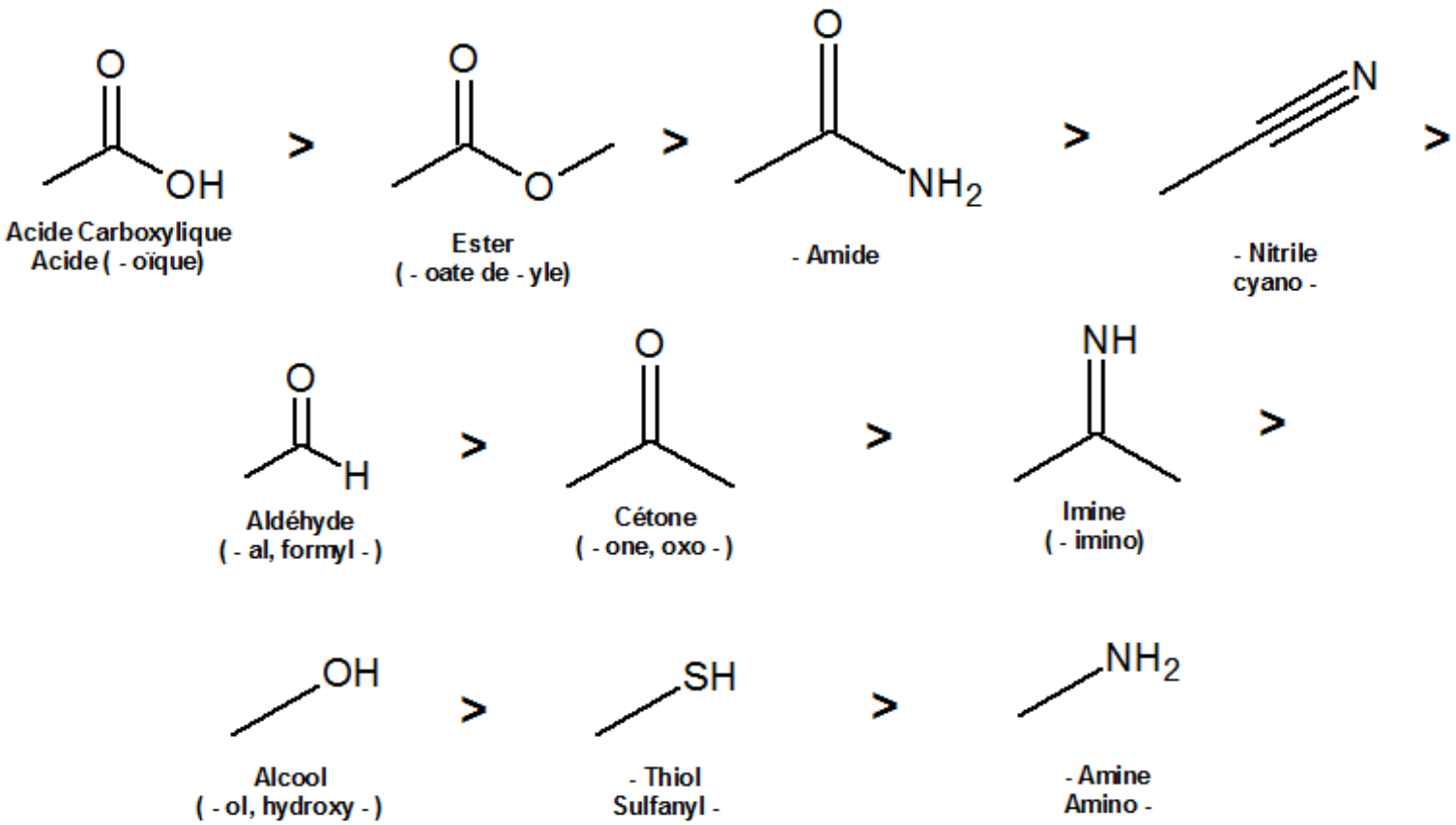
1. Identifier toutes les fonctions.
2. Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
3. Placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe.
4. Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
5. Placer les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe.
6. Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique.



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Fonctions à connaître !

CLASSEMENT PAR <u>PRIORITE DECROISSANTE !</u>



Les groupes halogéno- et nitro- sont toujours placés en préfixe.

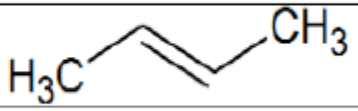
F, Cl, Br, I et NO_2

Les Hydrures Parents

Méthane (Méthyl-)	C	Nonane (Nonyl-)	C9
Ethane (Ethyl-)		Décane (Décyl-)	C10
Propane (Propyl-)		Cyclohexane (Cyclohexyl-)	
Butane (Butyl-)		Benzène (Phényl-)	
Pentane (Pentyl-)		Naphtalène (Naphtyl-)	
Hexane (Hexyl-)		Pyrrole	H N
Heptane (Heptyl-)	C7	Furane	O
Octane (Octyl-)	C8	Pyridine	N

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Les Hydrocarbures

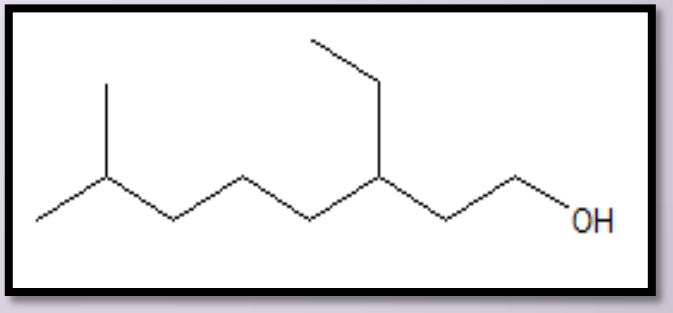
Alcane	Pas d'insaturations, 1 liaison simple σ	
Alcène	Insaturation, 1 liaison σ et 1 liaison π	
Alcyne	Insaturation, 1 liaison σ et 2 liaison π	

Dans le cas où un alcène/alcyne remplace un alcane :

- on remplace « an » par « én » ou « yn »
- on le positionne entre le nom de la chaîne principale et la fonction principale
- **la double ou triple liaison doit <u>toujours</u> être sur la chaîne carbonée principale !**

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Application



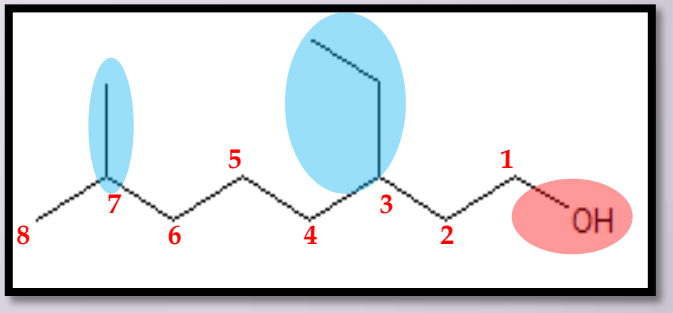
- Fonctions :
- Fonction principale :
- Chaîne carbonée :
- Insaturations :
- Substituants :

Nom :

1. Identifier toutes les fonctions.
2. Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
3. Placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe.
4. Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
5. Placer les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe.
6. Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Application



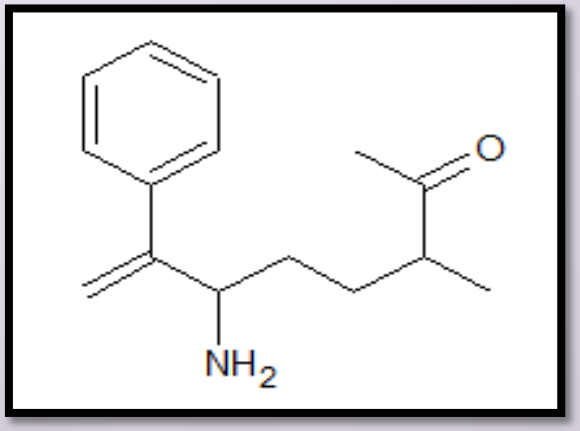
- Fonctions : Alcool
- Fonction principale : Alcool → **- ol**
- Chaîne carbonée : 8 carbones → **octane**
- Insaturations : Absence donc « **an** »
- Substituants: **éthyl** (en 3) et **méthyl** (en 7)

Nom : **3-éthyl-7-méthyl-octanol**

1. Identifier toutes les fonctions.
2. Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
3. Placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe.
4. Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
5. Placer les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe.
6. Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Application



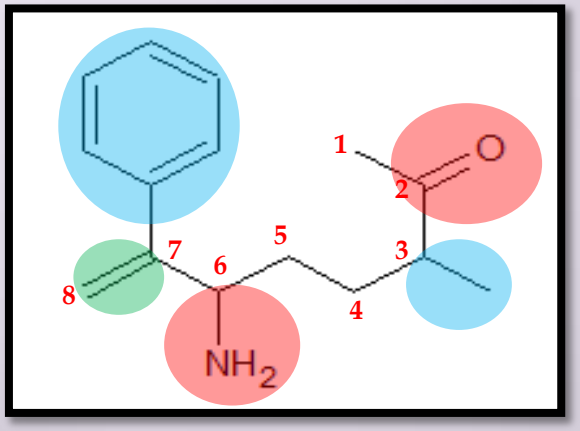
- Fonctions :
- Fonction principale :
- Chaîne carbonée :
- Insaturations :
- Substituants :

Nom :

1. Identifier toutes les fonctions.
2. Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
3. Placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe.
4. Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
5. Placer les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe.
6. Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Application



- Fonctions : Cétone et Amine
- Fonction principale : Cétone → **- one**
- Chaîne carbonée : 8 carbones → **octane**
- Insaturations : oui (en 7) donc « **én** »
- Substituants : **méthyl** (en 3), **amino –** (en 6) et **phényl** (en 7)

1. Identifier toutes les fonctions.
2. Trouver la fonction principale en comparant les ordres de priorité (voir tableau).
3. Placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe.
4. Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit.
5. Placer les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe.
6. Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique.

Nom : **6-amino-3-méthyl-7-phényloct-7-én-2-one**

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

III. Effets électroniques

- Définitions importantes
- Effet Inductif (I)
- Effet Mésomère (M)

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Définitions importantes

Nucléophile : composé chimique attiré par les espèces chargées ⊕ (« *qui aime les noyaux* », qui aime le ⊕). Un site nucléophile possède donc une charge ⊖ ou un doublet d'e^- non liant.

Les atomes volumineux sont donc plus nucléophiles.

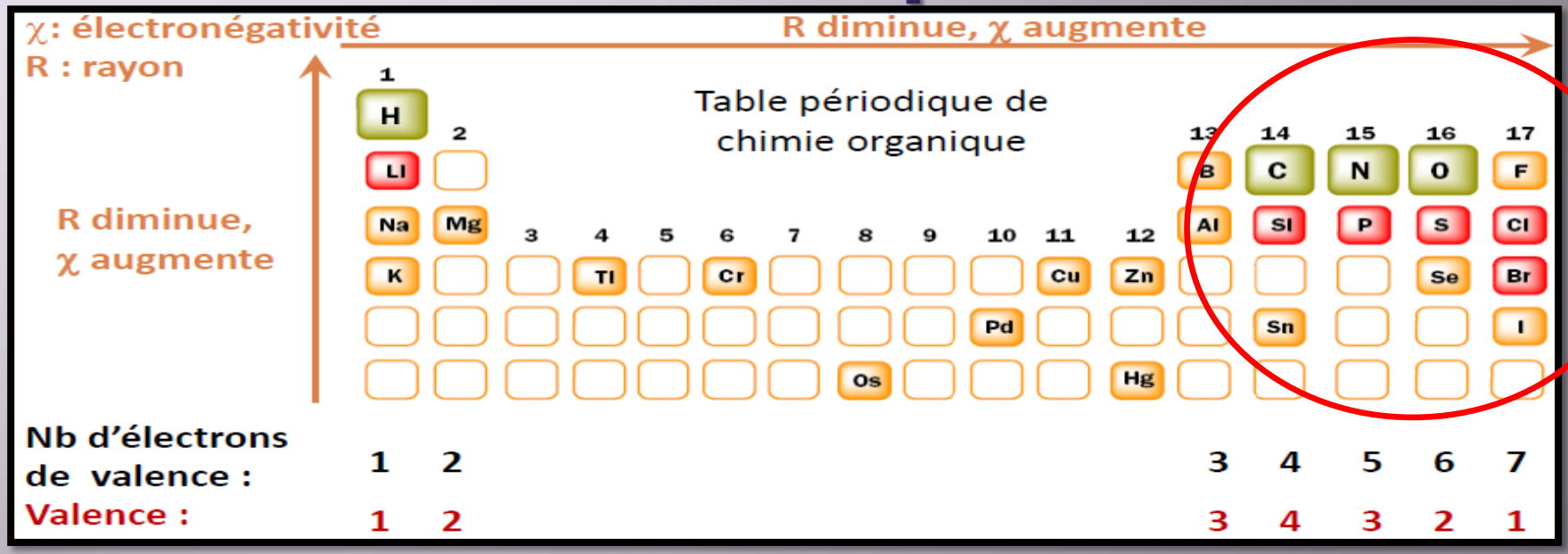
La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche du TPE.

⚠ La nucléophilie est très sensible à l'encombrement stérique, plus il y a de gène, moins la molécule sera nucléophile.

Ex : Classez par ordre croissant de nucléophilie les espèces suivantes :

1. H_2O	2. NH_3	3. OH^-
4. PH_3	5. SH^-	6. I^-

Définitions importantes



Ex : Classez par ordre croissant de nucléophilie les espèces suivantes :

1. H_2O 2. NH_3 3. OH^-

4. PH_3 5. SH^- 6. I^-

1 < 2 < 4 < 3 < 5 < 6

Selon le tableau périodique :
O < S
O < N < P

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Définitions importantes

Electrophile : composé chimique attiré par les espèces chargées ⊖(« *qui aime les* e^- », qui aime le⊖). Un site électrophile possède donc une charge ⊕ ou une case vacante.

≠

Electronégativité : Grandeur qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons d'une liaison chimique.

Elle augmente vers le haut et la droite du tableau périodique !

Fluor → le plus électronégatif !

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Effet Inductif (I)

C'est la propagation d'une polarisation électronique au fil des liaisons **σ** due à la différence d'électronégativité des différents éléments reliés entre eux.

- Inductifs donneurs **(I+)** : qui ont un excès d'électrons :

  ⇒ **$-O^-$, les alkyles (CH_3, CH_2, ...)**

- Inductifs attracteurs **(I-)** : qui attirent vers eux les électrons :

  ⇒ **-O-, -N-, -S-, $-N^+-$, $-NO_2$, -Cl (les halogènes en général)**

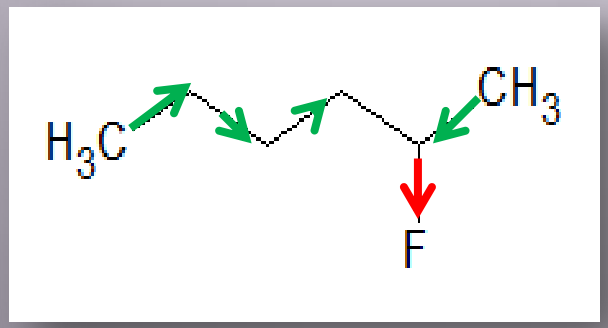
Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

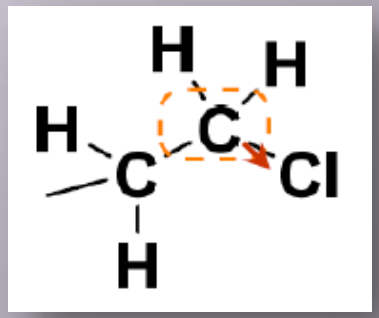
Effet Inductif (I)

Caractéristiques :

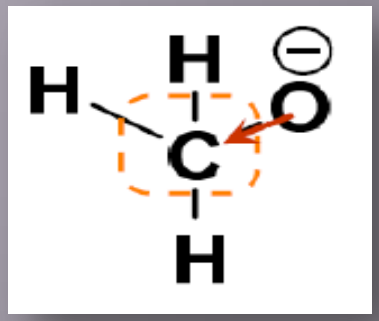
- Se transmet le long des liaisons σ
- Faible propagation (s'atténue au bout de 3 liaisons σ max)
- D'autant plus marqué en présence d'une charge formelle

Exemple :





Effet –I de Cl (Br, O, N, S...) sur C

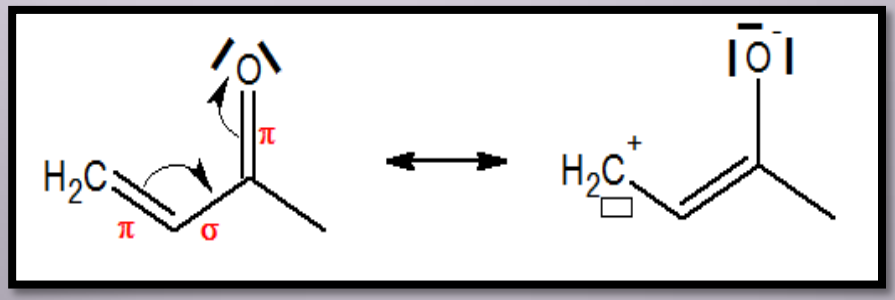


Effet +I de O^- sur C

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

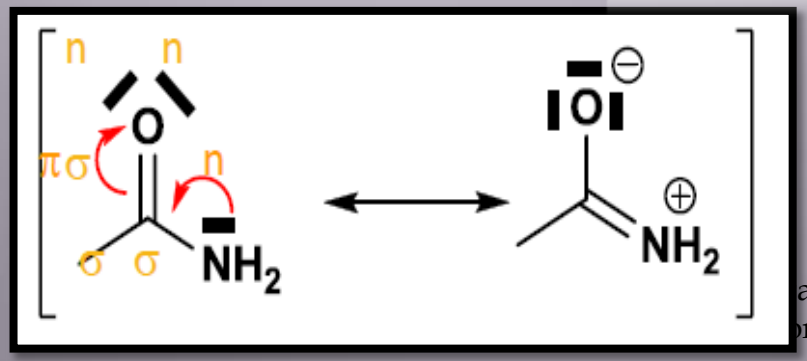
Effet Mésomère (M)

C'est l'effet de polarisation des liaisons **π** par des atomes ou groupe d'atomes. Cette polarisation du système π correspond à une <u>délocalisation des électrons</u> dans les orbitales π dans le cas de systèmes alternés :



π - σ - π

Charge formelle = Nb e valence atome seul – Nb d'e valence atome lié

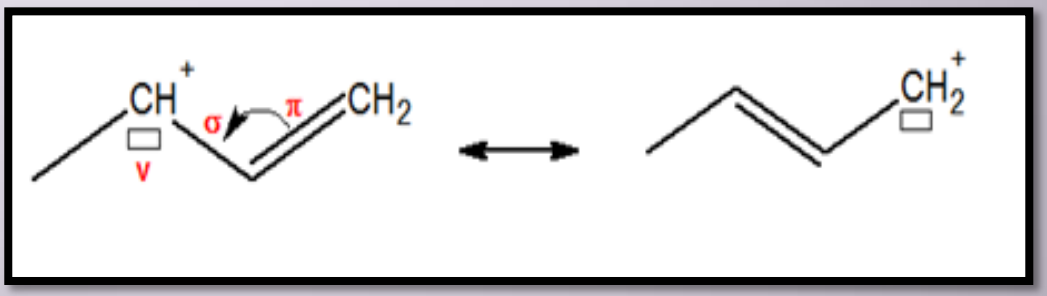


n - σ - π

n = doublet non liant

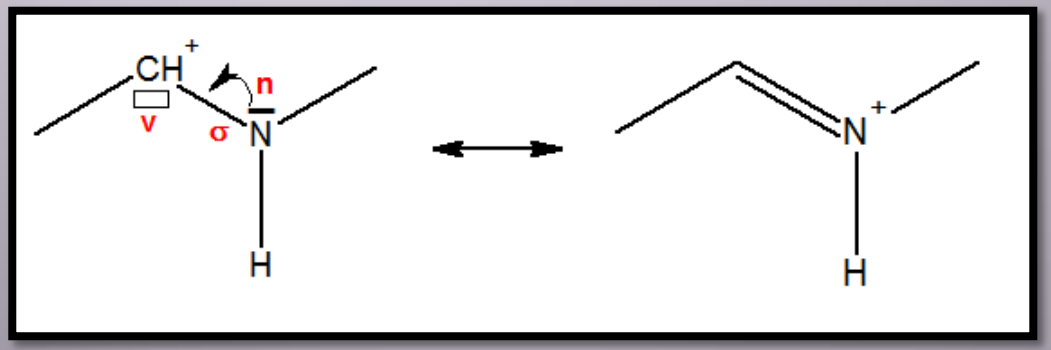
atuit. Reproduction et
ont interdites.

Effet Mésomère (M)



v - σ - π

v = case vacante



n - σ - v

Formes mésomères limites / Structures limites de résonance

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

Effet Mésomère (M)

Donc la **mésomérie** c'est la **délocalisation d'électrons** entre les atomes d'une même molécule !
L'effet mésomère est induit par la mésomérie.

- Mésomères donneurs **(M+)** : ceux qui ont des doublets libres enrichissement de la double liaison en électrons.

→ **-O-, -N-, -Cl, -S-**

- Mésomères attracteurs **(M-)** : appauvrissement de la double liaison en électrons.

→ **$-CO-$, $-CO_2H$, $-COO^-$, $-CN$, $-NO_2$**

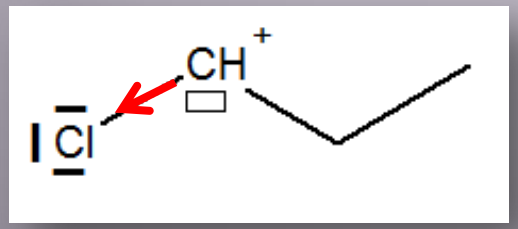
Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

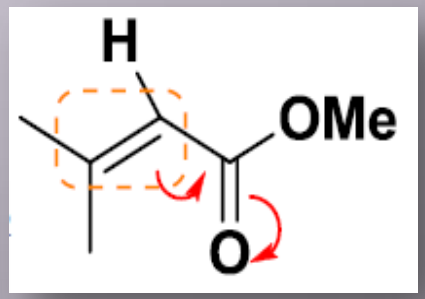
Effet Mésomère (M)

Caractéristiques :

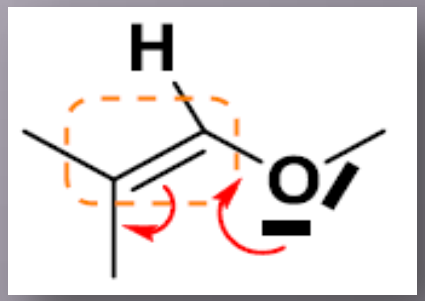
- La forme la plus représentative sera celle sans les charges formelles.
- Plus forts en intensité que les inducteurs (**sauf pour les dérivés halogénés !!!**)
- L'effet mésomère, lui, n'est pas atténué.

Exemple :





M-



M+

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

QCM d'entraînement !

A propos du tableau périodiques des éléments :

A) Le rayon atomique augmente en bas et à gauche.

B) Le nombre d'électrons de valence varie sur une même ligne.

C) L'oxygène peut former 4 liaisons covalentes.

D) Tous les éléments respectent la règle de l'octet.

E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

QCM d'entraînement !

A propos du tableau périodiques des éléments :

A) Le rayon atomique augmente en bas et à gauche.
B) Le nombre d'électrons de valence varie sur une même ligne.
C) L'oxygène peut former 4 liaisons covalentes.
D) Tous les éléments respectent la règle de l'octet.
E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.

Réponses : **AB**

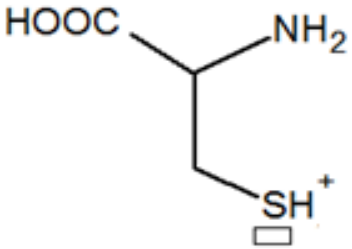
A) Vrai.
B) Vrai : et c'est le même sur une même colonne.
C) Faux : seulement 2 et il possède 2 DNL.
D) Faux : l'hydrogène et l'hélium respecte la règle du duet.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

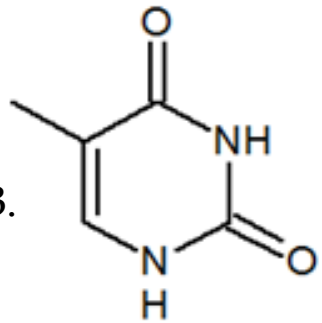
QCM d'entraînement !

Concernant les molécules ci-dessous, indiquez la ou les structure(s) correcte(s)

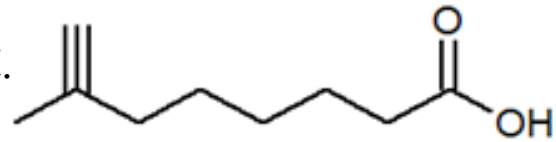
A.



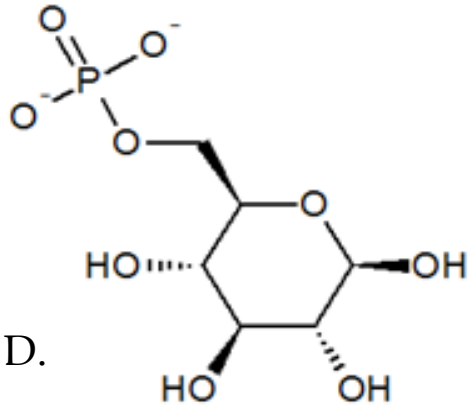
B.



C.



D.

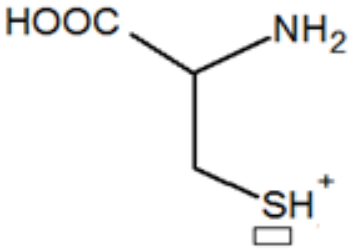


E. A, B, C et D sont fausses

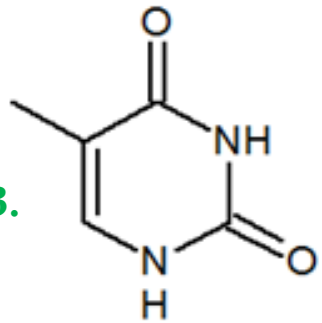
QCM d'entraînement !

Concernant les molécules ci-dessous, indiquez la ou les structure(s) correcte(s)

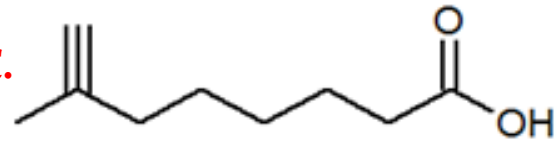
A.



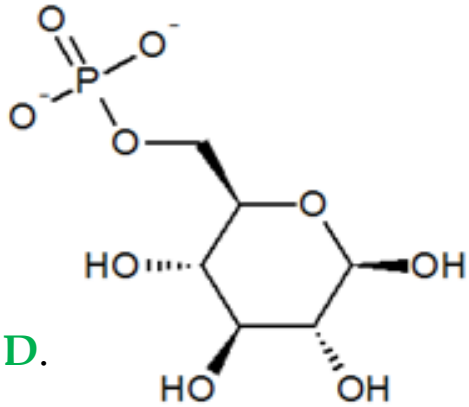
B.



C.



D.



E. A, B, C et D sont fausses

QCM d'entraînement !

A) Faux : la perte d'un seul électron sur le soufre ne permet pas de former une case vacante.

B) Vrai : toutes les valences sont bien respectées.

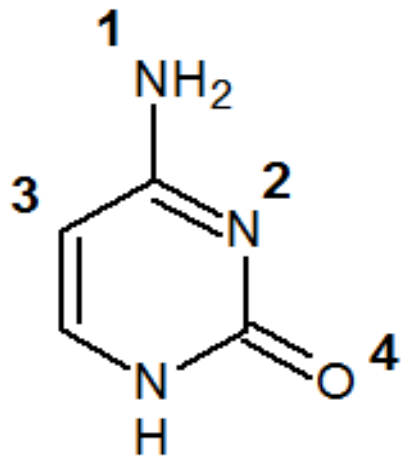
C) Faux : un carbone brise la règle de l'octet (5 liaisons !)

D) Vrai : Le phosphore est bien en valence secondaire, donc capable d'effectuer 5 liaisons.

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

QCM d'entraînement !

Donner l'état d'hybridation et la localisation ou non des éventuels électrons non liants des atomes 1 à 4 de la molécule ci-dessous :

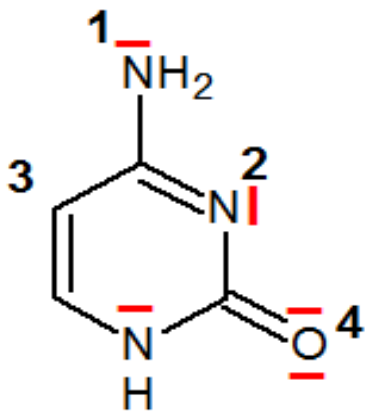


	1	2	3	4
A)	sp^2 déloc	sp^2 loc	sp^2	sp^2 déloc
B)	sp^2 loc	sp^3 déloc	sp^2	sp^2 loc
C)	sp^2 déloc	sp^2 loc	sp^2	sp^2 loc
D)	sp^2 loc	sp^2 déloc	sp^3	sp loc
E)	sp^2 déloc	sp^2 déloc	sp^3	sp^2 loc

QCM d'entraînement !

Donner l'état d'hybridation et la localisation ou non des éventuels électrons non liants des atomes 1 à 4 de la molécule ci-dessous :

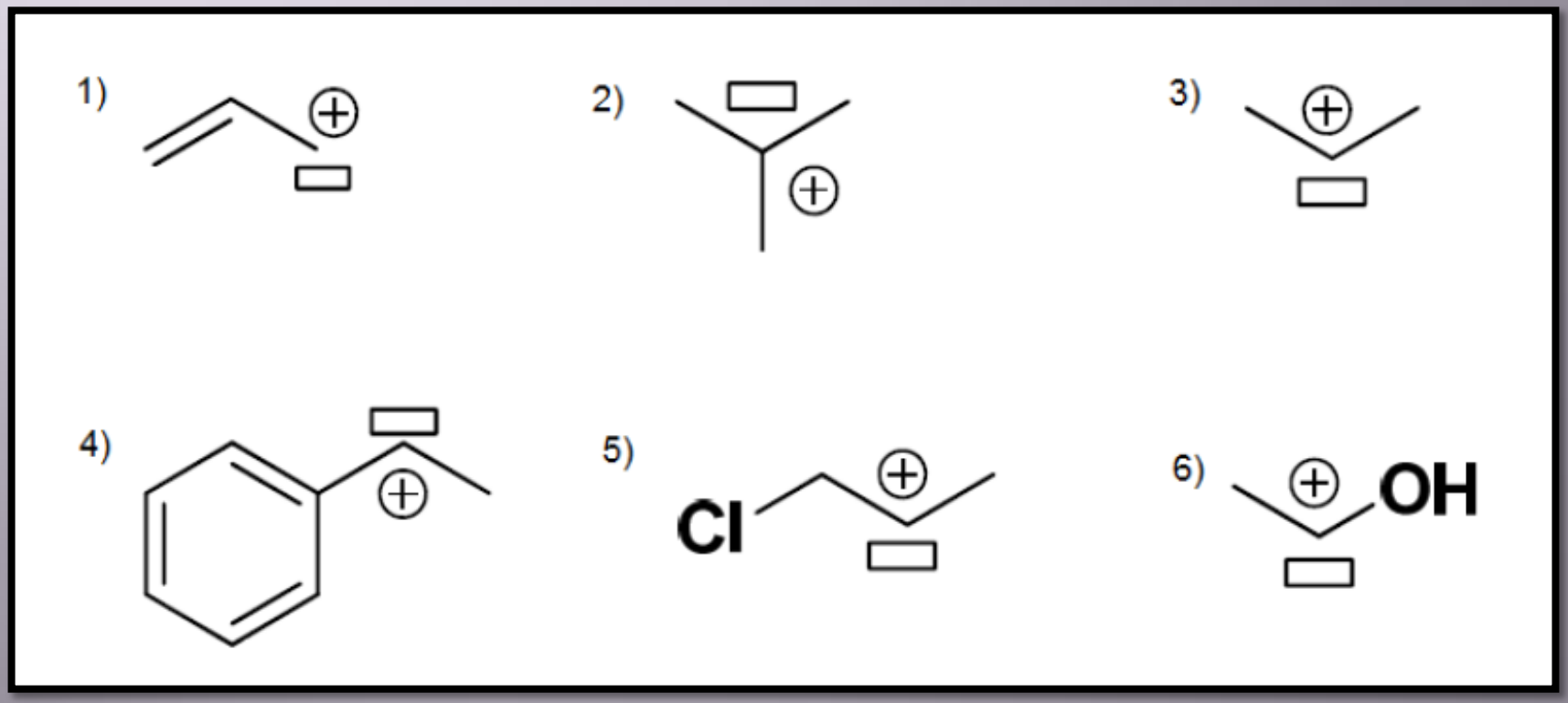
1 : AX_3E
2 : AX_2E
3 : AX_3
4 : AXE_2



	1	2	3	4
A)	sp^2 déloc	sp^2 loc	sp^2	sp^2 déloc
B)	sp^2 loc	sp^3 déloc	sp^2	sp^2 loc
C)	**sp^2 déloc**	**sp^2 loc**	**sp^2**	**sp^2 loc**
D)	sp^2 loc	sp^2 déloc	sp^3	sp loc
E)	sp^2 déloc	sp^2 déloc	sp^3	sp^2 loc

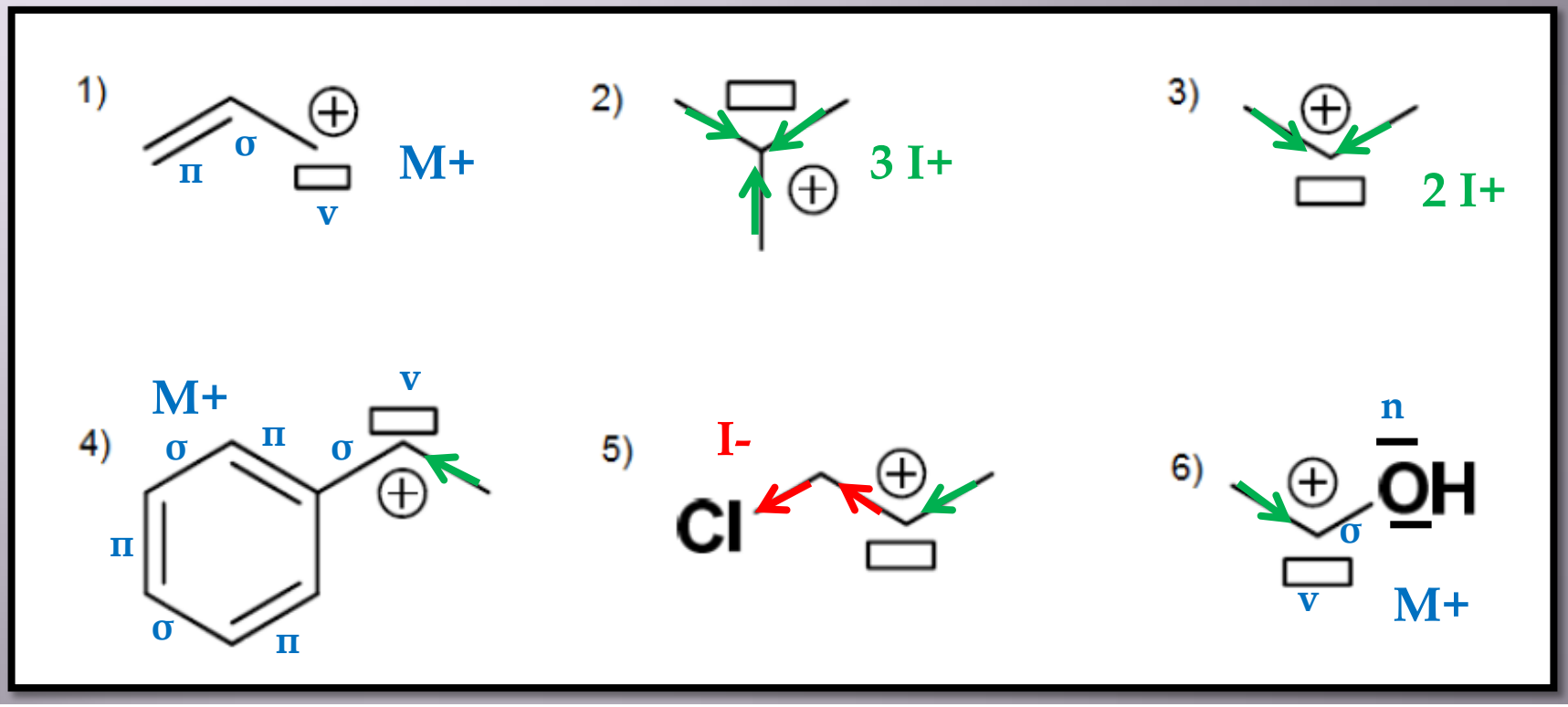
QCM d'entraînement !

Classer les carbocations suivants par ordre décroissant de stabilité (du plus stable au moins stable) :



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

QCM d'entraînement !



A SAVOIR : Les C+ sont stabilisés par des effets donneurs

6 > 4 > 1 > 2 > 3 > 5

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

FIN

Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.