

# Programme de colle S14 du 12/01 au 16/01

## Chapitre 5 : Cinétique - Vitesse de réaction

### I. Description de l'évolution d'un système chimique

- 1) Vitesses de formation et de disparition
- 2) Vitesse de réaction

### II. Loi de vitesse

### III. Etude de quelques réactions d'ordre simple

- 1) Réaction d'ordre 1
- 2) Réaction d'ordre 0
- 3) Réaction d'ordre 2

### IV. Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

- 1) Cas d'une loi de vitesse à une espèce
- 2) Détermination de l'ordre – Cas d'une loi de vitesse à plusieurs

espèces différentes

### V. Influence de paramètres physico-chimiques

- 1) Concentration d'un réactif
- 2) Température / loi d'Arrhénius

## Chapitre 6 : Descriptions des mécanismes réactionnels (cours seulement)

### I. Acte élémentaire

- 1) Définition et caractéristiques
  - a) Définition
  - b) Molécularité d'un acte élémentaire.
- 2) Aspect énergétique
  - a) Surface d'énergie potentielle.
  - b) Profil énergétique de la réaction

### II. Notion de mécanisme réactionnel

- 1) Définition.
- 2) Les intermédiaires réactionnels.

## Chapitre 7 : Substitution nucléophile et $\beta$ -élimination (cours seulement)

### I. Les dérivés halogénés

- 1) La liaison C–X
- 2) Électrophilie et nucléophilie

### II. La substitution nucléophile

- 1) Généralités
- 2) Mécanisme limite bimoléculaire ( $S_N2$ )
- 3) Mécanisme limite monomoléculaire ( $S_N1$ )

## Exercices types

- Méthodes intégrales (ordre 0,1,2)
- Méthodes différentielles
- Simplification d'une loi de vitesse à plusieurs espèces
- Capacité numérique : Linéarisation d'une loi en vue d'une vérification par régression linéaire (dans le cas de l'utilisation de python, le [code suivant](#) pourra être fourni)

## Questions de cours

- Sur un exemple, écriture du mécanisme d'un acte élémentaire (flèches courbes) dans le cas d'une création de liaison, rupture de liaison, ou les deux en simultané
- Profil énergétique d'un acte élémentaire. Présenter les axes, l'état de transition
- Intermédiaire réactionnel : définition et mise en évidence sur un profil énergétique
- Électrophiles et nucléophiles : définitions. Site électrophile d'un dérivé halogéné.
- Mécanisme d'une  $S_N2$

## Programme associé :

### Chapitre 5 : Cinétique chimique – Vitesse de réaction

Notions et contenus	Capacités exigibles
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction	Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. <b>Capacité numérique</b> : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.	<b>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</b> Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures. Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.
Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempé.	

### Chapitre 6 : Réactivité en chimie organique

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels</b> Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile. Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, molécularité, complexe activé, intermédiaire réactionnel. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques. Formalisme des flèches courbes.	Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique. Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé. Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs. Donner la loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire. Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités. Utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.

### Chapitre 7 : Substitution nucléophile et $\beta$ -élimination

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcane</b> Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites $S_N2$ et $S_N1$ ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.	Justifier le choix d'un mécanisme limite $S_N2$ ou $S_N1$ par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction. Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile. Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité. Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une $S_N1$ .
$\beta$ -élimination ; mécanisme limite $E2$ ; propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.	Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une $\beta$ -élimination sur un halogénoalcane acyclique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.