

Equilibres acido-basiques

Constante d'acidité.

Diagramme accepteur-donneur (DAD, gradué en pK_A). Diagramme de prédominance (DP).

Exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.

Capacités exigibles :

Reconnaître une réaction acide-base à partir de son liquation.

Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.

Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.

Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.

Méthode de la Réaction Prépondérante (RP) :

Existence d'un unique état final, indépendance vis à vis du chemin suivi (les concentrations et quantités de matière sont des variables d'état).

RPQ, EC, notion de constante d'équilibre « seuil » entre les deux types, états initial, équivalent (ou intermédiaire) fictif, final.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.

Déterminer la concentration apportée d'une espèce à partir d'un état final (partiellement) connu.

Le cadre strict du programme : « En distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique » pourra être dépassé dans le cadre d'exercices plus difficiles.

TP n°8 : Dosages directs, indirects et en retour.

Méthode de Mohr, de Charpentier-Volhard, détermination de la formule du sel de Mohr hydraté, dosage de l'acide sulfurique par oxydo-réduction (dosage indirect), dosage d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux.

Titrages acido-basiques

Exercices simples en S19 (exemple : titrage d'un monoacide ou d'une monobase, titrages successifs d'un mélange d'acides / de bases), plus difficiles en S20 (titrages de polyacides / polybases, titrages simultanés)

TP n°9 : Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un mélange de deux acides faibles (acide éthanoïque et ammonium).

Modification de groupe caractéristique ; composés à liaison carbone-halogène

S19 : cours et applications directes ; S20 : cours et exercices

Structure des halogénoalcanes (longueur de liaison, polarité, énergie de liaison, polarisabilité). Conséquences sur la réactivité.

Substitution nucléophile aliphatique : mécanisme limite S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.

Capacités exigibles :

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 .

Et tous les chapitres précédents en chimie organique :

Représentation de Lewis des atomes et des ions

Géométrie des molécules et des ions polyatomiques. Applications

Interactions de faible énergie - Forces intermoléculaires

Formule des composés organiques

Stéréochimie des molécules organiques

Organomagnésiens mixtes. Mécanisme d' A_N .

Exemples de questions de cours :

- Acides et bases au sens de Brönsted
 - Forces des acides et des bases : constantes d'acidité et de basicité.
 - Classement des couples acide-base : acides forts, bases fortes, acides faibles, bases faibles.
 - Diagrammes de prédominance.
 - Diagrammes de distribution.
 - Diagrammes accepteur-donneur. Préviation de la réaction la plus favorisée.

 - Préparation des organomagnésiens mixtes. Conditions expérimentales.
 - Nucléophile des réactifs de Grignard. Réactivité comparée des organométalliques.
 - Réactions de substitution (acides/bases ; réaction sur les dérivés halogénés)
 - Méthodes de dosage des organomagnésiens (direct, en retour)
 - Préparation des organomagnésiens acétyléniques
 - Réaction d'addition sur le groupe carbonyle
 - Réaction d'addition sur le dioxyde de carbone. Chimiosélectivité

 - Mécanisme S_N2 , inversion de Walden, profil énergétique, stéréosélectivité, stéréospécificité
 - Mécanisme S_N1 , profil d'énergie potentielle, absence de stéréosélectivité.
 - Influence de la nature du substrat sur S_N2
 - Influence de la nature du substrat sur S_N1 , utilisation du postulat de Hammond.
 - Intérêt de l'utilisation d'un solvant polaire protique / aprotique pour une S_N1 / une S_N2
-