

Modélisation microscopique d'une transformation chimique

Notion d'acte élémentaire, molécularité. Loi de Van't Hoff.

Profil réactionnel : Energie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction. Notion de complexe activé et d'intermédiaire réactionnel. Distinction.

Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.

Modélisation d'une transformation par un mécanisme constitué par plusieurs actes élémentaires successifs ; étape cinétiquement déterminante (et AECD), approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS), équilibre rapidement établi (et AER), loi de vitesse associée. Applications

Réactions complexes. Détermination de la loi cinétique à partir du mécanisme.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.

Catalyse : catalyse d'une transformation, intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel, sélectivité. Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat. Application : modèle de Michaelis-Menten.

Capacités exigibles :

Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.

Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

Reconnaître les paramètres qui favorisent la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.

Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique.

Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.

Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.

Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

Réactions de dissolution ou de précipitation

S21 : cours et exercices d'application directes ; S22 : cours et exercices

Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; solubilité et condition de précipitation ; domaine d'existence ; facteurs influençant la solubilité. Titrages.

Déterminations de l'EF à partir d'un EI connu et inversement.

Modification de groupe caractéristique ; composés à liaison carbone-halogène

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.

β -élimination $E2$: mécanisme, propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité et stéréospécificité.

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 .

Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β -élimination sur un halogénoalcane acyclique.

Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

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 .

TP10 : synthèse du 2-méthylhexan-2-ol par synthèse magnésienne (addition du bromure de butylmagnésium sur la propanone).

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.

Réaction la plus favorisée entre les espèces introduites en solution (définie comme la réaction de plus grande constante d'équilibre).

Solutions tampons.

Capacités exigibles :

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

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°7 : Détermination du coefficient de partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane. Incertitudes de type A.

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

Titration d'un monoacide ou d'une monobase, titrages successifs d'un mélange d'acides / de bases, 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).

Révisions :

TP n°2 : Détermination de constantes d'équilibres par conductimétrie

Loi de Kohlrausch (à bien connaître). Unités et conversions.

Conductivité de différents électrolytes. Détermination de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque et du produit de solubilité du sulfate de plomb.

Programme du DS n°5 (Samedi 4 avril 2026)

Modélisation microscopique d'une transformation chimique

Chimie organique (jusqu'aux composés à liaison carbone-halogène)

Solutions aqueuses (jusqu'aux réactions de dissolution / précipitation)
